



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit

Timo Karjunen

21.5.2002

Raportti 6/2002

VETYHYÖKKÄYS JA KATTILAVESINORMIT

SISÄLLYS

<u>1 JOHDANTO</u>	1
<u>2 LÄMPÖKUORMAN VAIKUTUS VETYHYÖKKÄYKSEEN</u>	2
<u>2.1 SOODAKATTILOIDEN LÄMPÖKUORMAT</u>	2
<u>2.2 KATTILAPUTKIEN LÄMPÖTILA</u>	9
<u>2.3 PUTKIEN LÄMPÖTILAN VAIKUTUS VETYHYÖKKÄYKSEEN</u>	14
<u>3 KATTILAN LIKAANTUMISEN VAIKUTUS VETYHYÖKKÄYKSEEN</u>	17
<u>3.1 VEDEN VÄKEVÖITYMINEN OKSIDIKERROKSESSA</u>	17
<u>3.2 KATTILAN LIKAANTUMISTA KOSKEVAT SUOSITUKSET</u>	17
<u>3.3 OKSIDIKERROKSEN PAKSUUDEN ARVIOINTI</u>	18
<u>3.4 HITSISAUMOJEN VAIKUTUS KERROSTUMIEN SYNTYYN</u>	21
<u>4 VESINORMIT</u>	23
<u>4.1 SOODAKATTILOIDEN VESIKEMIA</u>	23
<u>4.2 YHDYSVALLAT</u>	25
<u>4.3 ISO-BRITANNIA</u>	29
<u>4.4 SAKSA</u>	30
<u>4.5 SUOMI</u>	30
<u>4.6 CEN</u>	31
<u>4.7 SUOSITUSTEN VERTAILUA</u>	33
<u>5 YHTEENVETO</u>	37
<u>LÄHTEET</u>	40
<u>LIITE 1. LÄMMÖNSIIRTO SULAKOURUISSA</u>	43

1 JOHDANTO

Viime vuosien aikana on soodakattiloissa tapahtunut kaksi vakavaa vuotoa, joiden aiheuttajana on ollut tulipesäputkien sisäpuolinen korroosio. Nämä tapahtuivat Toftessa Norjassa 30.9.2000 ja Kotkassa 6.4.2001. Molemmat vuodot suuntautuivat tulipesään aiheuttaen tulipesäräjähdyksen. Kummassakaan tapauksessa vuodosta tai räjähdyksestä ei seurannut henkilövahinkoja, mutta materiaalivahingoista ja tuotannon menetyksestä aiheutuneet kustannukset olivat huomattavat.

Yhteistä Toften ja Kotkan vaurioille on, että vuodon syyksi todettiin putkimateriaalin haurastuminen metallin sisään kertyneiden kaasujen vaikutuksesta. Kaasujen oletetaan syntyneen niin, että osa sisäpuolisen korroosion yhteydessä vapautuneesta vedystä on kulkeutunut metallin sisään ja reagoinut teräksen sisältämän hiilen kanssa muodostaen metaania, joka on kerääntynyt kupliksi raerajoille ja pinnoitteen ja perusaineen väliselle rajapinnalle. Mekanismista käytetään yleisesti nimitystä vetyhyökkäys.

Vetyhyökkäykset ovat perinteisesti olleet hyvin harvinaisia soodakattiloissa, mutta muissa kattiloissa vetyhyökkäyksiä sen sijaan tapahtuu suhteellisen taajaan. Esimerkiksi viimeisen kuuden vuoden aikana on vetyhyökkäyksiä raportoitu tapahtuneen 15:ssä kattilassa (Hendrix, 1995, Chatteraj et al., 1997, Dooley et al., 2001). Vetyhyökkäyksiä on tapahtunut sekä kattiloissa, joissa on käytetty tavallista koordinoitua fosfaatin syöttöä (Hendrix, 1995) tai hyvin alhaista, alle 1 mg/kg, fosfaattipitoisuutta (Dooley et al., 2001) että pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäneissä kattiloissa (Chatteraj et al., 1997).

Tapahtuneiden soodakattilavaurioiden johdosta käynnisti Soodakattilayhdistyksen kestoisuusryhmä vuonna 2001 hankkeen vetyhyökkäysten syntyyn johtavien tekijöiden selvittämiseksi. Hanke toteutettiin kahdessa osassa, joista ensimmäisessä tehtiin yhteenvedot vesikemian vaikutuksista vetyhyökkäyksen syntyyn vaurioista kärsineillä kattiloilla ja suomalaisilla kattiloilla noudatetusta vesikemiasta ja valvontamenetelmistä. Nämä yhteenvedot teki Sinikka Kurkela.

Hankkeen toisessa osassa, jonka tulos on tämä raportti, tarkasteltiin vetyhyökkäyksen syntyyn vaikuttavista tekijöistä kattilan lämpökuormaa ja kattilaputkien sisäpuolisia kerrostumia sekä tapaa, jolla vetyhyökkäykset on huomioitu kattilavesinormeja kehitettäessä ja käytettäessä.

Tätä selvitystä tehdessäni olen saanut arvokasta apua Sinikka Kurkelalta, Risto Sonniselta Fortumista, Eero Ristolalta, Matti Takalalta ja Mika Lampiselta Laminating Papersista, Arto Heinjoelta ja Esa Lahtelalta UPM-Kymmene Kaipolan tehtaalta, Reijo Hukkaselta StoraEnson Oulun tehtaalta, Lasse Koivistolta ja Esa Vihavaiselta Andritz-Ahlstrom Oy:stä sekä Kalle Salmelta Kvaerner Pulping Oy:stä, joille kaikille halua lausua vilpittömät kiitokseni.

2 LÄMPÖKUORMAN VAIKUTUS VETYHYÖKKÄYKSEEN

Vetyhyökkäysten on todettu olevan tavallisimpia niissä osissa kattilaa, joissa putkiin kohdistuva lämpökuorma on suurin, ts. tulipesän seinä- ja nokkaputkissa. Esimerkiksi Yhdysvalloissa vuosina 1937 - 1963 tapahtuneista 41:stä vetyhyökkäyksen aiheuttamasta kattilaputkivauriosta sijoittui tulipesän pystysuoriin seinäputkiin 25 ja nokan putkiin 9 (Partridge, 1964). Vetyhyökkäyksen aiheuttamia vaurioita todettiin myös kattilan muissa osissa, kuten verho- tai kattoputkissa tai keittopinnassa, mutta nämä vauriot olivat huomattavasti harvinaisempia.

Ilmeisin selitys vetyhyökkäysten keskittymiselle niihin osiin kattilaa, joissa lämpökuorma on suurin, on että ko. putkien lämpötilat ovat korkeimpia, joten korroosio etenee nopeimmin. Tätä selitystä tukee sekin, että vetyhyökkäykset ovat olleet suhteellisen harvinaisia matalapaineisissa kattiloissa; edellä jo mainituista 41:stä vetyhyökkäyksestä ainoastaan kuusi tapahtui kattiloissa, joiden käyttöpaine oli alle 69 bar (Partridge, 1964).

2.1 Soodakattiloiden lämpökuormat

Mustalipeän kosteuspitoisuus on fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna korkea, jonka seurauksena mustalipeän poltossa syntyvä savukaasumäärä on suhteellisen suuri ja palo aika pitkä. Tämän vuoksi soodakattilat joudutaan mitoittamaan fossiilisia polttoaineita käyttäviä kattiloita väljemmiksi.

Soodakattilan keskimääräinen lämpökuorma tulipesän alueella voidaan laskea kattilan lämpötaseen perusteella. Soodakattilayhdistyksen tekemään kyselyyn saatujen vastausten perusteella suomalaisten soodakattiloiden välillä ei ole suuria eroja kattiloiden keskimääräisissä tehoissa, joten soodakattiloille tyypillisten lämpökuormien havainnollistamiseksi riittää tarkastella yhtä kattilaa. Seuraavassa lämpötasetarkastelu on tehty Kotkan kattilalle.

Keskimääräiset tulipesän lämpövuot voidaan laskea niin, että lasketaan ensin koko höyrystimen lämpöteho ja vähennetään siitä keittopinnan teho. Höyrystimen teho voidaan määrittää suoraan mittauksien perusteella, mutta keittopinnan teho joudutaan arvioimaan savukaasujen luovuttaman lämpömäärän perusteella. Yleensä savukaasukanavan lämpötilamittaukset ovat ennen tulistinta ja keittopinnan jälkeen, joten savukaasujen luovuttama lämpöteho joudutaan laskemaan ensin tulistimille ja keittopinnalle yhteensä. Koska tulistimen lämpöteho on määritettävissä höyryn paineen ja lämpötilan mittausten perusteella, saadaan keittopinnan teho, kun savukaasujen luovuttamasta tehosta vähennetään tulistinten osuus. Laskenta on esitetty vaiheittain seuraavissa taulukoissa.

Taulukko 1. Höyrystimen teho

	Kotka
syöttövesivirtaus (kg/s)	28.0
veden lämpötila ekonomaiserin jälkeen (°C)	251
lieriön paine (bar)	68.2
veden entalpia ekonomaiserin jälkeen (kJ/kg)	1090.6
höyryn entalpia lieriön paineessa (kJ/kg)	2775.7
Höyrystimen teho (MW)	47.2

Taulukko 2. Savukaasuista tulistimiin ja keittopintaan siirretty teho

	Kotka
savukaasujen lämpötila ennen tulistinta (°C)	770
savukaasujen lämpötila keittopinnan jälkeen (keskiarvo) (°C)	409
savukaasujen lämpötilan muutos tulistimien ja keittopinnan yli (°C)	361
kuivien savukaasujen virtaus (liikailmakerroin 1.2) (Nm ³ /kg k.a.)	4.00
mustalipeän virtaus polttoon (kg/s)	8.7
mustalipeän kuiva-ainepitoisuus (%)	60.7
kuivien savukaasujen virtaus (Nm ³ /s)	21.1
kuivien savukaasujen ominaislämpökapasiteetti (kJ/kgK)*	1.21
kuivien savukaasujen moolimassa (g/mol)*	31.2
kuivien savukaasujen virtaus (kg/s)	29.4
Kuivista savukaasuista siirretty teho (MW)	12.8
mustalipeän mukana siirtyvä vesi (kg/s)	3.5
nuohoushöyry (kg/s)	2.6
veden tuotto mustalipeän palamisessa (mol/kg k.a.)	19
palamisen tuottama vesi (kg/s)	1.8
savukaasujen sisältämä vesi yhteensä (kg/s)	7.9
höyryn ominaislämpökapasiteetti 800 K lämpötilassa (kJ/kgK)	2.1
Savukaasujen sisältämästä vesihöyrystä siirretty teho (MW)	6.0
Savukaasuista siirretty teho yhteensä (MW)	18.8

* Laskettu olettaen, että kuivissa savukaasussa on 80 % typpeä ja 20 % hiilidioksidia ja että keskimääräinen lämpötila on 800 K.

Savukaasujen määrä on laskettu mustalipeän virtauksesta käyttäen kirjallisuudessa annettua savukaasujen määrän ja mustalipeän kuiva-aineen määrän suhdetta. Tähän menettelyyn jouduttiin turvautumaan, koska savukaasujen tilavuusvirtaa ei Kotkassa mitata.

Savukaasujen virtaus (kg/s) laskettiin kaasujen tilanyhtälön avulla.

Taulukko 3. Tulistimien teho

	Kotka
päähöyryn paine (bar)	64
päähöyryn lämpötila (°C)	473
paine-ero tulistimien yli (bar)	4.8
höyryn entalpia tulistimien jälkeen (kJ/kg)	3354.0
höyryn entalpia lieriön paineessa (kJ/kg)	2775.7
syöttövesivirtaus (kg/s)	28.0
Tulistimien teho (MW)	16.2

Tulistimen teho on hieman yliarvioitu, koska Kotkassa nuohoushöyry otetaan 2- ja 3-tulistimen välistä ja todellinen höyryvirtaus on siten hieman pienempi kuin syöttövesivirtaus. Tulipesän tehon arvioinnin kannalta nuohoushöyryn oton vaikutus on kuitenkin vähäinen, joten se on jätetty tässä huomiotta.

Vertailtaessa savukaasuista siirrettyä tehoa ja tulistimen tehoa havaitaan heti, että savukaasuista siirretty teho on edellä laskettu liian pieneksi, koska keittopinnassa siirtyvän tehon suuruudeksi jää ainoastaan 2.6 MW. Syynä keittopinnan tehon aliarviointiin on luultavasti se, että savukaasujen lämpötilan mittaustulokset ennen tulistimia eivät kuvaa savukaasujen keskimääräistä lämpötilaa, joka on huomattavasti mitattua lämpötilaa korkeampi. Asiantuntija-arvioiden mukaan savukaasujen lämpötila tulipesän nokan korkeudella on Kotkassa noin 950°C, jolloin tulistimiin ja keittopintaan siirtyvä lämpöteho on edellä lasketun 18.8 MW sijasta noin 28 MW. Tällöin keittopintaan siirretyn tehon suuruudeksi tulisi noin 12 MW eli noin 25 % koko höyrystimen tehosta (Vihavainen, 2001). Tulipesän tehoksi jää tällöin noin 35.2 MW.

Edellä arvioitu tulipesän teho kuvaa tulipesän pohjan, seinien ja katon yhteistehoa, joten konservatiivinen yläraja-arvio tulipesän seinien keskimääräiselle lämpövuolle on laskettavissa olettaen, että pohjan ja katon osuus on hyvin pieni seiniin verrattuna ja voidaan jättää huomiotta. Jos lisäksi oletetaan, että lämpökuorma jakautuu soodakattilan seiniin samalla tavoin kuin hiilikattilassa, jonka jakauma on esitetty myöhemmin kuvassa 1, voidaan arvioida, että 90 % tulipesän lämpökuormasta osuus nokan alapuoliseen osaan ja tulipesän maksimilämpökuorma on 1.9-kertainen keskimääräiseen verrattuna. Näillä oletuksilla lasketut keskimääräiset ja maksimilämpökuormat on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Konservatiivisesti arvioidut keskimääräiset ja maksimilämpökuormat Kotkan soodakattilan tulipesän alueella.

	Kotka
Teho tulipesän seiniin nokan alapuolelle (MW)	31.7
Tulipesän nokan korkeus x pohjan leveys x pituus (m)	15.8 x 6.9 x 6.9
Tulipesän nokan alapuolinen ala (m ²)	436
Tulipesän keskimääräinen lämpövuoto (kW/m²)	73
Tulipesän maksimilämpövuoto (kW/m²)	140

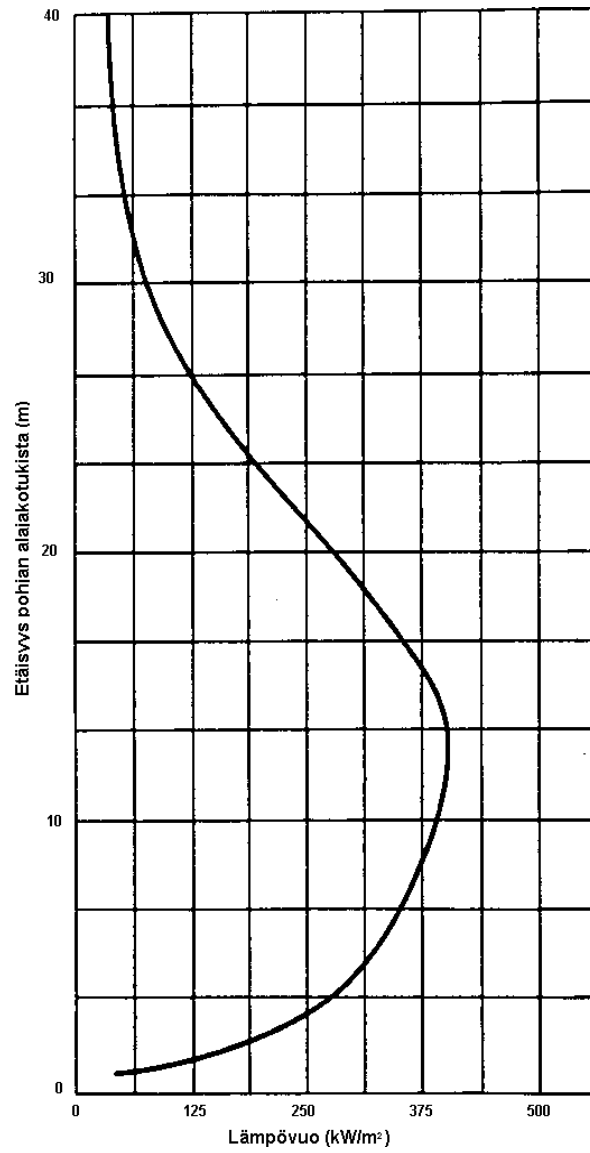
Edellä arvioitiin tulipesän maksimilämpökuorma hiilikattiloille annetun, kuvassa 1 esitetyn lämpökuormajakauman perusteella, koska kirjallisuudesta ei löytynyt soodakattiloille vastaavaa jakaumaa. Edellä käytettiin nimenomaan hiilikattilan

jakaumaa, koska hiilikattiloissa lämpökuorma on soodakattiloiden tapaan painottunut tulipesän alaosaan huomattavasti enemmän kuin öljyä tai kaasua käyttävissä kattiloissa. Tämä on todettavissa vertailtaessa fossiilisia polttoaineita käyttäville kattiloille annettuja maksimi- ja keskiarvolämpövuon arvoja, jotka on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Tulipesän alueen lämpökuormat fossiilisia polttoaine käyttävillä kattiloilla (Young, 1989)

Polttoaine	Keskimääräinen lämpövuon (kW/m²)	Maksimilämpövuon (kW/m²)
Hiili	237	442
Öljy	379	568
Maakaasu	315	505

Öljyä ja maakaasua käyttävillä kattiloilla maksimilämpövuon ja keskimääräisen lämpövuon suhde on 1.5 – 1.6, kun taas hiiltä käyttävillä kattiloilla maksimilämpökuorman ja keskimääräisen lämpökuorman suhde on huomattavasti suurempi, luokkaa 1.9. Hiilikattilan lämpövuojakauma kattilan korkeussuunnassa on esitetty kuvassa 1.

