

LIITE 1

Boildec Oy
Tulipesämateriaalikoe nro 4 - mittausraportti
7.6.2011

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

FURNACE TUBE TEST PROBE

The aim of this test was to expose selected materials to recovery boiler furnace conditions for longer period than 1000 hours that was used in previous tests so that the average material temperature (on furnace side surfaces) is $440^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. The total test period was now 2720 hours. Materials tested in this test were 3R12 (304L), San 67, carbon steel and HN52 ("N").

The test was started by installing the test probe in place on 2nd of February 2011 at noon. Set value for system pressure was set at 9,4 bar(a). The test began when pressure exceeded 8,0 bar(a) at 1:26 pm. The saturation temperature of heat transfer oil exceeded then 370°C according to thermocouple readings (and was about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure).

The test was completed on 6th of June 2011 at 8:48 am when the probe had been exposed to boiler furnace conditions for 2720 hours. During the whole 2720 hour test period the system pressure stayed above 8 bar(a) 2154 hours.

The calculated average temperature on the surface of the top test piece (3R12) was 435°C and 442°C on the surface of the lowest test piece ("N"). The total exposure time was 2720 hours of which the pressure stayed above 8 bar(a) 2154 hours, i.e. 79 % of the time.

As the estimated surface temperatures in all test pieces were reasonable close to the target value of 440°C for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

Instrumentation of the test device

The test probe was equipped with four thermocouples, two of which installed vertically and horizontally in the middle of the top (3R12) and the lowest ("N") test pieces. Other two thermocouples were installed inside the tip, one measuring the cooling oil temperature and the other one inside surface temperature. The set value for system pressure was selected on the basis of the thermocouple readings and the data from previous tests. The pressure was adjusted with a cooling fan regulated by PI controller. When

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

the pressure was set at 9,4 bar(a) the upper thermocouple inside the test pieces gave readings around 420 °C and the lower one temperatures around 425 °C.

The probe was also equipped with two electric heating elements to make sure that the system pressure would not drop too low when the tip of the probe is sprayed by black liquor (the probe was installed in an empty liquor gun opening, i.e. close to operating liquor guns). The electric heating elements were automatically turned on/off when temperature of the test device dropped below/increased above the set point. The set point was selected so that the system pressure would remain above 5 bar(a) (with cooling oil saturation temperature more than 345°C) all the time the probe is installed.

Inner side surface temperature, cooling oil temperature and system pressure during the test

In figure 1 are shown the temperature on the inner side surface, cooling oil saturation temperature and system pressure between 4th of February and 10th of Mars.

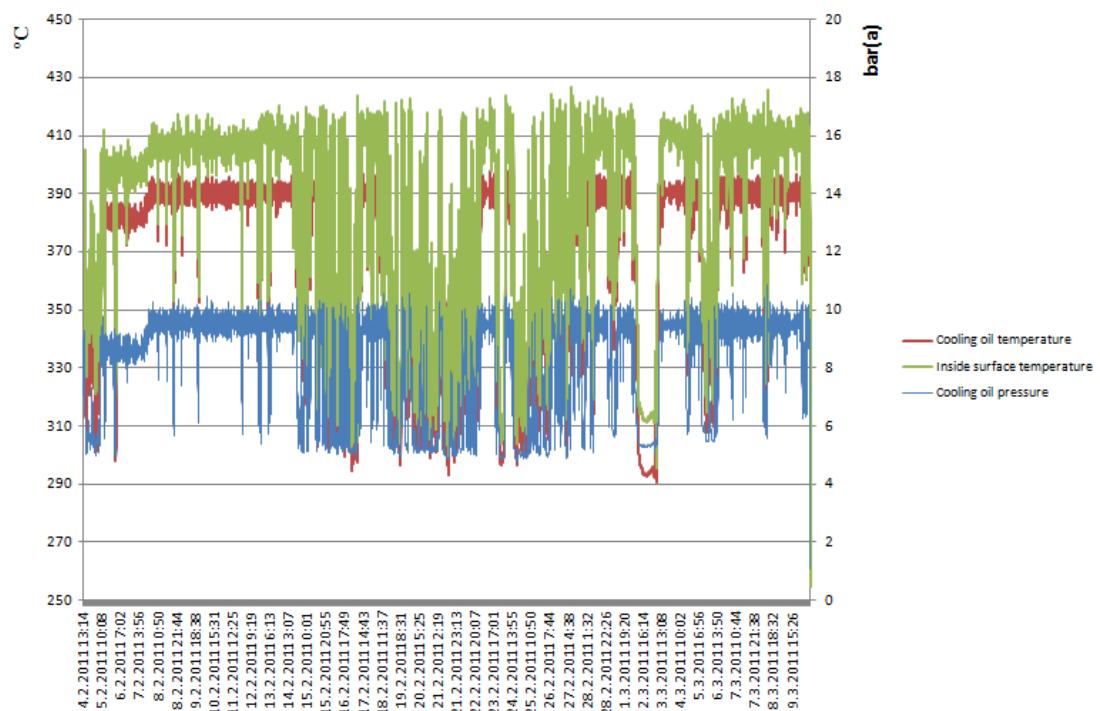


Figure 1. Inner side surface temperature, cooling oil saturation temperature and system pressure 4.2 - 10.3.2011.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

During the first 814 hours of the test (4.2 – 10.3.2011) the black liquor guns were positioned some of the time in a manner that the tip got sprayed by black liquor and the heat flux wasn't strong enough to keep the cooling oil pressure constant. That can be seen in figure 1 as heavy fluctuation in cooling oil pressure