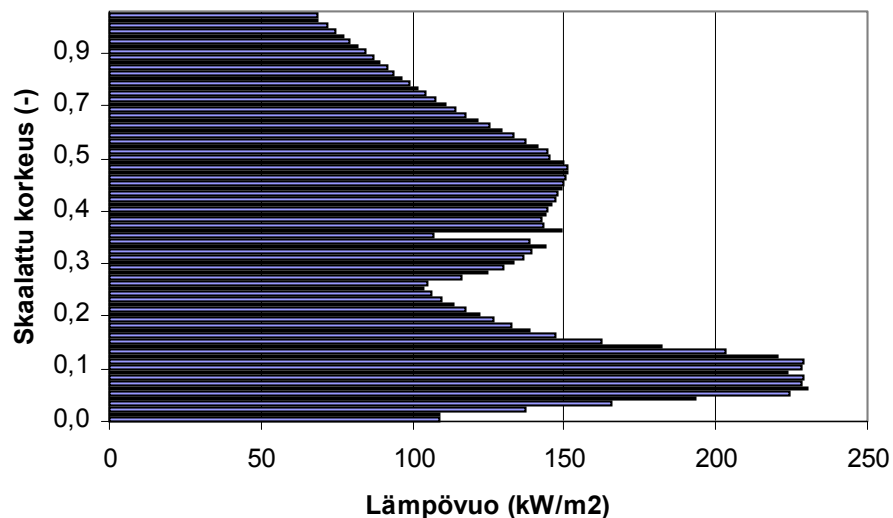


Kuva 1. Lämpökuorman jakautuminen hiilikattilan tulipesässä (Young, 1989)

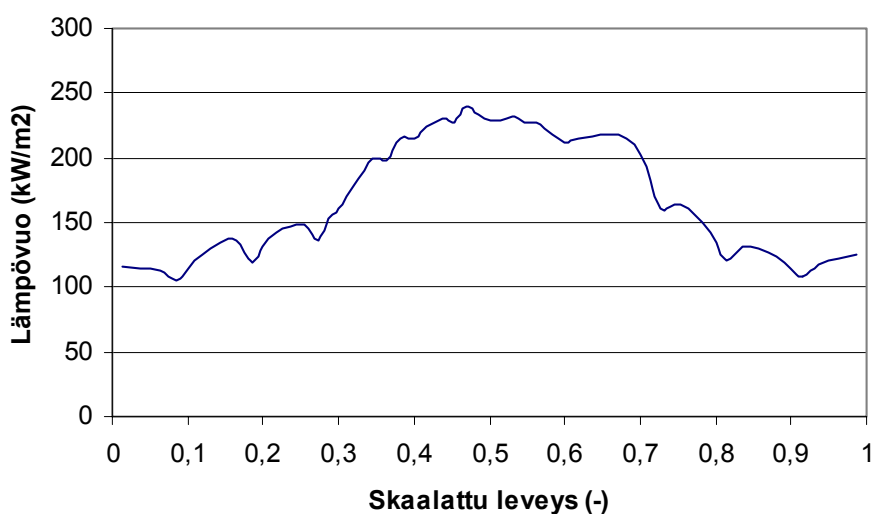
Soodakattila muistuttaa palamisensa suhteen luultavasti enemmän hiilikattiloita kuin kaasu- tai öljykattiloita, koska hiilikattiloiden tapaan soodakattiloiden tulipesässä on runsaasti hehkuvia hiukkasia. Hiukkasten emissiivisyys on suurempi kuin kaasun emissiivisyys, joten hiukkaset palavat nopeasti ja luovuttavat lämpönsä suurelta osin jo tulipesän alaosassa.

Kuvassa 1 esitetty lämpökuormajakauma esittää vaakasuunnassa keskiarvoistettua lämpövuota, joten kuvan 1 perusteella ei voida arvioida todellisia paikallisia maksimikuormia. Maksimikuorman selvittäminen on mahdollista ainoastaan mittauksilla tai yksityiskohtaisilla laskennallisilla analyyseillä. Tietävästi tulipesän lämpökuormia ei ole koskaan mitattu soodakattiloissa, mutta muissa kattiloissa tehtyjen mittausten perusteella tiedetään paikallisten vaihtelujen voivan olla hyvinkin huomattavia. Esimerkiksi mitattaessa öljypolttimien aiheuttamia lämpökuormia olivat lämpövuot suurimmillaan polttimien lähellä yli 180 kW/m^2 , kun keskimääräinen lämpövuoto kattilassa oli vain noin 65 kW/m^2 (Lavery et al., 1984).

Työkaluja yksityiskohtaisten laskennallisten analyysin tekoon ovat kehittäneet sekä Kvaerner että Andritz-Ahlstrom. Mittausdatan puuttuessa laskentamalleja ei ole kelpoistettu, mutta mallien arvioidaan antavan kohtuullisen realistisen kuvan polttoprosessista ja erilaisten tekijöiden vaikutuksesta mm. lämpökuormiin tulipesässä. Laskentatulosten perusteella soodakattiloiden tyypillinen keskimääräinen lämpökuorma tulipesän nokan alapuolisiin seiniin on luokkaa 90 kW/m^2 maksimikuormien ollessa jopa 2.5-kertaa suurempia. Esimerkki laskentamallien tuloksista on esitetty kuvissa 2 ja 3. Laskelmat on tehty kuvaten kattilaa, jolla kuiva-ainekuorma pohjan pinta-alaa kohti on 0.22 kg/s/m^2 ja kuiva-ainepitoisuus 80 %. Tulokset perustuvat Phoenix-virtauslaskentaohjelman säteilymalliin (6-vuomalli).



Kuva 2. Lämpövuot etuseinän keskellä hieman primääritason alapuolelta nokan tasolle. Korkeus on skaalattu jakamalla todellinen korkeus nokan ja primääritason etäisyydellä (1 = nokan taso). (Heikkilä, 2001)



Kuva 3. Lämpövuot etuseinällä vaakasuuntaisella tasolla, joka on primääri-ilmatason ja sekundääri-ilmatason välillä (samalla korkeudella kuin maksimilämpövuoto kuvassa 2). Leveys on skaalattu jakamalla todellinen etäisyys vasemmasta seinästä koko seinän leveydellä. (Heikkilä, 2001)

Esimerkkitapauksessa maksimilämpökuorma etuseinällä on n. 239 kW/m^2 , mutta sivuseinällä ylittyy paikoin 250 kW/m^2 .

Laskentatulosten perusteella keskimääräinen lämpövuoto etuseinällä primääri- ja sekundääri-ilmatasojen välillä on noin 169 kW/m^2 , eli huomattavasti suurempi kuin mitä arvioitiin edellä (vaakasuunnassa keskiarvoistetuksi) maksimilämpövuoksi Kotkan kattilassa. Syynä erotukseen on luultavasti se, että kuvan 2 perusteella lämpökuorma tulipesässä jakautuu soodakattilassa huomattavasti epätasaisemmin kuin hiilikattilassa kuorman keskittyessä voimakkaasti primääri- ja sekundääri-ilma-aukkotasojen välillä olevalle seinän osalle.

Edellä esitetyt tarkastelut pätevät ainoastaan niihin osiin tulipesästä, jotka ovat kosketuksissa kuumien kaasujen kanssa ja altistuvat lämpösäteilylle. Tulipesässä on myös osia, kuten tulipesän pohjaputket ja seinäputket pohjan läheisyydessä, jotka ovat suorassa kosketuksessa tulipesän pohjalla olevan suolan kanssa. Normaalitilanteissa putkiin kohdistuvaa lämpövuota rajoittaa suolasulan ja putkien välillä oleva kiinteytyneen suolan muodostama kuori. Tämän seurauksena pohjaputkien lämpötilat ovat tavallisesti lähellä veden höyrystymislämpötilaa. Soodasula-projektin yhteydessä tehdyissä ominaisvastus- ja ultraäänimittauksissa on kuitenkin todettu viitteitä siitä, että pohjan läheisyydessä oleva kuorikerros voi käytön aikana irrota tai sulaa, jolloin pohjan putkien lämpötilat voivat ajoittain nousta. Häiriön syyksi on esitetty sulan jäähmettymislämpötilaa alentavien aineiden rikastumista pohjaputkien päällä olevaa suolakuoreen. Mittausten mukaan pohjaputkien lämpötilan nousu on enimmillään luokkaa 60°C (Hupa et al., 1999). Pohjaputkien lämpötilan on havaittu nousevan myös käynnistytyn aikana tilanteissa, joissa kattilaan lämmitetään käynnistyspolttimilla ja pohjalla ei ole suojaavaa kerrosta (Vihavainen, 2001).

Tilanteissa, joissa pohjaputkia suojaava kuori irtoaa tai sulaa, voi pohjaputkiin kohdistuva lämpövuoto nousea hetkelliseksi huomattavasti normaalia korkeammaksi. Oletettavasti putkia vasten oleva sula jähmettyy kuitenkin nopeasti, joten poikkeuksellinen lämpökuorma jää lyhytkestoiseksi.

Lämpökuormitus voi olla jatkuvampaa sula-altaan reunoilla, jossa sulaa virtaa jatkuvasti kohden sulakouruja. Lämpövuon suuruutta voidaan arvioida esim. olettaen, että tulipesän pohjan reunoja pitkin virtaavasta sulasta siirtyy tulipesän seinäputkiin lämpöä samalla tavoin kuin sulan virratessa sulakourussa. Lämmönsiirtoa sulasta sulakouruun on tarkasteltu yksityiskohtaisemmin liitteessä 1.

Sunilassa vuonna 1976 tehtyjen mittausten tulosten perusteella lasketuksi lämpövuoksi kourun läpi saatiin liitteessä noin 130 kW/m^2 , kun sulan virtausnopeus oli luokkaa 0.5 m/s , sulan massavirta oli 1.1 kg/s ja sulan lämpötila oli 840°C ja jähmettymislämpötila oli 760°C . Tulipesäolosuhteissa lämpövuota saattaa kasvattaa sulan lämpötila, joka voi tulipesässä olla huomattavastikin em. korkeampi, jopa yli 1000°C , ja sulan virtausnopeus, joka poikkeustilanteissa, esim. keon kaatuessa tai suuren suolakamin pudotessa tulipesän pohjalle, voi olla em. suurempi. Tällaisissa olosuhteissa sula-altaan sivuilla oleviin putkiin kohdistuva lämpövuoto voi liitteessä esitettyjen laskelmien perusteella olla yli 230 kW/m^2 , kun virtausnopeus ylittää 1.2 m/s tai kun sulan lämpötila on yli 900°C (olettaen, että muiden suureiden arvot eivät muutu). Normaalioloissa sulan virtausnopeus on kuitenkin luultavasti huomattavasti pienempi kuin edellä mainittu 0.5 m/s , jolloin sula-altaan reunoihin kohdistuva lämpökuorma jää alle 230 kW/m^2 .

2.2 Kattilaputkien lämpötila

Tarkastellaan seuraavaksi tulipesän seinäputkien lämpötilaa normaalin käytön aikana. Putkien sisäpinnan lämpötila tulipesän alaosassa, missä veden lämpötila on alle höyrystymislämpötilan, voidaan arvioida käyttäen Thom'n korrelaatiota

$$\Delta T = 22.65 e^{-p/87} q^{0.5},$$

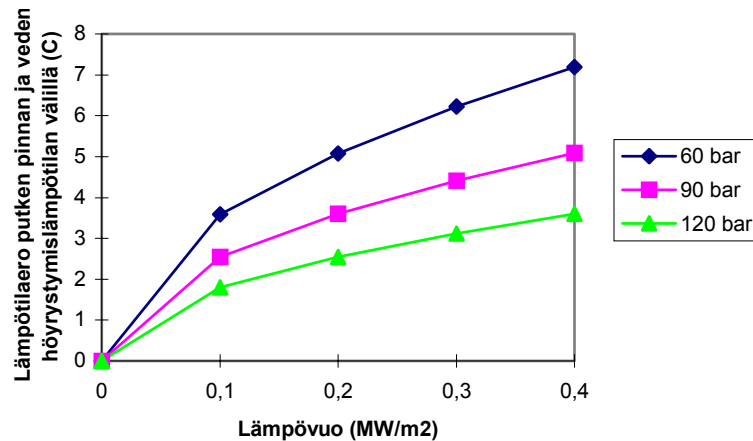
missä

ΔT = lämpötilaero putken seinämän ja veden höyrystymislämpötilan välillä ($^\circ\text{C}$)

p = paine (bar)

q = lämpövuoto (MW/m^2).

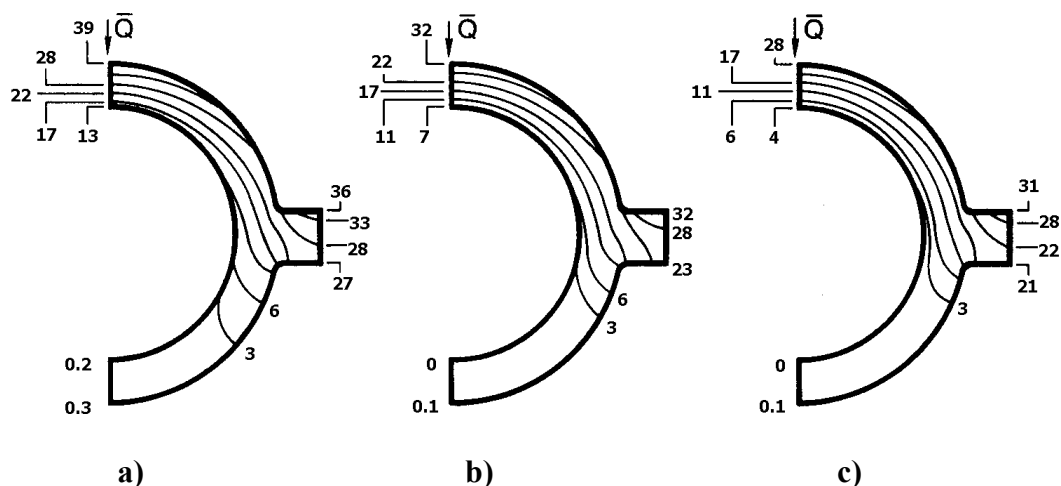
Korrelaation avulla lasketut lämpötilaerot on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Lämpökuorman vaikutus putken seinämän lämpötilaan veden keskimääräisen lämpötilan ollessa alle höyrystyslämpötilan

Seinäputkissa kiertävän veden lämpötilan saavuttaessa höyrystyslämpötilan alkaa veden höyrypitoisuus nousta. Höyrypitoisuuden kasvaessa riittävästi heikkenee lämmönsiirto putkista veteen, mikä käytännössä tarkoittaa, että lämpötilaero putken seinämän ja veden välillä kasvaa. Soodakattilat, kuten muutkin höyrykattilat, tulee kuitenkin mitoittaa niin, että veden höyrypitoisuus ei missään osassa kattilaa kasva niin paljon, että lämpötilaero putkien ja veden välillä kasvaisi hallitsemattomasti. Soodakattilan mitoitus määräyksissä onkin tulipesän säteilyn alaisten rakenneosien korkeimmaksi suunnittelulämpötilaksi asetettu $t_0 + 50^\circ\text{C}$, missä t_0 on suunnittelupainetta vastaavan kylläisen höyryn lämpötila (SFS 2862, 1974).

Edellä mainitun suunnittelukriteerin täyttyminen voidaan osoittaa laskennallisesti. Soodakattilalle tyypillisiä lämpökuormia ja lämmönsiirtokerroimia käyttäen tehtyjen laskemien tulokset on esitetty kuvassa 5.

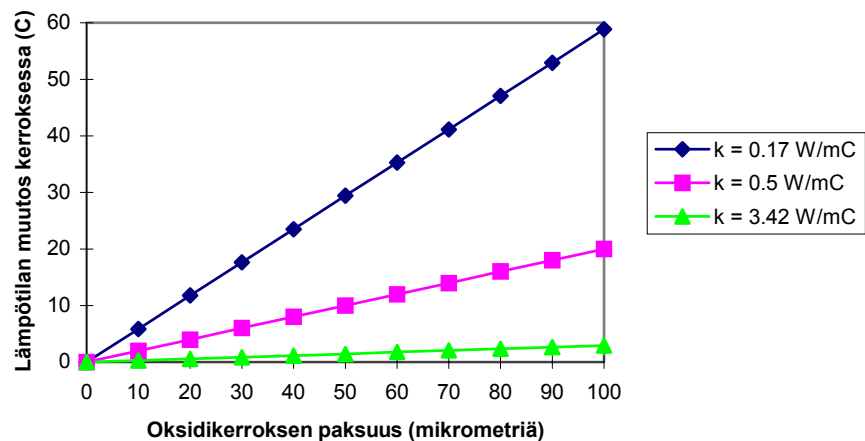


Kuva 5. Kattilaputkien laskennallisesti määritetty lämpötilajakauma, kun putkeen kohdistuva lämpövuoto on 150 kW/m^2 ja putken sisäpinnan lämmönsiirtokerroin on a) $23 \text{ W/m}^2\text{K}$ b) $57 \text{ W/m}^2\text{K}$ c) $142 \text{ W/m}^2\text{K}$ (Singer, 1981).

Kuten kuvassa 5 esitetyistä tuloksista nähdään, jää lämpötilaero putken sisäpinnan ja veden välillä enimmilläänkin alle 15°C . Laskelmissa ei kuitenkaan ole huomioitu kattilaputken sisäpuolisia kerrostumia, jotka toimivat eristeinä ja nostavat lämpötilaeroa putkien ja veden välillä. Kattiloista kerättyjen näyteputkien kerrostumia analysoidessa on havaittu, että kerrostumat voivat poiketa huomattavastikin sekä paksuutensa että lämmönsiirto-ominaisuuksiensa suhteen. Esimerkiksi Ruotsissa vuonna 1970 tehdyssä selvityksessä, jossa näytteet kerättiin soodakattiloista, todettiin kerrostumien, joiden paksuus oli $28 - 653\ \mu\text{m}$, lämmönjohtavuuden vaihtelevan $0.17\ \text{W/m}^{\circ}\text{C}$:sta $3.42\ \text{W/m}^{\circ}\text{C}$:een (ks. Rooth et al., 1971).

Lämmönjohtavuuden suuri vaihtelu on seurausta eroista kerrostuman rakenteesta. Kerrostuman ollessa hyvin tiivis on sen johtokyky suhteellisen hyvä, koska lämpö pääsee siirtymään kerroksen läpi johtamalla¹. Huokoisuuden kasvaessa lämmönjohtokyky pysyy edelleen hyvänä edellyttäen, että vesi ja höyry pystyvät kulkeutumaan kerrostumassa olevia huokosia pitkin vapaasti. Mikäli kuitenkin kattilavedessä on epäpuhtauksia, kuten kalsiumia ja silikaattia, jotka kiteytyvät oksidikerrostumaan tukkien veden ja höyryn virtauskanavat, voi johtokyky heiketä dramaattisesti. Lämmönsiirron kannalta vaarallisin tilanne syntyy, kun epäpuhtaudet kiteytyvät oksidikerroksen pintaan, jolloin kerrostuman sisälle jää runsaasti lämmönsiirtoa hidastavaa höyryä ja kerroksen johtokyky laskee lähelle höyryn johtokykyä.

Oksidikerroksen vaikutusta seinäputken lämpötilaan on havainnollistettu kuvassa 6, jossa on esitetty lämpötilaero oksidikerroksen yli kokeellisesti määritettyjen lämmönjohtavuuksien minimi-, maksimi- ja keskiarvoja käyttäen. Kuvassa esitetyt tulokset kuvaavat tilannetta, jossa lämpövuoto kerroksen läpi on $100\ \text{kW/m}^2$.



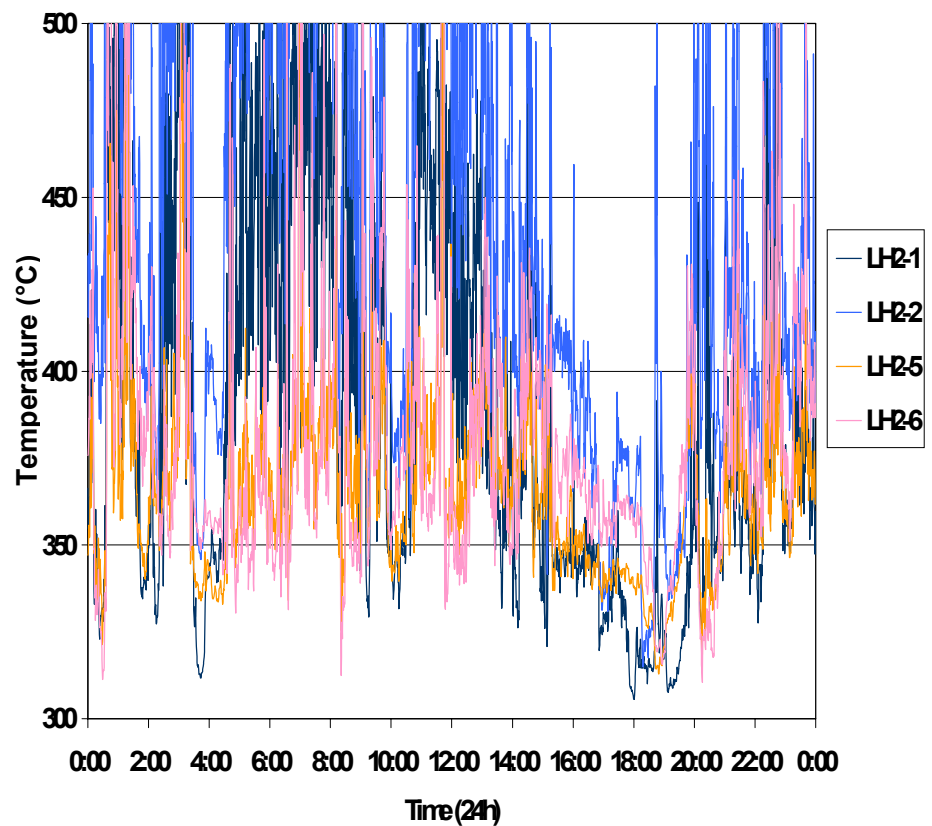
Kuva 6. Lämpötilaero putken sisäpinnalle kertyneen oksidikerroksen yli, kun lämpövuoto on $100\ \text{kW/m}^2$ ja oksidikerroksen lämmönjohtavuudelle on käytetty kokeellisesti määritettyjä minimi-, maksimi- ja keskiarvoja.

Oksidikerroksen vaikutuksesta putken seinämän lämpötila nousee oksidikerroksen yli olevan lämpötilaeron verran. Kuten kuvasta 6 voidaan todeta, on tiiviin oksidikerroksen, jonka johtokyky on lähellä kiteisen magnetiitin johtokykyä, vaikutus

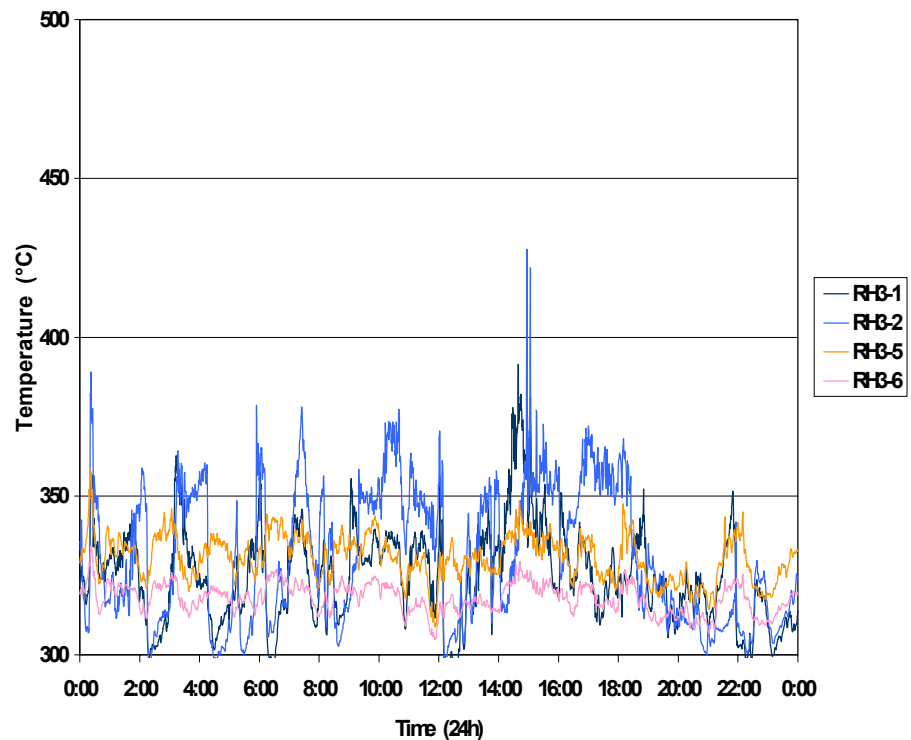
¹ Puhtaan magnetiitin johtokyvylle on eri lähteissä käytetty arvoja välillä $3 - 5\ \text{W/m}^{\circ}\text{C}$, kun taas höyryn johtokyky 70 barin paineessa on $0.06\ \text{W/m}^{\circ}\text{C}$.

seinäputken lämpötilaan vähäinen. Sen sijaan huokoinen oksidikerros voi nostaa soodakattilan olosuhteissa (lämpövuoto $\approx 100 \text{ kW/m}^2$) putkien lämpötilaa huomattavastikin, jopa $40 - 100^\circ\text{C}$, kun oksidikerroksen paksuus on $200 \mu\text{m}$ luokkaa. Lämpötilan nousu on tällöin niin suuri, että vaarana on korroosion nopeutuminen sekä putkien sisäpinnalla että tulipesän puolella.

Edellä esitettyjä arvioita putkien lämpötilasta on mahdollista verrata mittaustuloksiin niiltä kattiloilta, joiden putkiin on asennettu lämpötila-antureita. Suomessa antureita on asennettu muutamilla kattiloilla pohjaputkiin, mutta tulipesän seinäputkiin asennettuja antureita ei tietyvästi ole käytössä yhdelläkään kattilalla. Yhdysvalloissa sen sijaan antureita on ainakin tutkimustarkoituksissa asennettu myös seinäputkiin. Tällaisia mittauksia on tehty mm. seinäputkien pintalämpötilojen mittaamiseksi putkien tulipesän puoleisen korroosiokestävyyden arvioimiseksi (Barna et al., 1988). Mittauksia tehtiin kolmella kattilalla asettamalla mitta-anturit seinäputkiin noin nokan korkeudelle. Mittaustuloksien mukaan putkien keskikohdan lämpötilat vaihtelivat ollen $10 - 40^\circ\text{C}$ ko. kattilan paineen höyrystyslämpötilaa korkeampia. Yhdysvalloissa on tehty mittauksia myös ilma-aukkojen sivuilla olevissa putkissa. Ko. mittaukset oli tehty osana tutkimusta, jonka tavoitteena oli löytää selitys ilma-aukkojen ohitusputkien säröilylle. Mittauksissa todettiin putkien lämpötilojen olevan ajoittain huomattavan korkeita niissä putkissa, joissa myös esiintyi säröilyä (kuva 7). Lämpötilat olivat korkeimpia ohitusputkien alamutkissa. Sen sijaan putkissa, joiden lämpötila pysytteli alhaisena (kuva 8), säröytymistä ei tapahtunut.



Kuva 7. Käytönaikaiset lämpötilat ilma-aukon ohitusputkessa, jossa on ollut säröytymistä (anturit 1 ja 2 alamutkassa, 5 ja 6 ylämutkassa)(Keiser et al., 2001)



Kuva 8. Käytönaikaiset lämpötilat ilma-aukon ohitusputkissa (anturit 1 ja 2 alamutkassa, 5 ja 6 ylämutkassa)(Keiser et al., 2001)

Tutkimuksessa, jonka tuloksia on esitetty kuvissa 7 ja 8, mitattiin lämpötiloja myös suorissa tulipesän alaosan putkissa. Näissä putkissa lämpötilojen todettiin olevan tyypillisesti noin 320°C eli samaa luokkaa kuin säröytymättömässä ohitusputkessa. Mittaukset tehtiin kattilassa, jonka käyttöpainne oli 60 bar, jota vastaava veden höyrystymislämpötila on 276°C.

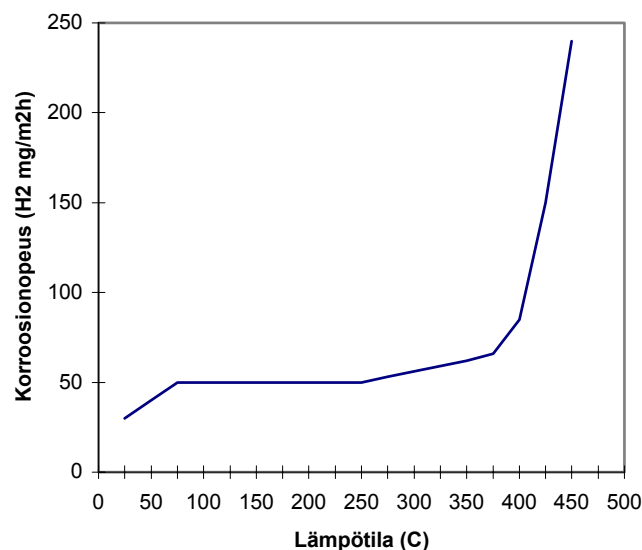
Edellä esitetyt lämpötilamittausten tulokset ovat pääosin samansuuntaisia aiemmin esitettyjen laskennallisten arvioiden kanssa, olettaen että kattiloissa, joissa mittauksia tehtiin, on ollut putkien lämpötilaa nostava sisäpuolinen oksidikerros. Mittauksissa todettiin kuitenkin myös huomattavasti veden höyrystymislämpötilaa korkeampia lämpötiloja ilma-aukkojen ohitusputkissa. Näin korkeat lämpötilat viivaavat siihen, että ko. putkissa tapahtuu nk. lämmönsiirtokriisi, jossa putken pinnalle muodostuu lämmönsiirtoa heikentävä höyrykalvo. Lämmön siirtyminen höyrykalvon läpi tapahtuu pääasiassa säteilemällä, joten putken lämpötilan nousee tällöin helposti useita satoja asteita.

Lämmönsiirtokriisin sijoittumisella nimenomaan ohitusputkiin on ilmeisesti syynä se, että ilma-aukkojen läheisyydessä palaminen on voimakkaampaa kuin muualla tulipesän alaosassa. Lämmönsiirtokriisin tapahtuminen ohitusputkien alemmassa mutkassa aiheutuu puolestaan epäedullisesta lämmönsiirtopinnan suunnasta. Nosteen vaikutuksesta höyry pyrkii alemmassa mutkassa nousemaan kuumaan pintaan kiinni, joten lämmönsiirtokriisiin tarvittava lämpövuoto on ko. kohteessa alhaisempi kuin pystysuoralla putkella tai ohitusputken ylämutkassa. Syytä siihen, miksi kalvokiehuntaa esiintyy vain osassa ohitusputkia, ei ole tiedossa.

2.3 Putkien lämpötilan vaikutus vetyhyökkäykseen

Lämpötilan vaikutusta vetyhyökkäysten syntyyn on tutkittu lähinnä autoklaavikokeissa. Kokeissa on mm. havaittu, että nikkelikloridia sisältävässä vedessä hiiliteräksen korroosionopeus kasvaa nelinkertaiseksi lämpötilan noustessa 200°C:sta 300°C:een ja kahdeksankertaiseksi lämpötilan noustessa edelleen 400°C:een (Potter et al., 1965). Kokeissa saatiin aikaiseksi myös vetyhyökkäys, kun lämpötila on 400°C, mutta ei matalammissa lämpötiloissa. Korroosion on todettu nopeutuvan lämpötilan ylittäessä 400°C myös kokeissa, joissa nikkelikloridin sijasta vedessä oli suolahappoa (kuva 9).

Autoklaavikokeiden tulokset viittaisivat siihen, että vetyhyökkäys mahdollistuu vasta, kun putken seinämän lämpötila on riittävän korkea, luokkaa 400°C. Mikäli tätä lämpötilaa pidetään rajana vetyhyökkäykselle, voidaan arvioida, kuinka paksu oksidikerros tarvitaan, jotta vetyhyökkäys olisi mahdollinen.



Kuva 9. Hiiliteräksen korroosionopeus happamassa HCl-liuoksessa (pH = 3) lämpötilan funktiona (paine 230 bar) (Effertz, 1990).

Marginaali normaalin käytön aikaisen putken lämpötilan ja em. rajalämpötilan välillä pienenee kattilan paineen noustessa. Esimerkiksi kattilan paineen ollessa 140 bar on veden höyrystymislämpö 335°C. Jos oletetaan lämpövuoksi 200 kW/m² ja lämpötilaeroksi putken ja veden välillä 15°C, nousee putken lämpötila yli 400°C jo kun oksidikerroksen paksuus on hieman yli 100 µm ja oksidikerroksen johtokyky on keskimääräinen (ks. kuva 6). Jos kattilan paine on vaikkapa 69 bar on veden höyrystymislämpötila 284°C eli yli 50°C alhaisempi. Esimerkkitapauksessa tämän ero kompensoituu, kun oksidikerroksen paksuus on likimain kaksi kertaa niin paksu kuin korkeapaineisessa kattilassa eli noin 200 µm.

Laskentatuloksia voidaan verrata havaintoihin Kotkan kattilasta. Kuvassa 10 on Kotkan kattilasta otettu näyteputki, jossa on nähtävissä putken keskilinjalla yksittäisiä pieniä

kohoumia muutoin tasaisessa ja ehjältä näyttävässä oksidikerroksessa. Oksidikerroksen paksuus ehjältä näyttävässä osassa putken keskilinjalla on paksuimmillaan noin 170 μm , kun taas alkavan syöpymän kohdalla kerrostuman paksuus on 300 - 550 μm . Kotkassa lieriöpaine vaurion aikaan oli 80 bar ja veden höyrystyslämpötila 295°C. Kun maksimilämpövuoksi oletetaan taulukossa 4 ilmoitettu 140 kW/m^2 , putken ja veden lämpötilaeroksi oletetaan 4°C kuvan 5 perusteella (lämmönsiirtokertoimen voidaan olettaa olevan suuren tulipesän alaosassa) ja oksidikerroksen lämmönjohtavuudelle käytetään keskimääräistä arvoa 0.5 W/mK, saadaan lämpötilan nousuksi oksidikerroksessa kuvan 6 perusteella 28°C 100 μm kohti. Ehjällä osalla putken lämpötila olisi tällöin enimmillään noin 347°C, kun alkavien syöpymien kohdalla putken sisäpinnan lämpötila on 383 - 453°C.



Kuva 10. Näyte Kotkan kattilan tulipesän seinäputkesta noin 2 m pohjasta.

On syytä huomata, että putken lämpötila riippuu voimakkaasti paikallisesta lämpövuosta. Jos lämpövuoto on edellä käytetyn 140 kW/m^2 sijasta 250 kW/m^2 , jota luokkaa ovat laskentamallien tulosten perusteella arvioidut maksimikuormat, nousee putken lämpötila 50°C 100 μm kohti. Tällä kuormalla em. 400°C raja saavutettaisiin jo kun putken sisäpuolisen kerrostuman paksuus on noin 200 μm .

Edellä esitetyt laskelmat ovat ainoastaan suuntaa-antavia, koska niissä ei ole huomioitu esim. sitä, että syöpymät ovat suhteellisen paikallisia, jonka vuoksi niiden vaikutus ei välttämättä ole niin suuri kuin edellä arvioitiin. Myöskään kerrostuman todellinen lämmönjohtavuus ei ole tiedossa. Arvion tarkentaminen edellyttäisi oksidikerroksen lämmönjohtavuuden ja paikallisen lämpövuon mittausta sekä putken sisäisen ja putkesta veteen tapahtuvan lämmönsiirron yksityiskohtaista mallintamista. Toisaalta myöskään korroosionopeuden riippuvuutta putken lämpötilasta ei tunneta niin tarkasti, että tarkemmasta analyysistä voitaisiin olettaa olevan merkittävää hyötyä.

Koska tarkempien analyysien tekoa rajoittaa sekä lähtö- että vertailutietojen puute, joudutaan kattilan peittaustarve arvioimaan käytännössä käyttökokemusten perusteella. Kotkan tapauksen perusteella kriittinen kerrostumapaksuus, jonka ylittyessä kiihtyneen korroosion vaara kasvaa, on luokkaa 170 μm . Kriittiseen kerrostumapaksuuteen vaikuttaa luonnollisestikin monet tekijät, kuten kattilan paine, kattilavesikemia ja epäpuhtauksien pitoisuudet kattilavedessä, joten em. havainto ei ole sellaisenaan yleistettävissä.

3 KATTILAN LIKAANTUMISEN VAIKUTUS VETYHYÖKKÄYKSEEN

Vetyhyökkäyksen aiheuttamille vaurioille on ominaista, että ne tapahtuvat kattiloilla, joissa putkien sisäpuoliset kerrostumat erityisesti tulipesän alueella ovat suhteellisen paksuja. Kuten edellä todettiin, paksun oksidikerroksen takia putkien lämpötila voi olla huomattavasti normaalia korkeampi, jonka vuoksi putkien korroosio saattaa tällaisilla kattiloilla olla tavallista nopeampaa. Paksu oksidikerros mahdollistaa myös veden väkevöitymisen, joka edesauttaa vetyhyökkäyksen syntymistä.

3.1 Veden väkevöityminen oksidikerroksessa

Veden kiehuessa huokoisessa oksidikerrostumassa toimii kerrostuma "tislamaona", joka pidättää osan veden mukana siihen tulevasta haihtumattomista aineista. Ilmiö on todettu mm. kokeissa, joissa tutkittiin natriumin kertymistä oksidikerrokseen. Kokeissa käytettiin radioaktiivista natriumia, jonka määrä putken sisäpinnalla voitiin määrittää kokeen aikana mittaamalla pinnan aktiivisuus. Kokeissa käytetyn magnetiittikerroksen paksuus oli 0.025 mm. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Natriumin kerääntyminen 0.025 mm paksuun oksidikerrokseen (ks. Collier et al., 1994).

Testi	Höyrystymislämpötila (°C)	Lämpövuoto (kW/m ²)	Natriumin väkevöitymistä kuvaava kerroin
1	282	398	98
2	288	464	127
3	293	530	284
4	298	597	348
5	306	663	545
6	308	729	765
7	315	794	1220
8	326	928	2950

Kokeissa, joiden tulokset on esitetty taulukossa 6, havaittiin natriumin väkevöitymisen riippuvan suoraan lämpövuosta: kun lämpövuota pienennettiin, väkevöityminen väheni vastaavasti. Tiedossa ei ole, minkälaisella vesikemialla kokeet tehtiin, joten on mahdollista, että tulokset eivät tässä suhteessa ole yleistettävissä. Luultavampaa pikemminkin on, että kattilaolosuhteissa ainakin osa väkevöitymisen aikana oksidikerrokseen kertyneestä natriumista pidättyy siihen pysyvästi.

Tiedossa ei ole yhtäkään koetta, joka olisi tehty soodakattiloille tyypillisemmissä olosuhteissa, ts. käyttäen matalampaa lämpövuota ja paksumpaa oksidikerrosta, joten väkevöitymisen vaikutukset natriumille tai muille haihtumattomille aineille eivät ole luotettavasti arvioitavissa.

3.2 Kattilan likaantumista koskevat suositukset

Kokeellisen tiedon puuttuessa on rajoja oksidikerroksen paksuudelle haettu käyttökokemusten perusteella. Tällaisia suosituksia ovat antaneet mm. CE ja B&W.

Taulukko 7. CE:n käsikirjassa esitetty kattilan likaisuusluokittelu sisäpuolisten kerrostumien määrän (mg/cm^2) perusteella (Singer, 1981).

Kattilatyyppejä	Likaisuusaste		
	Puhdas	Likainen	Hyvin likainen
Paine > 113 bar	< 15	15 - 40	> 40

Oksidikerroksen tiheys vaihtelee, mutta keskimääräisenä arvona voidaan pitää $2500 \text{ kg}/\text{m}^3$ (Rooth et al., 1971). Tällaisella tiheydellä kerrostuman, jonka massa pinta-alaa kohden on $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$, paksuus on noin $4 \text{ }\mu\text{m}$. Taulukon 7 mukaan puhtaana voitaisiin siten pitää kattilaa, jossa kerrostumien paksuus on korkeintaan $60 \text{ }\mu\text{m}$ ja hyvin likaisena kattilaa, jossa kerrostumien paksuus ylittää $160 \text{ }\mu\text{m}$. B&W:n suosituksen mukaan paineluokissa 69 – 138 bar kattila tulisi peitata, kun mekaanisesti irrotettavissa olevien kerrostumien massa pinta-alayksikköä kohden on enemmän kuin 12 – $20 \text{ mg}/\text{cm}^2$, ts. kun kerrostuman paksuus ylittää 50 - $80 \text{ }\mu\text{m}$. Toisinaan oksidikerroksen tiheys on huomattavasti edellä arvioitua suurempi; mikäli oksidikerros on tiivis, on sen paksuus saatavissa kertomalla massa pinta-alaa kohden edellä mainitun kertoimen 4 sijasta kertoimella, joka on luokkaa 2 – 3 (Gwynne et al., 2000).

CE:n ja B&W:n suositukset perustuvat ilmeisesti lähinnä fossiilisia polttoaineita käyttäviltä kattiloilta saatuihin käyttökokemuksiin. Näillä kattiloilla lämpökuormat ovat usein huomattavasti suurempia kuin soodakattiloilla, joten on mahdollista, että soodakattiloilla sisäpuoliset kerrostumat voivat olla huomattavasti edellä mainittua paksumpiakin ilman, että sisäpuolisen korroosion vaara merkittävästi kasvaa.

Lämpökuorman vaikutus on huomioitu EPRI:n 1993 julkaisemassa suositusluonnoksessa, jonka mukaan alle kriittisen paineen toimivissa kattiloissa, joissa lämpövuoto on $200 - 300 \text{ kW}/\text{m}^2$, on peittäminen tarpeen, kun oksidikerroksen määrä ylittää $50 - 80 \text{ mg}/\text{cm}^2$ (Gwynne et al., 2000). Kun oksidikerroksen tiheys on $2500 \text{ kg}/\text{m}^3$ (huokoisuus noin 50 %), tulisi suositusluonnoksen mukaan kattila siis peitata, kun oksidikerroksen paksuus on 200 - $320 \text{ }\mu\text{m}$. Jos taas oksidikerros on tiivis (tiheys likimain sama kuin magnetiitin tiheys $5175 \text{ kg}/\text{m}^3$), peittäminen tulisi tehdä jo kun oksidikerroksen paksuus on luokkaa 100 - $160 \text{ }\mu\text{m}$.

Suomessa ei ole julkaistu suosituksia kattiloiden peittäuksesta. Käytäntönä on kuitenkin ollut peitata kattilat, kun oksidikerroksen paksuus on 100 – $300 \text{ }\mu\text{m}$.

3.3 Oksidikerroksen paksuuden arviointi

Rauta on kattilavedessä pääasiassa μm -luokkaa olevina hiukkasina, jotka kulkeutuvat pinnoille, mikäli pystyvät läpäisemään pintojen läheisyydessä olevan rajakerroksen läpi. Rajakerroksessa virtauksen nopeus varsinkin pintaa kohden on hyvin pieni (seinämän lähellä luonnollisestikin nolla), joten hiukkaset pääsevät seinämää kiinni vain, jos niiden alkunopeus ennen rajakerrosta on riittävän suuri. Alkunopeus kasvaa virtauksen pyörteisyyden kasvaessa, joten kerrostumat syntyvät helpoiten niihin kohtiin putkea,

joissa virtaus häiriintyy suunnan vaihdoksen, pinnan epätasaisuuksien tai kiehumisen takia².

Höyrykattiloissa em. tekijöistä eniten on tutkittu kiehumista, jonka voimakkuuden määrittää pääasiassa paikallinen lämpövuoto. Jo 1950-luvulla todettiin, että putkien pinnalle kertyvän oksidikerroksen paksuus riippuu voimakkaasti lämpövuodesta ja riippuvuus voidaan kuvata (ks. Collier et al. 1994)

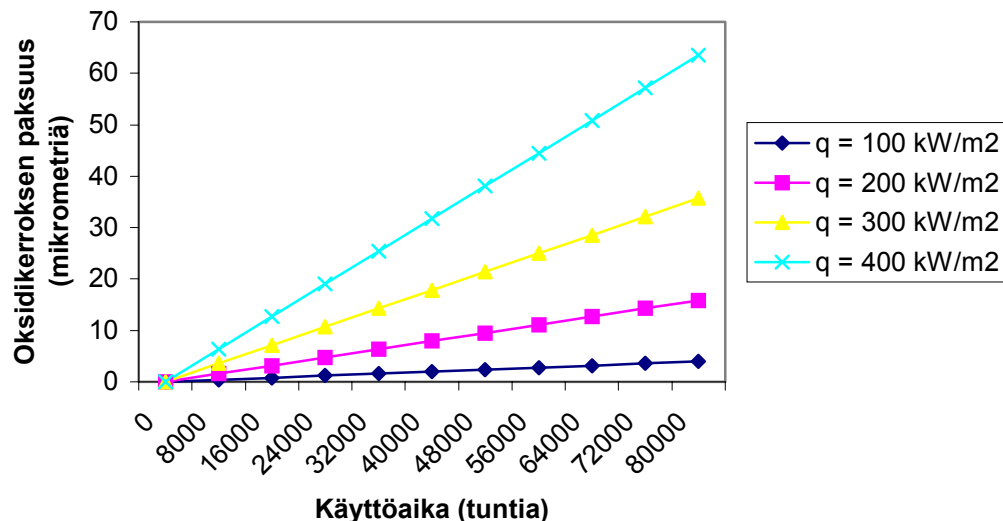
$$D = K\Phi^n C t$$

missä

D	= kerrostuman paino pinta-alayksikköä kohden (kg/m^2)
K, n	= vakioita
Φ	= lämpövuoto (W/m^2)
C	= syöttöveden rautapitoisuus (kg/m^3)
t	= aika (h).

Vakioille n ja K on esitetty arvoja 2 ja $4.2 - 6.2 \cdot 10^{-13}$, joista K:n arvon erityisesti on todettu pätevän trinatriumfosfaattia käyttäville kattiloille.

Kun oletetaan oksidikerroksen tiheydeksi 2500 kg/m^3 on kerrostuman, jonka massa pinta-alaa kohden on 1 mg/cm^2 , paksuus on noin $4 \text{ }\mu\text{m}$. Tätä vastaavuutta käyttäen voidaan eo. korrelaation avulla laskea oksidikerroksen paksuus esim. soodakattilassa, jossa syöttöveden rautapitoisuus on 0.02 mg/l . Näillä oletuksilla tehdyn laskelman tulokset on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Oksidikerroksen paksuus trinatriumfosfaattia käyttävässä kattilassa, jossa syöttöveden rautapitoisuus on 0.02 mg/l ($K = 6.2 \cdot 10^{-13}$).

² Mikäli ydinvoimaloiden primääripiirin vedessä on runsaasti hiukkasmaista rautaa, on vaarana, että rautapartikkelit kerääntyvät zirkoniumsuojakuorellisten polttoainesauvojen ja sauvoja paikallaan pitävien zirkonium- tai teräshilojen pinnoille. Pahimmillaan magnetiittia on kerääntynyt niin runsaasti, että virtaus sauvanippujen läpi on heikentynyt. Virtauksen pieneminen nostaa polttoainesauvojen lämpötilaa, jolloin suojakuoren korrosio nopeutuu ja paine polttoainesauvojen sisällä kasvaa. Vaarana on, että suojakuoret korrodoituvat vajaan käyttöjakson aikana niin, että tuloksena on polttoainevuotoja. Laitoksia on jouduttu tämän vuoksi ajamaan alas kesken käyttöjakson.

Korrelaation perusteella soodakattiloiden putkien oksidikerros paksuuntuu suhteellisen alhaisen lämpövuon ansiosta hitaasti. Jos maksimilämpövuon suuruudeksi oletetaan konservatiivisesti 400 kW/m^2 , kestäisi vähintäänkin 9 - 10 vuotta, ennen kuin oksidikerroksen paksuus tavoittaa tason, jolla esim. B&W suosittaa peittausta.

Kattiloilla, joilla vesikemiassa käytetään natriumfosfaatin lisäksi myös muita kemikaaleja, oksidikerroksen paksuuntumisnopeus voi ilmeisesti poiketa huomattavastikin edellä esitetystä.

Esimerkin tavasta, jolla likaantuminen voi tällaisilla kattiloilla pahimmillaan edetä, tarjoaa Kaipolan kattila. Kaipolan kattilassa todettiin vuotoja maaliskuussa ja kesäkuussa 1999, kun kattila oli ollut käytössä kahdeksan vuotta. Vuotojen jälkeen tehdyissä tarkastuksissa ja näyteputkien analyysissä todettiin erityisesti tulipesän nokan alapuolisella alueella runsaita kerrostumia putkien sisäpinnoilla. Toinen vaurioituneista putkista on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Kaipolan kattilan kakkospolttimen vasen reunaputki tulipesästä katsottuna. Virtaussuunta putkessa vasemmalta oikealle.

Putken sisäpuoliset kerrostumat sekä vauriokohdassa että ehjällä osalla olivat hyvin paksut, useita satoja mikrometrejä. Kaipolan kattilan sisäpuolisten kerrostumien poikkeuksellisen paksuuden ansiosta olosuhteet ovat olleet vetyhyökkäykselle suotuisat luultavasti jo useiden vuosien ajan ennen vaurioiden syntyä. Vaurioiden syntyä koettua aikaisemmin on mahdollisesti estänyt vetyhyökkäykselle altistavien epäpuhtauksien alhainen pitoisuus kattilavedessä. Kaipolassa on käytetty ohjearvona kattilaveden johtokyvyille DENÅ:n 160 barin paineluokan rajaa $40 \mu\text{S/cm}$ (4 mS/m).

Havaittujen vaurioiden korjauksen jälkeen Kaipolan kattila peitattiin ja vesikemiaa muutettiin lopettamalla amiinien käyttö ja siirtymällä natriumfosfaatin käyttöön. Peittauksen jälkeen tehdyssä sisäpuolisessa kameratarkastuksessa havaittiin useissa tulipesän putkissa syöpymiä, joten vaurioiden ennaltaehkäisemiseksi putket vaihdettiin 6 m korkuiselta vyöhykkeeltä kaikilla tulipesän seinillä.

Amerikkalaisissa tutkimuksissa on todettu, että amiinien käyttö nopeuttaa raudan kertymistä erityisesti niissä osissa putkistoa, joissa höyrypitoisuus on korkea (TR-108004, 1997). Kyseisessä tutkimuksessa selvitettiin raudan kertymistä ydinvoimalaitosten höyrystimiin, joiden putket ovat tehty nikkeli-kromi-rauta-seoksesta (materiaalina Inconel 600), joten itse putkimateriaalin korrodoituminen voitiin sulkea pois likaantumisen aiheuttajana. Soodakattilassa ohitusputkien alaosassa veden höyrypitoisuus on luultavasti suurempi kuin muussa osassa putkistoa, koska höyrykuplat kohoavat virtauksessa nopeammin kuin vesi ja pyrkivät siten kerääntymään aukon alaosan mutkan muodostaman nokan alle. Tämä mekanismi selittäisi myöskin kuvassa 12 näkyvien kerrostumien keskittymisen putken keskilinjalle, jossa lämpövuoto on kaikista suurin ja höyrypitoisuus siten korkein. Tutkimuksissa on myös todettu, että hematiitin kertyminen on nopeampaa kuin magnetiitin kertyminen, joka selittäisi sen, miksi erityisesti mutkien kohdalla sisäpuolisten kerrostumien väritys on usein punaisempi kuin suorissa osissa putkea.

Kaipolan kattilan poikkeuksellisen nopean likaantumisen syytä ei ole selvitetty. Kaipolan kattilassa lämpövuot ovat olleet todennäköisesti jonkin verran suurempia kuin soodakattiloilla, mutta tämä ero ei mitä luultavimmin selitä sitä, miksi oksidikerros on

paksuuntunut Kaipolassa paljon nopeammin kuin yleensä esim. trinatriumfosfaattia käyttävillä kattiloilla. Myöskään syöttöveden rautapitoisuus Kaipolassa ei tietävästi ole ollut poikkeuksellisen korkea, vaikkakin kattilan nopea likaantuminen viittaisi vahvasti nopeaan korroosioon lauhde- tai syöttövesijärjestelmässä.

3.4 Hitsisaumojen vaikutus kerrostumien syntyyn

Rautaa kertyy kattilassa myös kohteisiin, joissa virtauksen rajakerros on ohuimmillaan. Näitä ovat mutkien ohella kohteet, joissa putkessa on jokin epäjatkuvuuskohta, kuten esim. hitsisauma. Epäpuhtauksia voi kerääntyä sauman päälle, mikäli se nousee pintaa korkeammalla puhkaisten rajakerroksen. Pinnasta koholla oleva sauma toimii samalla lämmönsiirtoa tehostavana ripana, joten lämpövuon sauman pinnan yli on pienempi kuin muissa osissa putkea. Suhteellisen pienen lämpövuon ansiosta kiehuminen on vähäisempää, joten epäpuhtauksien väkevöityminen, paikallisesti paksusta magnetiittikerrostumasta huolimatta³, ei välttämättä ole voimakasta. Tämä saattaisi selittää sen, että tiedossa olevissa vetyhyökkäystapauksissa ei yhtään vauriota ole alkanut suoralla putkiosuudella koholla olevasta hitsisaumasta. Kirjallisuudesta on sen sijaan löydettävissä useita viittauksia vaurioihin, jotka ovat sijoittuneet hitsisaumaan. Useimmiten saumaa ei ole kuitenkaan kuvattu tarkasti. Ainoastaan yhdessä lähteessä on esitetty vauriosaumasta valokuvia (kuvat 13 ja 14).



Kuva 13. Hitsin sisäpinta kylmältä puolen putkea (Hendrix, 1995).

Kuten kuvasta 13 havaitaan, ei ko. saumassa ole ollut lainkaan sisäpuolista palkoa, vaan sauma on likimain samassa tasossa putken pinnan kanssa. Sauma ei kuitenkaan ole tasainen, vaan siinä on kuoppia ja uria, jotka ovat putken kuumalla puolella todennäköisesti täyttyneet magnetiitilla. Magnetiittikerros on myös kerännyt epäpuhtauksia, joiden ansiosta korroosio on lähtenyt liikkeelle. Lopputulos on esitetty kuvassa 14.

³ Esimerkiksi Kotkasta saadussa näyteputkessa oksidikerroksen paksuus hitsisauman päällä on jopa yli 400 µm, kun hitsisauman vieressä kerroksen paksuus on vain noin 150 µm.



Kuva 14. Vaurioituneen putken sisäpinta (veden virtaussuunta oikealta vasemmalle) (Hendrix, 1995).

Vaurio tapahtui kattilalla, jolla kattilaveden pH:n säätöön käytettiin koordinoitua fosfaatin syöttöä. Oksidikerroksen väristä päätellen kattilaveden happipitoisuus on ollut korkea mahdollistaen hematiitin syntymisen. On mahdollista, että tämä on myötävaikuttanut vaurion syntyyn kiihdyttämällä korroosiota hitsisaumassa, johon vedessä olleet epäpuhtaudet ovat kertyneet. Vastaava ilmiö on todettu autoklaavikokeissa, joissa havaittiin hiiliteräksen korrodoituvan kattilaolosuhteissa nopeasti, kun vedessä on sekä happea että neutraalia suolaa (natriumkloridia) (Ashford et al., 1974).

4 VESINORMIT

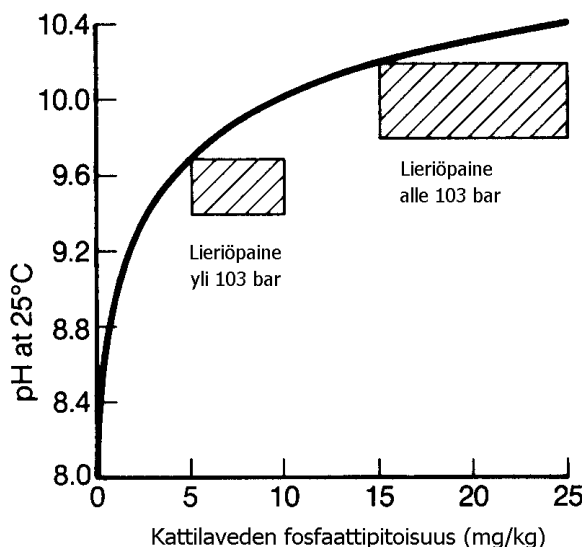
4.1 Soodakattiloiden vesikemia

Lieriökattiloissa käytetään useimmiten nk. alkaalista ajotapaa, jossa kattilaputkien korroosio pyritään minimoimaan pitämällä kattilaveden pH korkeana ja rajoittamalla hapen pitoisuus kattilavedessä mahdollisimman alhaiseksi. Alkaalisen ajotavan etuna on, että se tarjoaa suhteellisen hyvän suojan epäpuhtauksia vastaan.

Alkalista ajotapaa käyttävät kattilat voidaan jakaa sen mukaan, käytetäänkö veden pH:n säätöön haihtumattomia alkaleja, kuten natriumfosfaattia tai lipeää, vai haihtuvia alkaleja, kuten ammoniakkia tai amiineja. Eniten käytettyjä kemikaaleja ovat natriumfosfaatin eri yhdisteet.

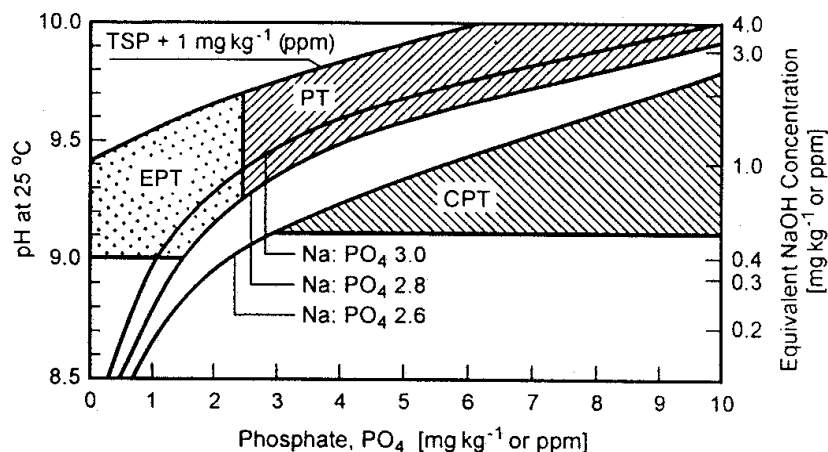
Maailmalla yleisesti käytetty ajotapa korkeapaineisilla lieriökattiloilla oli aikaisemmin nk. koordinoitu fosfaatin syöttö, jossa pääasialliset syötettävät kemikaalit ovat trinatriumfosfaatti Na_3PO_4 ja dinatriumfosfaatti Na_2HPO_4 . Yhteistä koordinoitua fosfaatin syöttöä käyttäville kattiloille on, että niillä kattilaveden pH pyritään pitämään alle kuvassa 15 esitetyn käyrän, joka saavutetaan käytettäessä pH:n säädössä pelkästään trinatriumfosfaattia. Sen sijaan fosfaatin pitoisuutta ja natriumin ja fosfaatin suhdetta koskevissa tavoitearvoissa on maiden kesken eroja. Suomessa on koordinoitua syötöllä yleensä tarkoitettu ajotapaa, jossa Na/PO_4 -suhde pyritään pitämään alle 3.0 ja fosfaatin pitoisuus kattilavedessä pidetään alueella 10 - 20 mg PO_4/kg paineluokissa 35 - 90 bar ja 7 - 15 paineluokissa 67 - 125 bar (DENÅ:n suositus). Tämä käytäntö vastaa likimain mm. CE:n vuonna 1981 suosittamaa ajotapaa, joka on esitetty kuvassa 15.

Myöhemmin koordinoitua fosfaatin syöttöä tarkennettiin Yhdysvalloissa siten, että optimaaliseksi Na/PO_4 -suhteeksi esitettiin arvoa 2.6 ja sallituksi vaihtelualueeksi 2.1 - 2.8. Alueen ylärajaa laskettiin hieman 3.0:n alle kattilan suojaamiseksi lipeäsyöpymältä, kun taas alaraja asetettiin niin, että käyttöön ei pitänyt liittyä happaman syöpymän vaaraa. Samalla rajoitettiin myös fosfaatin määrää kattilavedessä asettamalla maksimipitoisuudeksi 10 mg/l (välitulistuksen kanssa) tai 20 mg/l (ilman välitulistusta) (EPRI Consensus Guidelines, 1986).



Kuva 15. Kattilaveden pH ja fosfaattipitoisuus käytettäessä koordinoitua fosfaatin syöttöä (Singer, 1981).

Sittemmin on koordinoitua fosfaatin syötön rinnalle kehitetty muitakin fosfaatin syöttötapoja, jotka eroavat koordinoitua fosfaatin syötöstä lähinnä käytettyjen fosfaattipitoisuuksien ja -yhdisteiden suhteen. Tällainen ajotapa on mm. yhtenevä fosfaatin syöttö (englanniksi congruent phosphate treatment), jossa Na/PO₄-suhteen yläraja on 2.6 (Dooley et al., 2001). Käytössä on myös ajotapoja, joissa fosfaatin ohella pH:n säätöön käytetään lipeää. Fosfaatin pitoisuudesta riippuen tätä ajotapaa kutsutaan joko tasapainoiseksi tai nk. perinteiseksi fosfaatin syötöksi (kuva 16).



Kuva 16. Kattilaveden pH ja fosfaattipitoisuus käytettäessä yhtenevään fosfaatin syöttöä (CPT), tasapainoista fosfaatin syöttöä (EPT) tai fosfaatin syöttöä (PT) (Dooley et al., 2001).

Amerikkalaisista käytännöistä poiketen on Suomessa yleisimmin käytössä nk. perinteinen fosfaatin annostus, jossa fosfaattipitoisuudelle ja alkalisuudelle (pH ja p-arvo) on annettu erilliset raja-arvot.

Lieriökattiloilla käytetään vesi-höyrykierron alkalointiin myös haihtuvia kemikaaleja, kuten ammoniakkia ja amiineja, joko pelkästään tai yhdessä haihtumattomien alkalien kanssa. Haihtuvien alkalien etuna on, että ne kulkeutuvat höyryn mukana ja edesauttavat korroosion estoa höyrylinjoissa ja lauhduttimissa. Tiettyjen amiinien

avulla on voitu myös parantaa kattilaputkien suojausta lipeän aiheuttamaa syöpymistä vastaan. Haihtuvien amiinien käytön haittapuolena puolestaan on, että ne tarjoavat kattilassa heikomman suojan happamia epäpuhtauksia vastaan kuin haihtumattomat alkalit.

Aikaisemmin yleisesti käytetty ammoniakki on useissa ydinvoimaloissa korvattu morfoliinilla, jonka avulla on voitu vähentää eroosio-korroosiota erityisesti matalapaineisissa höyrylinjoissa. Morfoliinin sijasta ja lisäksi on käytetty myös muita amiineja, kuten sykloheksyliamiinia, etanoliamiinia (ETA), dietanoliamiinia (DEA), dimetyyliamiinia (DMA), butanoliamiinia ja aminometyylipropanoli, jotka ovat morfoliinia vahvempia emäksiä. Käytössä on myös nk. kalvoa muodostavia amiineja, kuten oktadesylamiini.

Seuraavassa esitellyt syöttö- ja kattilavesisuositukset ovat tehty kulloisessakin maassa ja kulloisenakin ajanjaksona yleisimmin käytetyille vesikemioille ja materiaaleille. Näitä vesikemioita tai tyypillisiä materiaaleja ei yleensä ole esitelty yksityiskohtaisesti alkuperäisten suositusten yhteydessä, eikä tällaista esittelyä ole sisällytetty tähänkään katsaukseen. On kuitenkin syytä huomata, että vesikemiat ja materiaalit ovat vuosien saatossa muuttuneet, kun ajotavoista on kehitetty uusia variaatioita ja käyttöön on otettu uusia kemikaaleja, joita on voitu käyttää joko yksin tai yhdessä jo aiemmin käytettyjen kemikaalien kanssa. Suurimmat muutokset liittyvät erilaisten natriumfosfaattiyhdisteiden käyttöön ja käytettyihin pitoisuuksiin sekä erilaisten amiiniyhdisteiden käyttöön. Sekä natriumfosfaatin että amiinien tarjoaman suojan tehokkuus riippuu käytetyistä yhdisteistä ja pitoisuuksista, joten suosituksia, joissa ajotavat on jaettu karkeasti yksinomaan sen mukaan, käytetäänkö pH:n säädössä ”haihtuvia” vai ”haihtumattomia” alkaleja, voidaan pitää ainoastaan suuntaa-antavina. Käytännössä kattilavesikemikaaleja ja niiden pitoisuuksia valittaessa tulisikin huomioida suositusten ohella myös mm. syöttöveden laatu ja siinä odotettavissa olevat häiriöt sekä kiertopiirissä käytetyt materiaali, erityisesti kupari.

4.2 Yhdysvallat

Yhdysvalloissa tehtiin 1960- ja 1970-lukujen vaihteessa sekä kokeellisia tutkimuksia että käyttökokeusselvityksiä erilaisten vesikemioiden tehokkuudesta kattilan korroosion estossa. Tehtyjen selvitysten perusteella laadittiin vuonna 1971 ensimmäiset syöttö- ja kattilavesisuositukset yli 138 bar kattiloille, joilla käytetään kattilaveden pH:n säätöön koordinoitua fosfaatin syöttöä (kattilat ilman lauhteenpuhdistusta) tai ammoniakkia (kattilat, joilla on lauhteenpuhdistus) (taulukko 8). Matalampien paineluokkien kattiloille vastaavat vesinormit laadittiin myöhemmin ASMEn (American Society for Mechanical Engineers) toimesta (taulukko 9).

Taulukko 8. Yhdysvaltalaiset syöttö- ja kattilavesisuositukset vuodelta 1971 kattiloille, joilla käyttöpaine on 138 bar (2000 psig) tai korkeampi (ks. Grabowski, 1989).

			Kattilavesi	
	Syöttövesi		Ei lauhteen- puhdistusta	Lauhteen- puhdistus
Happi (mg/kg)	< 0.007	Kiintoaine*** (mg/kg)	< 15	0 - 5
Kokonaisrauta (mg/kg)	< 0.010	PO ₄ (mg/kg)	2 - 7	-
Kokonaiskupari (mg/kg)	< 0.005	Na/PO ₄	2.6	-
Kovuus (mg/kg CaCO ₃)	0	OH (mg/kg)	< 1.0	-
CO ₂ (mg/kg)	0	pH @ 25°C	9 - 10	9 - 9.5
Org. aines (mg/kg)	0	Silikaatti (mg/kg)	paineen mukaan	paineen mukaan
pH @ 25°C	8.8 - 9.2* 9.3 - 9.5**			

* Kun piirissä on kuparia ** Kun piirissä ei ole kuparia *** Kiintoaineella tarkoitetaan liukoisia suoloja, joiden pitoisuus mitataan haihduttamalla vesi ja punnitsemalla jäljelle jäänyt kiinteä aine

Taulukko 9. ASME:n syöttö- ja kattilavesisuositukset vuodelta 1979 (Consensus on Operating Practices, 1979).

	Käyttöpaine (bar)	
Syöttövesi	69 - 103.4	103.5 - 137.9
Happi (mg/kg)	< 0.007	< 0.007
Kokonaisrauta (mg/kg)	< 0.010	< 0.010
Kokonaiskupari (mg/kg)	< 0.010	< 0.010
Kovuus (mg/kg CaCO ₃)	ei havaittavissa	ei havaittavissa
pH @ 25°C	9.0 - 9.6	9.0 - 9.6
Kattilavesi		
Silikaatti (mg/kg)	< 2	< 1
Johtokyky @ 25°C ilman neutralointia (mS/m)	< 15	< 10

* Lämpövuon ollessa > 473.2 kW/m² (150 000 Btu/ft²/hr) suositellaan käytettävän korkeamman paineluokan arvoja

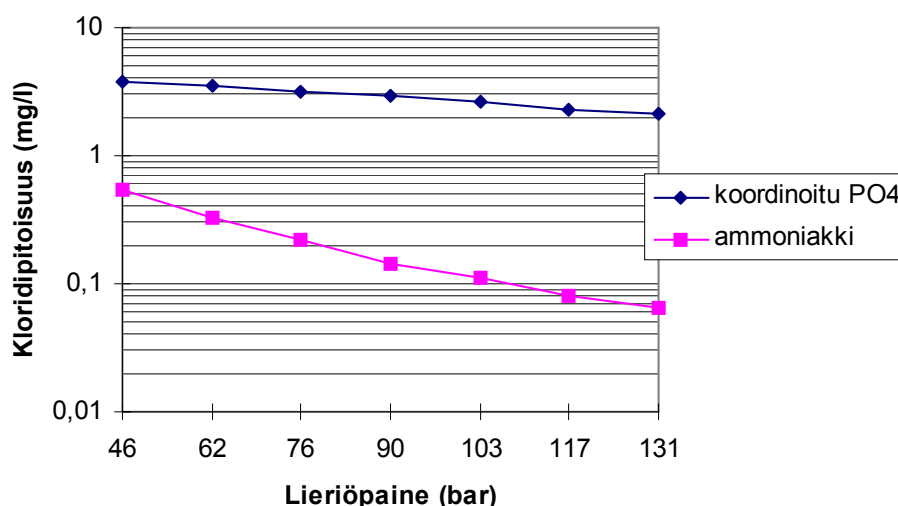
ASME:n suositukset on päivitetty vähäisin muutoksin vuonna 1994 (Consensus on Operating Practices, 1994). Kattilaveden osalta ainoa muutos on, että paineluokassa 103 - 138 bar johtokykyrajaa on laskettu 10 mS/m:stä 8 mS/m:iin. ASME:n suosituksessa ei ole esitetty perusteluja valitulle lämpövuorajalle (473.2 kW/m²). Ilmeisesti syynä valitulle rajalle on, että ko. lämpövuoto oli suurin, jotka tuolloin tehdyissä kokeissa oli käytetty. Kun tietoa koeteltua suuremman lämpövuon vaikutuksista ei ollut, pyrittiin suositus laatimaan tältä osin konservatiivisesti.

Myös amerikkalaiset kattilavalmistajat antoivat sekä omia että yhteisiä suosituksia, joissa kattilaveden puhtausvaatimukset on määritelty lähinnä kiintoainemäärän perusteella. ABMA:n (American Boiler Manufacturers' Association) suositusten mukaan paineluokassa 900 - 1000 psig (62 - 69 bar) suurin suositeltu liuenneen kiintoaineen pitoisuus - syöttöveden kiintoainepitoisuudesta riippuen - on 125 - 625 mg/kg ja paineluokassa 1001 - 1800 psig (69 - 124 bar) 100 mg/kg (ks. Grabowski, 1989, Reeves, 2001). Johtokyvyn avulla ilmoitettuna⁴ ko. rajat ovat (käyttäen kerrointa 0.08) 10 - 50 ja 8 mS/m (johtokyky mitattuna neutraloinnin jälkeen).

Lähinnä voimalaitosten käyttäjien yhteinen tutkimuslaitos EPRI julkaisi vuonna 1986 - joitakin vuosia valmistajien jälkeen - omat suosituksensa sekä fosfaatteja että haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille. Fosfaatin osalta suositukset tarjoavat annostelutavaksi koordinoitua syöttöä ($\text{Na}/\text{PO}_4 = 2.1 - 2.8$, optimiarvo ≈ 2.6) tarpeen mukaan ammoniakilla tuettuna. Aikaisemmista suosituksista poiketen EPRI:n suositukset sisältävät omat ohjearvonsa mm. kattilaveden natrium-, kloridi- ja sulfaattipitoisuudelle. Nämä ohjearvot on määritetty turbiinin asettamien höyryn puhtausvaatimusten perusteella.

Normaalin käytön tavoitearvojen lisäksi EPRI:n ohje sisälsi suositukset toimenpiderajoiksi. Esimerkiksi kattilaveden pH:n laskiessa ohjeessa suositetaan välitöntä alasajoa, kun $\text{pH} < 8$ fosfaatteja käytettäessä ja kun $\text{pH} < 7.5$ haihtuvia alkaleja käytettäessä (ks. Grabowski, 1989).

EPRI:n suosituksesta on julkaistu mm. kloridin normaalin käytön tavoitearvot, jotka on laadittu kloridin pitoisuuden rajoittamiseksi höyryssä turbiinin matalapaineosassa alle 0.003 mg/kg (Dooley et al, 2001). Normaalin käytön tavoitearvot sekä koordinoitua fosfaatin syöttöä että haihtuvia kemikaaleja (esim. ammoniakkia) käyttävillä kattiloilla on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17. EPRI:n suositus kattilaveden maksimikloridipitoisuudeksi normaalin käytön aikana koordinoitua fosfaatin syöttöä tai haihtuvia kemikaaleja käyttävillä kattiloilla (turbiinissa välitulistus).

⁴ ASME:n suosituksessa on todettu, että liuenneen kiintoaineen määrä on muutettavissa johtokyvyksi käyttämällä veden laadusta riippuvaa kerrointa, joka tyypillisesti on 0.075 - 0.08 mitattaessa johtokyky neutraloinnin jälkeen ja 0.05 - 0.07 ilman neutralointia ja käytettäessä johtokyvyn yksikkönä mS/m.

Samaisten käyrien on todettu pätevän muillakin fosfaatin syöttötavoilla niin, että fosfaatin pitoisuuden ollessa yli 2.5 mg/l voidaan aina soveltaa koordinoitulle syötölle tehtyä käyrää, kun taas tasapainoista syöttöä käytettäessä (fosfaatin pitoisuus alle 2.5 mg/l) kloridin suositusrajaksi sopii haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille tehty raja (Dooley et al., 2001). Ilmeisesti edellisessä tapauksessa kloorin oletetaan esiintyvän kattilavedessä pääosin natriumkloridina, joka suhteellisen heikosti haihtuvana kulkeutuu turbiinille lähinnä kosteuden mukana, kun taas jälkimmäisessä tapauksessa kloori voi esiintyä jonain haihtuvampana yhdisteenä, kuten ammoniumkloridina.

Dooley et al.'n mukaan kuvan 17 käyrät kuvaavat myös suojaa, jonka erilaiset vesikemiat tarjoavat vetyhyökkäyksiä vastaan. Näkemyksensä tueksi he esittävät kolme tapausta, jossa vetyhyökkäys on tapahtunut kattiloilla, joiden lieriöpaine on 103 - 198 bar ja joilla fosfaatin ja kloridin normaalit pitoisuudet kattilavedessä olivat alle 1 PO₄mg/kg ja 0.1 - 0.5 mg/kg. Kloridin pitoisuudet olivat olleet ko. kattiloilla alle kuvassa 17 esitetyn koordinoitun fosfaatin syötön rajan, mutta huomattavasti yli haihtuvia kemikaaleja käyttäville kattiloille annetun tavoitekäyrän.

EPRI on laatinut 1990-luvun loppupuolella uudet vesisuositukset kattilalaitoksille. Näistä on julkaistu syöttövettä koskeva suositus (taulukko 10).

Taulukko 10. EPRI:n syöttövesisuositus vuodelta 1996 ammoniakkia tai haihtumattomia alkaleja käyttäville lieriökattiloille ilman välitulistusta (ks. Bursik, 2001).

Syöttövesi	N	H1	H2	H3
pH @ 25°C (ammoniakki)	9.2 – 9.6 8.8 – 9.1*	< 9.2, >9.6 <8.8, >9.1		
pH @ 25°C (PO ₄ tai NaOH)	9.2 – 9.6 8.8 – 9.2*	< 9.2, >9.6 < 8.8, >9.2		
Kationinvaihtimen jälkeen mitattu johtokyky (μS/cm)	< 0.2	< 0.45	< 0.85	> 0.85
Kokonaisrauta (μg/kg)	< 5	> 5		
Kokonaiskupari (μg/kg)	< 2	> 2		
Happi (μg/kg)	1 – 10 < 5*	< 15 < 10*	< 20 < 20*	> 20 > 20*

* piirissä kuparia

Taulukossa 10 kuvaa sarake N normaalin ajon aikaista arvoa ja sarakkeet H1 – H3 ajoalueita (hälytysrajoja), joilla kattiloiden käyttö on suositeltavaa ainoastaan tietyssä laajuudessa. Tasaisesti käytetyillä kattiloilla ajo alueella H1 tulisi rajoittua kahteen viikkoon vuodessa, alueella H2 kahteen päivään ja alueella H3 yhteen tuntiin. Käytännössä siis suosituksen mukaan johtokyvyn noustessa yli 0.85 μS/cm tai happipitoisuuden yli 20 μg/kg tulisi kattila ajaa välittömästi alas.

4.3 Iso-Britannia

Iso-Britanniassa laadittiin suosituksia sekä CEGB:n (Central Electric Generating Board of United Kingdom) että British Standards Institutionin toimesta (taulukot 11 ja 12). Suositusten laadinnassa huomioitiin erityisesti vetyhyökkäykset, joista Englannissa oli suhteellisen runsaasti kokemuksia, ja aiheeseen liittyen 1960- ja -70-luvuilla tehtyjen tutkimusten tulokset (Mann, 1977).

Taulukko 11. CEGB:n syöttö- ja kattilavesisuositukset vuodelta 1975 (ks. Grabowski, 1989).

Syöttövesi (kaikki paineluokat)		
Happi (ennen ekonomaiseria)		< 0.005 mg/kg
Rauta + kupari + nikkeli (kokonaisarvot ennen ekonomaiseria)		< 0.02 mg/kg
Kattilavesi - pH:n säätö fosfaatilla ja lipeällä		
Käyttöpaine	Natriumhydroksidi (min - max) (mg/kg)	Kloridi (mg/kg)
60	5 - 1.5·NaCl	< 6
100	5 - 1.5·NaCl	< 4
165	2 - 1.5·NaCl	< 2
165*	0.5 - 1.5·NaCl	< 0.5
Kattilavesi - pH:n säätö haihtuvilla kemikaaleilla		
kaikki paineluokat	-	< 0.2

* kattilat, joiden polttoaineena on öljy ja jäähdytykseen käytetään merivettä

BSI:n suosituksen mukaan fosfaattia ei tarvita, jos kattilavedessä ei ole lainkaan kovuutta aiheuttavia kalsiumia ja magnesiumia. Lisäksi kattiloilla, joilla lieriöpaine on yli 130 bar, suositellaan pidättäytyttävän fosfaatin käytöstä poikkeustilanteita lukuun ottamatta. Fosfaattia ei myöskään tulisi käyttää niin korkeina pitoisuuksina, että fosfaatti piiloutuu tehon noustessa.

Taulukko 12. BSI:n syöttö- ja kattilavesisuositukset (BSI, 1978)

Lieriöpaine (bar)	60 - 79	80 - 99	100-119	120-129	>130
Syöttövesi (ennen ekonomaiseria)					
pH	8.5 - 9.5	8.5 - 9.5	8.5 - 9.5	8.5 - 9.5	8.5 - 9.5
Happi (mg/kg) max	0.01	0.01	0.005	0.005	0.005
Rauta + kupari + nikkeli (kokonaisarvot) (mg/kg) max	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Kattilavesi					
Fosfaatti PO ₄ (mg/kg)	12 - 29	6 - 23	2.9 - 12	1.7 - 5.8	0.6
OH (CaCO ₃)(mg/kg) min	60	30	10	5	2
kokonaisalkali (CaCO ₃) max	300	200	100	40	10
liuennut kiintoaine (mg/kg) max	1200	700	350	100	15
kloridi (mg/kg) max	-	.	10	5	1

4.4 Saksa

Saksassa suosituksia on antanut VGB (Verenigung der Grosskraftwerksbetreider) (taulukot 13 ja 14).

VGB:n suositukset on laadittu kattiloille, joiden syöttövesipiirissä ei ole kuparia. Tämän vuoksi happipitoisuutta koskeva suositusraja on voitu asettaa ylemmäs kuin joissakin muissa suosituksissa.

Taulukko 13. VGB:n syöttövesisuositus vuodelta 1988 alkalivesikemiaa käyttäville kattiloille

	Tavoitearvo	Normaali käyttö
Kokonaisrauta Fe (mg/l)	< 0.020	0.010
Kokonaiskupari Cu (mg/l)	< 0.003	0.001
Silikaatti SiO ₂ (mg/l)	< 0.020	0.005
Natrium Na (mg/l)	< 0.010	0.002
Johtokyky @ 25°C kationinvaihtimen jälkeen (µS/cm)	< 0.2	0.1
pH @ 25°C (haihtuvia alkaleja käytettäessä)	9 - 10	
Happi (mg/l)	< 0.100	

Taulukko 14. VGB:n kattilavesisuositus vuodelta 1988 lieriökattiloille

	Haihtumattomat alkalit		Haihtuvat alkalit	
Käyttöluokka (bar)	< 136	> 136	kaikki	
Lämpökuorma (kW/m ²)	kaikki		< 250	> 250
Johtokyky @ 25°C kationinvaihtimen jälkeen (µS/cm)	< 50		< 5	< 3
pH @ 25°C	10 ± 0.2	9.5 ± 0.2	syöttöveden pH:n mukaan	
Fosfaatti PO ₄ (mg/l)*	< 6	< 3	-	

*Trinatriumfosfaattia käytettäessä

VGB:n suosituksessa on lisäksi mainittu, että taulukossa 14 mainittu, haihtumattomia alkaleja koskeva pH-arvo tulee säätää ensisijaisesti NaOH:lla. Jos pH:n säätöön käytetään trinatriumfosfaattia, tarvitaan NaOH:ia lisäksi vain, kun vaadittua pH-arvoa ei saavuteta fosfaatin ohjearvojen mukaisella trinatriumfosfaatin lisäämisellä.

4.5 Suomi

Suomalaisilla soodakattiloilla on yleensä sovellettu DENÅ:n (Dansk Kedelforening + Energia-Ekono + Norsk Dampkjelforeningen + Ångpannaföreningen) suositusta vuodelta 1985. Suositus syöttöveden osalta on esitetty taulukossa 15 ja kattilaveden osalta taulukossa 16.

Taulukko 15. DENÅ:n syöttövesisuositukset vuodelta 1985.

	Lieriöpaine (ylipaine bar)	
Valvottavat suureet	< 67	> 67
pH @ 25°C	8.5 - 9.5 (9.2 jos järjestelmässä on kuparimetalleja)	
Happi mg/kg	< 0.01	< 0.01
Kovuus (mmol/kg)	< 0.0015	< 0.0005
Kokonaisrauta (mg/kg)	< 0.05	< 0.02
Kokonaiskupari (mg/kg)	< 0.01	< 0.003
KMnO ₄ -kulutus, silikaatti, natrium ja kalium, johtokyky	Kattilavesivaatimukset huomioon ottaen	
Öljy, liete, vaahtoaineet	Ei osoitettavissa	

DENÅ:n suosituksen mukaan lämpökuorman noustessa paikallisestikin yli 230 kW/m² olisi kaikilla kattilapaineilla sovellettava, silikaattia lukuun ottamatta, 160 bar ohjearvoja ja korkeamman paineluokan syöttövesiarvoja. Tiedossa ei ole, mihin esitetty raja lämpövuolle perustuu.

Taulukko 16. DENÅ:n kattilavesisuositukset vuodelta 1985.

	Lieriöpaine (ylipaine bar)					
Valvottavat suureet	24	35	67	90	125	160
pH yläraja	9.1 + lg ₍₂₅₎ [mS/m])*					
pH alaraja	9.5	9.5	9.0	9.0	8.5	8.5
Hk _{8,2} I (mmol/kg) <	8	6	2	0.75	0.20	0.05
Hk _{8,2} II (mmol/kg)	1 - 8	1 - 6	1 - 2			
Johtokyky* @ 25°C (mS/m) <	400	350	80	40	15	4
Natrium ja kalium (mg/kg) <	800	650	150	80	30	8
Fosfaatti (mg/kg) II	10 - 20	< 15	< 15	2 - 6	2 - 6	2 - 6
Silikaatti (mg/kg) <	60 + 6p	35 + 3.5p	7	3.0	1.0	0.35
KMnO ₄ -kulutus (mg/kg) <	300	200	80	40	15	5

I Maksimi p-arvo vedenkäsittelystä riippumatta

II Käytettäessä fosfaatteja jäännöskovuuden sitomiseen. Käytettäessä koordinoitua fosfaattimenetelmää kattilaveden pH:n valvontaan 10 - 20 mg PO₄/kg paineluokissa 35 - 90 bar ja 7 - 15 paineluokissa 67 - 125 bar.

* = johtokyky kattilavedessä analysoituna neutraloidusta näytteestä

Hk_{8,2} = happokapasiteetti pH-arvolla 8.2 (aikaisemmin p-arvo)

4.6 CEN

Euroopan standardisoimisliitto CEN on parhaillaan laatimassa omaa kattilavesistandardia. Suomen standardisoimisliitto on CEN:n jäsen, joten ko. standardi tulee aikanaan voimaan Suomessakin.

Viimeisimmän luonnoksen mukaiset suositukset on esitetty taulukoissa 17 ja 18.

Taulukko 17. CEN:n syöttövesisuositus EN-12952-12 (luonnos) kattiloille, joiden käyttöpaine on yli 60 bar.

		Syöttövesi, jossa mukana liuenneita suoloja	Täyssuolanpoistettu syöttövesi
Käyttöpaine	bar	60 – 100	kaikki
Johtokyky @ 25°C	µS/cm	ei määritelty	ei määritelty
Johtokyky kationinvaihtimen jälkeen ^a @ 25°C	µS/cm	ei määritelty	< 0.2
pH @ 25°C ^b	-	> 9.2	> 9.2
Kovuus (Mg + Ca)	mmol/l	< 0.005	ei määritelty
Natrium- ja kalium (Na, K)	mg/l	ei määritelty	< 0.010
Kokonaisrauta (Fe)	mg/l	< 0.020	< 0.020
Kokonaiskupari (Cu)	mg/l	< 0.003	< 0.003
Silikaatti (SiO ₂)	mg/l	määritelty erikseen	< 0.020
Happi (O ₂)	mg/l	< 0.020	< 0.1
Öljy ja rasva	mg/l	< 0.5	< 0.5
Orgaaniset aineet (TOC)	mg/l	< 0.2	< 0.2
Permanganaatti	mg/l	3	5

^a Kattilakohtaisessa raja-arvossa tulee huomioida orgaanisten kemikaalien vaikutus

^b Jos piirissä on kuparia, tulee syöttöveden pH:n olla alueella 8.7 – 9.2.

Taulukko 18. CEN:n kattilavesisuositus EN-12952-12 (luonnos) kattiloille, joiden käyttöpaine on yli 60 bar (ilman silikaatin suositusarvoja).

	Syöttövesi, jossa on mukana liuenneita suoloja	Täyssuolanpoistettu syöttövesi johtokyky kationinvaihtimen jälkeen < 0.2 µS/cm ^a		
	Johtokyky < 30 µS/cm	Haihtumattomat alkalit		Haihtuvat alkalit
Käyttöpaine (bar)	60 – 100	< 100	> 100	kaikki
Johtokyky @ 25°C (µS/cm)	kuva 18	< 100	< 30	-
Johtokyky kationinvaihtimen jälkeen @ 25°C (µS/cm)	-	< 50 ^b	< 30 ^b < 40 ^c	< 5 ^d
pH @ 25°C	9.8 – 10.5	9.5 – 10.5	9.3 – 9.7	> 8.0 ^e
Alkaliteetti (mmol/l)	0.1 – 0.3	0.05 – 0.3	-	-
Fosfaatti (PO ₄) (mg/l) ^f	< 6	< 6	< 3	-

^a Ilman kemikaaleja

^b Kun fosfaattia ei käytetä

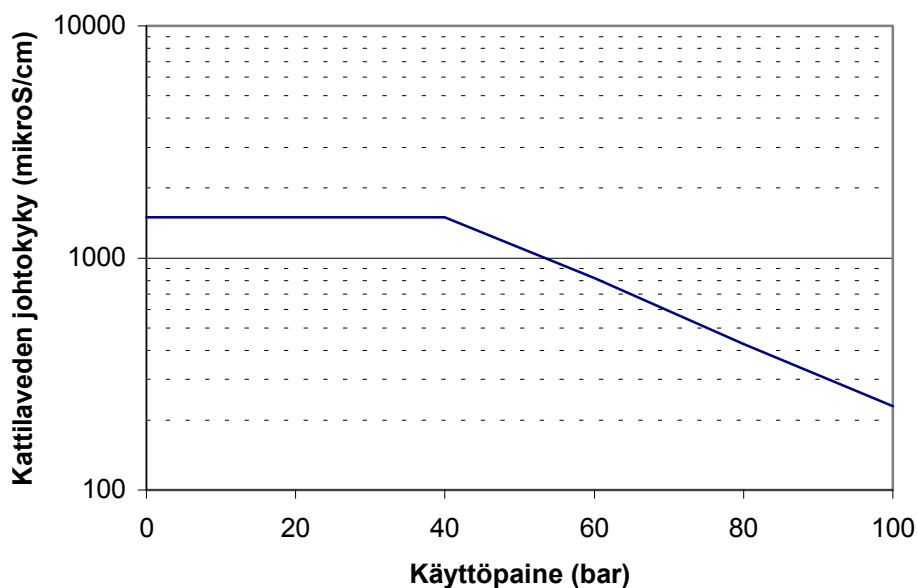
^c Kun fosfaattia käytetään

^d Jos lämpövuoto ylittää 250 kW/m², tulee rajana käyttää arvoa 3.

^e Säädettävä suure on syöttöveden pH, joka tulee olla yli 8.5, kun käyttöpaine on yli 60 bar.

^f Jos käytössä on koordinoitu syöttö, voivat fosfaattipitoisuudet olla korkeampia.

Kattilaveden johtokyvyn suositusmaksimiarvo on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Kattilaveden suurin suositeltu suora johtokyky CEN:n suosituksen mukaan, kun syöttövedessä on mukana liuenneita suoloja (syöttöveden johtokyky kationinvaihtimen jälkeen on yli $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$, mutta johtokyky ilman kationinvaihdinta alle $30 \mu\text{S}/\text{cm}$).

4.7 Suositusten vertailua

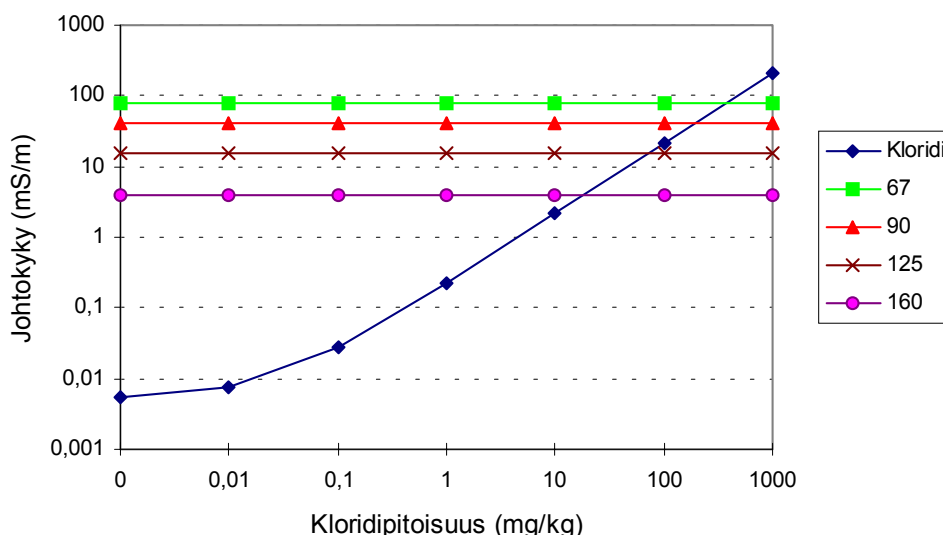
Vetyhyökkäyksien kannalta tärkeitä kattilavesisuureita ovat epäpuhtauksien sekä niitä neutraloivien kattilavesikemikaalien pitoisuudet. Epäpuhtauksien määrää kattilavedessä voidaan rajoittaa asettamalla suositusarvo joko kattilaveden johtokyvylle tai yksittäisten epäpuhtauksien pitoisuudelle. Amerikkalaisissa ja englantilaisissa suosituksissa on annettu suositusarvot mm. kloridin maksimipitoisuudelle, kun taas mm. VGB:n, DENÅ:n ja CEN:n suosituksissa on vetyhyökkäyksien kannalta tärkeiden epäpuhtauksien määrää rajoitettu ainoastaan epäsuorasti antamalla suositusarvo kattilaveden maksimijohtokyvylle.

Tarkastellaan ensin DENÅ:n suosituksia suhteessa VGB:n ja CEN:n suosituksiin. Soodakattilayhdistyksen tekemän kyselyn perusteella on suomalaisilla soodakattiloilla syöttöveden johtokyky on normaalioloissa lähellä CEN:n suosituksessa esitettyä raja-arvoa $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$. Syöttöveden puhtaus vastaa tällöin likimain täyssuolanpoistettua vettä. VGB:n ja CEN:n suositusten mukaan kattilaveden johtokyvyn kationinvaihtimen jälkeen tulisi tällöin olla alle 3 - 5 mS/m haihtumattomia alkaleja käytettäessä ja alle 0.3 - 0.5 mS/m haihtuvia alkaleja käytettäessä. DENÅ antaa suosituksen neutraloidusta näytteestä mitattavalle johtokyvylle, jonka tulisi olla korkeintaan 15 – 80 mS/m 67 – 125 barin paineluokissa ja 4 mS/m korkeimmassa 160 barin paineluokassa.

Kationinvaihtimessa poistetaan vesikiertoon annostellut haihtuvat alkalit, kuten ammoniakki, jotka lisäävät veden johtokykyä, ja muutetaan neutraalit suolat, kuten natriumkloridi, vastaaviksi hapoiksi. Happojen johtokyky on ko. suoloihin verrattuna 3 – 4 kertaa suurempi, joten kationinvaihtimessa vastaaviksi hapoiksi muuttuvat suolat nostavat happoelvytetyn kationinvaihtimen kautta mitattuna johtokykyä enemmän kuin suoraan tai neutraloidusta näytteestä mitattaessa. DENÅ:n suositus on kuitenkin

ilmoitettu neutraloidusta näytteestä mitattuna, joten sen voidaan olettaa olevan epätarkempi mittausta kattilaveden epäpuhtauksien kannalta kuin VGB:n ja CEN:n suositusten mukainen kationinvaihtimen jälkeen mitattu johtokyky. Lisäksi DENÅ:n suositusarvot ovat korkeampia kuin vastaavat VGB:n ja CEN:n suositusarvot. Edellä mainittujen syiden takia DENÅ:n suositusarvot sallivat käytännössä huomattavasti korkeammat epäpuhtauspitoisuudet kattilavedessä kuin VGB:n tai CEN:n suositukset. Erityisen suuri ero on, jos DENÅ:n suositusta sovelletaan haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille, joilla VGB:n ja CEN:n suositusarvot ovat selvästi tiukemmat kuin haihtumattomia alkaleja käyttäville kattiloille tarkoitetut suositusarvot.

DENÅ:n suosituksia voidaan verrata myös amerikkalaisiin ja englantilaisiin suosituksiin, joissa kloridille annetut maksimi-arvot ovat alle 120 barin paineluokassa tyypillisesti luokkaa 2 – 10 mg/kg käytettäessä haihtumattomia alkaleja ja luokkaa 0.1 – 0.2 mg/kg käytettäessä haihtuvia alkaleja. Ko. kloridipitoisuuksien vaikutusta kattilaveden johtokykyyn voidaan arvioida laskemalla kattilaveden johtokyky olettaen, että vedessä on epäpuhtautena ainoastaan kloridia. Näin tehdyn laskelman tulokset on esitetty kuvassa 19 yhdessä DENÅ:n suosituksen mukaisten johtokykyarvojen kanssa.



Kuva 19. Kloridin vaikutus veden johtokykyyn, kun veden pH on 7, ja DENÅ:n suosituksen mukaiset kattilaveden johtokyvyn maksimi-arvot eri paineluokissa.

Kuten kuvasta 19 havaitaan, kloridipitoisuuden ollessa 2 – 10 mg/l, jolla alueella ovat amerikkalaisten ja englantilaisten suositusten mukaisella maksimipitoisuudet haihtumattomia alkaleja käytettäessä, kloridi nostaa kattilaveden johtokykyä enimmillään noin 2 mS/m verran. Tällainen nousu on havaittavissa, mikäli kattilaveden johtokyky on normaalin ajon aikana luokkaa 4 mS/m, eli korkeimman paineluokan suositusarvon luokkaa. Alhaisemmissa paineluokissa kattilaveden johtokyky voi olla huomattavasti suurempi ilman että suositusarvot ylitetään, joten on mahdollista ja jopa luultavaa, että kloridin aiheuttama johtokyvyn lisäys ko. pitoisuuksilla jää havaitsematta.

Kattiloilla, joissa kattilaveden pH:n säädössä käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja, amerikkalaisten ja englantilaisten suositusten mukaiset kloridin maksimipitoisuudet kattilavedessä ovat luokkaa 0.1 – 0.2 mg/l. Näillä pitoisuuksilla kloridin vaikutus kattilaveden johtokykyyn on hyvin vähäinen, alle 0.1 mS/m. Tällainen lisäys kattilaveden johtokykyyn ei ole havaittavissa, mikäli kattilaveden johtokyky on yli 0.7 mS/m, kuten Soodakattilayhdistyksen tekemän kyselyn mukaan on tilanne kaikilla kyselyyn vastanneilla soodakattiloilla normaalin käytön aikana.

Erilaisten syöttövesi- ja kattilavesisuositusten sovellettavuutta käytäntöön voidaan arvioida tapahtuneiden vaurioiden perusteella. Esimerkki arviointiin sopivasta vauriotapauksesta on esitetty lähteessä (Mathews, 2001).

Lieriökattilalla, jonka käyttöpaine oli 165 bar ja jossa kattilaveden pH säädettiin trinitiumfosfaatilla ja lipeällä, todettiin syöttöveden johtokyvyn kasvaneen 0.02 – 0.04 mS/m normaalia korkeammaksi useiden kuukausien ajaksi. Johtokyvyn nousun oletettiin johtuvan pienestä vuodosta lauhduttimessa. Vuodon seurauksena myös kattilaveden johtokyky lähti hitaasti kasvamaan muiden kattilavesimittausten arvojen pysytellessä normaaleina. Kattilaveden johtokykymittauksen ylärajana oli 2 mS/m, joka raja saavutettiin jonkin aikaa vuodon alun jälkeen. Käyttöhenkilökunta ei kuitenkaan reagoinut tilanteeseen muutoin kuin kuittaamalla ylityksestä tulleen hälytyksen. Pian tämän jälkeen kattilassa todettiin vetyhyökkäyksen aiheuttama vuoto. Vuodon korjauksen jälkeen kattila peitattiin, vaikka edellisestä peittauksesta oli kulunut vain kaksi vuotta. Yhteensä korjaavat toimenpiteet vaativat kahdeksan päivän pituisen seisokin. Vaurion korjauksesta, peittauksesta ja varasähkön ostosta aiheutuneiksi kustannuksiksi arvioitiin noin 20 miljoonaa markkaa.

Edellä esitettyjen VGB:n ja CEN:n syöttövesisuositusten mukainen syöttöveden maksimijohtokyky (kationivaihtimen jälkeen) on 0.2 μ S/cm eli 0.02 mS/m, joten edellä kuvatussa tapauksessa ko. suositusarvot ylitettiin luultavasti selvästi. Toisaalta useilla teollisuuskäytössä olevilla kattiloilla ko. raja ylitetään jatkuvasti ilman, että tuloksena olisi kattilavaurioita, joten ei ole ihme, että johtokyvyn kasvuun ei reagoitu, vaikka asia tiedostettiin. Tilanteen vaarallisuuden toteaminen olisi edellyttänyt tarkempaa analyysiä johtokyvyn nousun syystä ja aiheuttajasta. Tämä olisi ollut mahdollista analysoimalla tarkemmin koko vesi-höyrypiiriin johtokykymittausten tulokset sekä syöttövesi- ja kattilavesinäytteet, jolloin olisi saatu selville luultavasti sekä vuodon paikka että kiertopiiriin vuotavat epäpuhtaudet määrineen. Mikäli esim. laboratorioanalyysissä olisi todettu, että kloridin määrä syöttö- tai kattilavedessä on nousussa ja mahdollisesti ylittää esim. EPRI:n tai CEGB:n suositusarvot, olisi lauhdutinvuodon vakavuus saattanut tulla ilmi ajoissa.

Edellä esiteltyjen kattilavesisuositusten ja eo. esimerkin perusteella vaikuttaa ilmeiseltä, että haihtumattomia alkaleja käyttävillä kattiloilla on periaatteessa mahdollista valvoa syöttöveden ja kattilaveden laatua vetyhyökkäysten eston kannalta riittävällä tarkkuudella jo nykyisinkin käytettyjen johtokyky- ja pH-mittausten avulla. Edellytyksenä kuitenkin on, että mittausten tulokset analysoidaan huolellisesti ja mahdollisten poikkeamien syyt selvitetään mm. tarkemmilla laboratorioanalyysillä. Käyttöhenkilökunnan kannalta tilanteen tekee erityisen hankalaksi se, että esim. johtokyvyn suhteen turvamarginaalit ovat niukat, eli pahimmillaan jo suhteellisen

pienetkin muutokset, jotka voivat jäädä helposti huomaamatta, voivat olla merkkejä vaarallisesta epäpuhtausvuodosta vesi-höyrypiiriin. Valvonnan helpottamiseksi on maailmalla käytössä myöskin jatkuvatoimisia kloridipitoisuusmittauksia. Mittauksia käytetään lähinnä kattiloilla, jotka käyttävät jäähdytykseen merivettä.

5 YHTEENVETO

Kattilaputkien vauriomekanismeja, joissa vaurio aiheutuu sisäpuolisesta korroosiosta, tunnetaan useita, joista yksi on vetyhyökkäys. Vetyhyökkäysten syntyyn vaikuttavat mm. seuraavat tekijät:

- kattilan lämpökuorma
- kattilaputkien lämpötila
- kattilaputkien sisäpuoliset kerrostumat
- kattilaveden laatu
- kattilavesikemikaalit.

Tässä selvityksessä tarkasteltiin näistä tekijöistä lähinnä neljää ensin mainittua.

Selvityksessä arvioitiin soodakattiloiden tulipesän seinien sula-altaan yläpuolisen osan keskimääräiset ja pakalliset lämpökuormat laskennallisesti kattilan lämpötaseen ja hiilikattiloille annetun lämpökuormajakautuksen perusteella. Soodakattilayhdistyksen tekemän kyselyyn saatujen vastausten perusteella lämpökuormissa ei kattiloiden kesken ole suuria eroja, joten arvio tehtiin ainoastaan yhdelle esimerkkikattilalle. Arvion mukaan tulipesän seinien keskimääräinen lämpökuorma on esimerkkikattilalla noin 73 kW/m^2 vaakasuunnassa keskiarvoistetun maksimilämpövuon ollessa noin 140 kW/m^2 . Kattilatoimittajien esittämien, yksityiskohtaisempien laskentamallien tuloksien perusteella maksimilämpökuormat soodakattiloissa ovat luokkaa $230 - 250 \text{ kW/m}^2$, kun kuiva-ainekuorma pohjan pinta-alaa kohti on 0.22 kg/s/m^2 . Lämpövuoto on suuri tulipesän alaosassa primääri-ilma- ja sekundääri-ilmatasojen välillä ja keskellä seinää.

Selvityksessä käytiin läpi autoklaavikokeet, joissa on selvitetty putken lämpötilan vaikutusta pinnan korroosionopeuteen ja vetyhyökkäyksen syntyyn. Kokeissa on todettu korroosionopeuden kasvavan happamissa olosuhteissa jyrkästi, kun pinnan lämpötila ylittää 400°C . Selvityksessä tarkasteltiin laskentaesimerkkien avulla kattilan paineen, tulipesän lämpökuorman ja putkien sisäpuolisten kerrostumien vaikutusta putkien lämpötilaan. Kerrostumien lämmönjohtavuuden on todettu vaihtelevan käytännössä huomattavasti kerrostuman luonteesta riippuen, joten tuloksien vaihteluväli on huomattava. Keskimääräistä kerrostuman lämmönjohtavuutta käyttäen voitiin kuitenkin osoittaa, että kattilan paineen ja lämpökuorman ollessa soodakattiloille tyypillisiä voi putkien lämpötila nousta yli 400°C , kun putkien sisäpinnalla olevan kerrostuman paksuus on luokkaa $200 - 300 \mu\text{m}$. Korroosio alkaa yleensä kohdasta, jossa kerrostuman paksuus on poikkeuksellisen suuri, joten vaurioita voi syntyä tilanteessa, jossa oksidikerroksen paksuus tulipesän alueella voi olla keskimäärin huomattavastikin em. rajan alapuolella. Laskentatulokset sopivat hyvin yhteen Kotkassa tehtyjen havaintojen kanssa.

Kattilaputkien sisäpuoliset kerrostumat vaikuttavat korroosioon ja vetyhyökkäysten syntyyn myös toimimalla ”tislamaana”, jonne ei-haihtuvat epäpuhtaudet (ja kattilavesikemikaalit) voivat kerääntyä kattilan käytön aikana. Kerääntymisen vaikutuksesta olosuhteet oksidikerroksessa voivat poiketa huomattavasti kattilaveden keskimääräisistä olosuhteista. Jos esim. kattilassa käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja, voivat jo pienet määrät happamia epäpuhtauksia syöttövedessä synnyttää tilanteen, jossa oksidikerroksen vesi on hapanta, mutta kattilavesi keskimäärin on emäksistä.

Vetyhyökkäystä edesauttaa, jos putken sisäpinnalla on huokoinen rautaoksidikerros, johon kattilavedessä olevia epäpuhtauksia voi kerääntyä. Paksu oksidikerros syntyy helpoiten kohtiin, joissa putkeen kohdistuva lämpövuoto on suuri ja virtaus on pyörteistä. Tällaisia kohteita ovat tulipesän alaosan seinäputket, erityisesti primääri- ja sekundääri-ilma-aukkojen sekä poltinaukkojen ohitusputket. Paksu oksidikerros voi syntyä myös putkiin, joissa on valmiiksi syöpymiä tai muita epätasaisuuksia.

Oksidikerroksen kertymisnopeudessa on todettu olevan suuria eroja kattiloiden kesken. Peittauskustannusten – ja vaurioiden aiheuttamien kustannusten, mikäli peittausta ei tehdä ajoissa – minimoimiseksi tulisi jokaisella kattilalla selvittää, kuinka nopeasti kattilan sisäpuoliset kerrostumat kasvavat, ja mikäli kasvunopeus on korkea, toteuttaa vesikemiassa muutokset, joilla syöttöveden rautapitoisuutta ja raudan kerääntymistä kattilaan voidaan vähentää. Muutostarpeiden arvioinnissa tulisi huomioida vesikemian vaikutukset mm. turbiinin likaantumiseen sekä lauhde- ja syöttövesijärjestelmän eroosio-korroosioon.

Vetyhyökkäyksien vähentämiseksi otettiin jo 1975 Englannissa käyttöön kattilavesisuositukset, joissa kloridin maksimipitoisuudelle kattilavedessä annettiin omat suositusarvot (2 - 6 mg/kg fosfaattia ja lipeää käyttävillä kattiloilla ja 0.2 mg/kg haihtuvia alkaleja käyttävillä kattiloilla). Myöhemmin mm. EPRI on esittänyt omat suositusarvonsa, jotka ovat likimain vastaavat. Nämä maksimikloridipitoisuudet lisäävät kattilaveden johtokykyä enimmillään noin 1 mS/m verran, joten tullakseen havaituksi johtokyvyn seurannan perusteella johtokyvyn normaalitason tulee olla suhteellisen matala. Käytännössä tämä tarkoittaa, että kattilaveden laadun tulee vastata DENÅ:n suosituksessa mainittua korkeimman paineluokan vaatimustasoa. Haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille annettu maksimikloridipitoisuus on puolestaan niin alhainen, että sen vaikutus kattilaveden johtokykyyn on hyvin vähäinen. Tällaisilla kattiloilla kloorin määrää kattilavedessä ei voida valvoa luotettavasti suoraan tai neutraloidusta näytteestä mitatun johtokyvyn perusteella, vaan valvonnan tulee perustua säännöllisesti tehtäviin laboratoriomäärittäisiin.

Sen enempää DENÅ:n kuin VGB:n tai EPRI:nkään suosituksissa ei ole käsitelty kattiloita, jotka käyttävät muita kuin nk. perinteisiä kattilavesikemikaaleja (fosfaattia, lipeää tai ammoniakkia). Viime vuosien aikana on markkinoille tullut kuitenkin useita erilaisilla tuotenimillä suojattuja kattilavesikemikaaliseoksia, joiden aineosana on tavallisesti sekä heikosti että helposti haihtuvia amiineja. Kaikki uudet kemikaalit eivät ole olleet onnistuneita, vaan joukossa on ollut myös tuotteita, jotka eivät ole olleet korroosiota estäviä, vaan pikemminkin sitä edistäviä. Osasta uusista tuotteista on kuitenkin saatu myös hyviä käyttökokemuksia. Tällaisia kokemuksia on saatu mm. läpivirtauskattilalta, jolla käyttöpaine on 200 bar ja höyryn maksimilämpötila 540°C, sekä lieriökattilalta, jolla käyttöpaine on 80 bar ja höyryn maksimilämpötila 480°C (Bursik, 2001). Lieriökattilalla ei havaittu kemikaalin käyttöönoton nostavan höyryn kationinvaihtimen jälkeistä johtokykyä, toisin kuin useilla muilla amiineja käyttävillä kattiloilla⁵.

Tällä hetkellä vaikuttaa mahdolliselta, että sopivien amiinien käytöllä voidaan tehokkaasti hidastaa kattiloiden likaantumista tai jopa estää se kokonaan. Onkin esitetty,

⁵ Mikäli amiinit hajoavat lyhytketjuisiksi orgaaniseksi hapoiksi, kulkeutuvat hajoamistuotteet höyryn mukana lauhteeseen, jonka johtokyky tällöin nousee.

että toimivien ja toimimattomien kemikaalien erottamiseksi tulisi amiiniseoksille spesifioida laatuvaatimukset ja kehittää ohjeistus ko. kemikaalien käytölle (Bursik, 2001).

Jos ja kun tällaiset laatuvaatimukset kehitetään, voitaisiin niissä huomioida mm. vaatimukset kemikaalien lämpötilakestoisuudelle ja kattilaveden puhtaudelle. Tällä hetkellä ei tiedossa ole, että yhdenkään amiiniseoksen hajoamista olisi tutkittu yksityiskohtaisesti käyttöolosuhteissa, joten epäselvää on, miten erilaiset seokset hajoavat. Amiinien hajoamista koskevat mittaustulokset olisivat tarpeen myös arvioitaessa orgaanisten happojen vaikutusta turbiinin korroosioon, jota on tähän asti selvitetty lähinnä tutkimalla raakavedestä peräisin olevien orgaanisten aineiden käyttäytymistä kattilan vesikierrossa (Jiricek, 2000). Selluloosa- ja paperitehtailla, joilla orgaanisia yhdisteitä voi joutua vesikiertoon myös lauhdeiden mukana, saattaa orgaanisten aineiden seuranta olla erityisen tärkeää. Näin on erityisesti silloin, kun orgaaniset yhdisteet sisältävät mm. klooria ja yhdisteet hajoavat kierrossa muodostaen lyhytketjuisia klooriyhdisteitä, jotka voivat sekä happamoittaa kattilavettä että kulkeutua turbiiniin. Myöskään erilaisten amiinien tarjoamaa suojaa erilaisia kattilaveden epäpuhtauksia vastaan ei tiettävästi ole selvitetty käyttöolosuhteissa, kuten esim. lauhdevuotojen aikana, joten amiinien käytön edellyttämät kattilaveden laatuvaatimukset eivät ole tarkkaan tiedossa.

Kattilavesisuosituksia laativat tätä nykyä lähinnä EPRI ja VGB, joiden voidaan olettaa kehittävän ensimmäisinä myös amiinien käyttöä koskevat suositukset ja spesifikaatiot. Tiedossa ei ole, onko ko. työ jo aloitettu, mutta se vienee joka tapauksessa aikaa useampia vuosia. Ennen kuin tällaiset suositukset saadaan valmiiksi on jokaisen käyttäjän varmistauduttava itse kulloisenkin amiiniseoksen sopivuudesta. Tämä on tehtävissä analysoimalla vastaavien amiinien käytöstä saadut kokemukset muilta kattiloilta ja perusteellisella koekäytöllä omassa kattilassa.

Vaikka amiinien kohdalla onkin syytä erityiseen varovaisuuteen, tulisi kattilavesikemian vaikutukset ja muutostarpeet analysoida huolella myös tavanomaisempia kemikaaleja käyttävillä kattiloilla. Variaatioita ja yhdistelmiä eri alkalien ja hapenpoistokemikaalien käytössä ja annostuksessa on useita, ja kullakin tavalla on omat etunsa ja haittansa. Tehtaat poikkeavat toisistaan mm. kattiloiden käyttöpaineiden ja -lämpötilojen, vesi-höyrypiirin materiaalien sekä vedenkäsittelyn suhteen, joten yhtä, kaikkiin kohteisiin sopivaa vesikemiaa ei ole löydettävissä, vaan kunkin kattilan vesikemia tulisi sovittaa paikallisten olosuhteiden mukaan. Näin on erityisesti soodakattiloissa, joiden käyttöolosuhteet ja vesi-höyrykierto voivat poiketa huomattavastikin tavallisista voimakattiloista, joille mm. EPRI:n ja VGB:n suositukset on tehty.

LÄHTEET

Ashford, J., Garnsey, R., Mann, G. Corrosion of Mild Steel under Heat Transfer in High Temperature Aerated Sodium Chloride Solutions, *Corrosion Science*, 14, 515 - 525, 1974.

Barna, J., Radke, E. Comparative Study of Membrane Temperatures and Stresses in Composite Tube Recovery Boilers, 155 – 161, TAPPI Proceedings of 1988 Engineering Conference.

Bursik, A., Boiler Tube Failures in Industrial Drum-Type Steam Generators, *Power-Plant Chemistry*, 8, 459 – 464, 2001.

Chattoraj, I., Das, K., Ravikumar, B., Bhattacharya, D., Corrosive Degradation and Failure of Vertical Furnace Wall Tubes of a Boiler, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 4, No. 4, 279 - 286, 1997.

Collier, J., Thome, J. Convective Boiling and Condensation, Clarendon Press, Oxford, 1994.

Dooley, B., McNaughton, W. Appropriate Controls for Phosphate Boiler Water Treatment to Avoid Acid Phosphate Corrosion and Hydrogen Damage, *Power Plant Chemistry*, vol 3, no 3, 127 - 133, 2001.

Effertz, P.H., Spröde Rohrreißer in den Verdampferrohren von Naturumlaufkesseln nach ungewöhnlich intensiver Heißwasseroxidation, *VGB Kraftwerkstechnik*, 1, 53 - 59, 1990.

Grabowski, H. Management of Cycle Chemistry, kirjassa *The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems*, 1989.

Gwynne, C., Shipperley, S. Should I Chemically Clean My Boiler ? An Australian Case Study, *PowerPlant Chemistry*, 2, 7, 415 – 425, 2000.

Heikkilä, V-P., Ruohola, T. Kvaerner Pulping, yksityinen tiedonanto, 2001.

Hendrix, D., Hydrogen Attack on Waterwall Tubes in a High Pressure Boiler, *Material Performance*, 46 - 51, August 1995.

Hupa, M., Kymäläinen, M., Backman, R. Soodakattilan tulipesäprosessi ja materiaalien kestävyys – Soodasula-projektin tuloksia: mikä aiheuttaa pohjaputkien säröilyn ? Esitelmä Soodakattilapäivillä 13.10.1999.

Jiricek, I., Organics in Water/Steam Cycle – Three Case Studies, *PowerPlant Chemistry*, 10, 591 – 594, 2000.

Keiser, J., Singbeil, D., Choudhury, K., Sarma, G., Hubbard, C., Ely, T., Kish, J., Singh, P., Characterization of primary air port cracking in black liquor recovery boilers, 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, vol 1, 89 – 100, VTT, 2001.

Lavery, H., Raymond, D., Rosen, A., Approach for Measuring Heat and Material Balances in Recovery Furnaces, 70 – 72, Tappi Journal, elokuu 1984.

Mann, G. History and Causes of On-Load Waterside Corrosion in Power Boilers, British Corrosion Journal, 12, 1, 6 - 14, 1977.

Mathews, J., Cost of chemical excursions, PowerPlant Chemistry, 4, 203 – 208, 2001.

Paineastian mitoitus. Erikoismääräykset, höyrykattilan suunnittelulämpötila, SFS 2863, 15.11.1974.

Partridge, E. Hydrogen Damage in Power Boilers, Journal of Engineering for Power, 311 - 324, heinäkuu 1964.

Potter, E., Mann, G. The Fast Linear Growth of Magnetite on Mild Steel in High-Temperature Aqueous Conditions, British Corrosion Journal, 1, 26 - 35, 1965.

Reeves, W. Maintaining Boiler Safety, Plant Engineering, 32 - 38, toukokuu 2001.

Rooth, T., Kelen, T., Arvesen, J. Deposition of impurities on heat transfer surfaces. The thermal conductivity of magnetite deposits., AB Atomenergi, syyskuu 1971.

Singer, J. (ed.), Combustion Fossil Power Systems, Combustion Engineering, Inc., 1981.

Vihavainen, E. Andritz-Ahlstrom Co., yksityinen tiedonanto, 2001.

Young, N., Steam Generators, Superheaters, Reheaters, Desuperheaters, Economizers, kirjassa The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems, 1989.

The Effect of Alternative Amines on the Rate of Boiler Tube Fouling, TR-108004, EPRI, 1997.

Vesisuositukset

VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigem Betriebsübertryck, VGB-R 450 L, VGB Technische Vereinigung Der Grosskraftwerksbetreider E.V., 1988.

Consensus on Operating Practices for the Control of Feedwater and Boiler Water Quality in Modern Industrial Boilers, Industrial Subcommittee of the ASME Research and Technology Committee on Water and Steam in Thermal Power Systems, Document No. H00156, The American Society for Mechanical Engineers, New York, 1979 (uusi versio 1994).

Recommendations for treatment of water for land boilers, British Standards Institution, BS 2486:1978.

Interim Consensus Guidelines on Fossil Plant Cycle Chemistry, EPRI CS-4629, Electric Power Research Institute, kesäkuu 1986.

Water-tube boilers and auxiliary installations – Part 12: Requirements for feedwater and boiler water quality (luonnos), prEN 12952-12, CEN TC 269, 12/2000.

LIITE 1. LÄMMÖNSIIRTO SULAKOURUISSA

Yksinkertaisin tapa määrittää sulasta kourun jäähdytysveteen siirtyvän lämmön määrä on mitata jäähdytysveden virtaus ja lämpötilan muutos. Tällöin ei kuitenkaan voida tutkia, mikä vaikutus esim. sulan virtausnopeudella tai lämpötilalla on lämmönsiirtoon. Tällainen tarkastelu tulee mahdolliseksi, kun lämmönsiirto sulakourussa arvioidaan laskennallisesti itse sulan ominaisuuksien avulla. Arvio voidaan tehdä olettaen, että sulan virtaus kourussa vastaa tavallista putkivirtausta. Tällöin lämmönsiirron arvioinnissa voidaan käyttää Dittus-Boelterin yhtälöä

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^{0.3},$$

missä

Nu = Nusseltin luku (hD/k)

Re = Reynoldsin luku ($VD\rho/\mu$)

Pr = Prandtlin luku ($c_p\mu/k$)

h = konvektion lämmönsiirtokerroin (W/m^2K)

D = putken halkaisija (m)

k = sulan lämmönjohtavuus (W/mK)

V = sulan virtausnopeus (m/s)

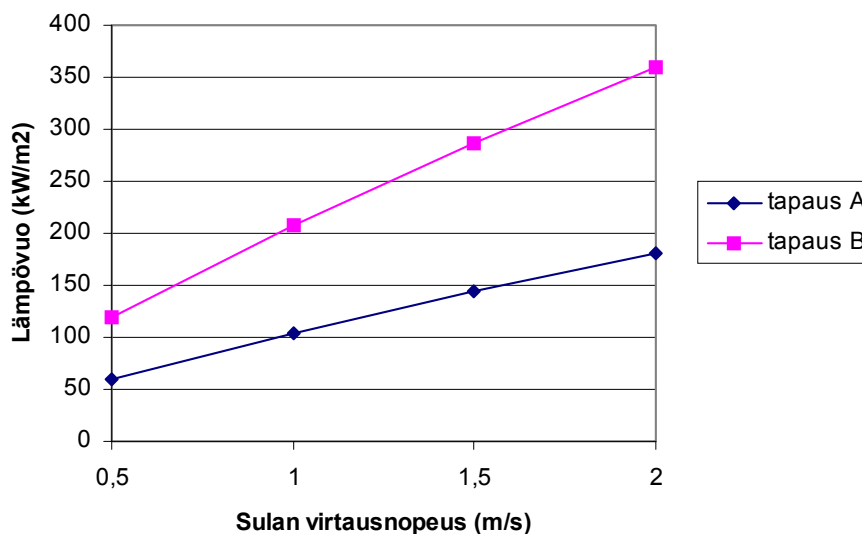
ρ = sulan tiheys (kg/m^3)

μ = sulan viskositeetti (Ns/m^2)

c_p = sulan ominaislämpökapasiteetti (J/kgK).

Eo. yhtälön avulla voidaan laskea esim. sulasta kouruun siirtyvä lämpövuoto, kun sulavirtauksen nopeus ja tarvittavat sulan materiaaliominaisuuksien arvot oletetaan tunnetuiksi. Sulan materiaaliominaisuuksista eniten lämmönsiirtoon vaikuttavat sulan lämmönjohtavuus ja viskositeetti. Sulan lämmönjohtavuudelle on esitetty arvoa 0.45 W/mK (Richardson et al., 1978), kun taas kiinteytyneen suolan lämmönjohtavuuden on todettu olevan välillä 0.7 – 1.2 W/mK kiinteytyneen suolan tiheydestä riippuen (Laine, 1995). Sulan viskositeetti riippuu puolestaan mm. sulan koostumuksesta. (sulfiditeetista ja kaliumpitoisuudesta). Kun sulassa ei ole muita suoloja kuin Na_2CO_3 ja Na_2S ja sen sulfiditeetti on 30 - 40 %, on sulan viskositeetti noin $0.025 Ns/m^2$. Mikäli sulassa on myös kaliumia (5 mol-% K_2CO_3) laskee viskositeetti ollen vähimmillään $0.004 Ns/m^2$ (ks. Laine, 1995).

Tarkastellaan lämmönsiirtoa sulasta kouruun tilanteessa, jossa kourun halkaisija on 7 cm, sulan virtausnopeus vaihtelee alueella 0.5 – 2 m/s, sulan lämpötila kourussa on $840^\circ C$ ja sulan jäähdytyslämpötila on $760^\circ C$. Tarvittaville sulan materiaaliomaisuuksille käytetään seuraavia arvoja: $\rho = 1923 kg/m^3$, $c_p = 1340 J/kgK$, $\mu = 0.004 Ns/m^2$ ja $k = 0.45 W/mK$ (tapaus A) tai $1.2 W/mK$ (tapaus B). Näillä parametrien arvoilla lasketut lämpövuotot on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Lämpövuoto sulakourun läpi sulan virtausnopeuden funktiona. Tapaus A: sulan lämmönjohtavuus on 0.45 W/mK , tapaus B: sulan lämmönjohtavuus on 1.2 W/mK .

Sulan parametrien arvot on valittu niin, että laskennallisesti määritetty lämpövuoto on mahdollisimman suuri. Tämän vuoksi viskositeetille käytetty arvo on sama kuin mittaustulosten vaihteluvälin alaraja. Sulan lämmönjohtavuudelle ei ole esitetty kirjallisuudessa kuin yksi arvo, joten vertailun vuoksi on laskuissa käytetty myös kiinteätyneen sulan lämmönjohtavuutta.

Laskettuja lämpövuon arvoja voidaan verrata käytännössä mitattuihin. Tällaisia mittauksia on tehty Sunilan kattilalla (Tukia, 1976). Mittauksia tehtiin useampana päivänä. Esimerkiksi tammikuun 7. tehdyissä mittauksissa voitiin kourun jäähdystystehoksi määritellä jäähdytysveden virtauksen ja lämpötilojen perusteella 23 kW . Tämä teho ei siirtynyt kokonaisuudessaan sulasta johtumalla tai konvektiolla, vaan myös säteilyn osuus on merkittävä. Tämä osuus voidaan arvioida olettamalla, että veteen siirtyi se osa säteilystä, joka osui sulan pinnan yläpuoliseen 10 cm korkeaan kourun seinämään. Tämä osuus on noin 65% koko sulavirran pinnan säteilystä, joten sulavirtauksen pinta-alan ($7 \text{ cm} * 154 \text{ cm}$), emissiviteetin (0.85) ja lämpötilan (840°C) perusteella säteilylämpötehoksi saadaan 5.1 kW . Kourun pohjan kautta siirtyi siis 17.9 kW . Sulavirtauksen pinnan korkeuden ja kourun poikkileikkauksen perusteella arvioidun sulavirran kourua vasten olevan pinta-alan suuruudeksi saadaan 0.134 m^2 , joten lämpövuoksi kourun pohjan läpi saadaan 134 kW/m^2 .

Sunilan kokeissa ei määritetty sulan virtausnopeutta, mutta sulan arvioidun massavirran (1.11 kg/s) ja sulavirtauksen pinnan alle jäävän poikkileikkauksen alan perusteella voidaan virtausnopeudeksi laskea 0.63 m/s . Kuvassa 1 esitettyihin laskentatuloksiin verrattuna mittaustulosten perusteella laskettu lämpövuoto on samaa luokkaa kuin tapauksessa B laskettu lämpövuoto, joka siis saatiin käyttäen johtokyvylle arvoa, joka kuvaa kiinteätyneelle sulalle mitattujen arvojen vaihteluvälin ylärajaa. Käytettäessä johtokyvylle sulalle ilmoitettu arvo jää laskettu lämpövuoto lähes 50% liian pieneksi.

Näyttäisi siis siltä, että lämmönsiirto kourun pohjan läpi on tehokkaampaa kuin Dittus-Boelterin korrelaation ja sulalle annettujen materiaaliominaisuuksien perusteella voisi olettaa. Mahdollisia syitä lämmönsiirron aliarviointiin on useita. Sulan materiaaliominaisuudet tunnetaan huonosti ja on mahdollista, että esim. sulan

lämmönjohtavuus on suurempi kuin kirjallisuudessa annettu arvo. Lisäksi prosessisulassa on mukana erilaisia suoloja, jotka saattavat laskea sulan viskositeettia vielä edellä oletettuakin enemmän. Myös itse lämmönsiirtokorrelaatio on eräs virhelähde. Korrelaatio on laadittu käyttäen koetuloksia, jotka on saatu tarkasteltaessa virtauksia sileissä putkissa, joissa putken pinnan läheisyyteen syntyvä pyörteetön rajakerros riippuu yksin virtauksen materiaaliominaisuuksista, putken halkaisijasta ja virtauksen nopeudesta. Sula ei kuitenkaan ole suorassa kosketuksissa sileän kourun kanssa, vaan välissä on kiinteytyneen suolan muodostama kuorikerros. Kuorikerroksen ja sulan rajapinta on luultavasti epätasainen, jonka vuoksi virtauksen rajakerros on ohuempi kuin sileässä putkessa ja lämmönsiirto siten tehokkaampaa.

Sekä mittaustulosten että sulan materiaaliominaisuuksien perusteella lasketut lämpövuot ovat niin alhaisia, että vaaraa lämmönsiirtokriisistä ei pitäisi olla. Tästä huolimatta sulakouruissa tiedetään aika ajoin olevan häiriöitä, joissa kourun ja mahdollisesti myös jäähdytysveden lämpötilat nousevat huomattavasti normaalia korkeammiksi. Häiriöiden syynä voi olla

- sulasta tapahtuvan lämmönsiirron tehostuminen sulan lämpötilan, massavirran ja/tai virtausnopeuden kasvun seurauksena
- sulasta tapahtuvan lämmönsiirron tehostuminen kourua suojaavan suolakuoren irtoamisen seurauksena
- kourusta veteen tapahtuvan lämmönsiirron hidastuminen veden virtauksen kuristumisen, jäähdytyksen vajavaisuuden tms. takia.

Mikäli häiriön seurauksena kourun veden puoleisen pinnan lämpövuoto ylittää nk. kriittisen lämpövuon, tapahtuu lämmönsiirto kourusta veteen kalvokiehuna, jossa kourun pinnan lämpötila nousee selvästi veden lämpötilaa korkeammaksi. Sunilassa tehdyissä mittauksissa todettiin kourujen keskikohdan lämpötila nousevan enimmillään hieman yli 200°C, mutta vesipuolen pinnalla lämpötilan nousu oli huomattavasti maltillisempaa. Kourujen lämpötilan nousun syynä pidettiin tämän vuoksi kuorikerroksen irtoamista ilman kalvokiehuntaa.

LÄHTEET

Richardson D., Merriam R., A study of black liquor recovery furnace firing conditions, bed characteristics and performance, phase II raport, Arthur D. Little, Inc. Cambridge, 1978

Laine J., Soodasulan ominaisuuksien ja sen vaihtoehtoisten jäähdytysmenetelmien tarkastelu, diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto, 1995

Tukia J., Tutkimus soodakattilan vesijäähdytteisen sulakourun lämmönsiirrosta, diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto, 1976

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)
- 6/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit
Timo Karjunen
21.5.2002 (16A0913-E0039)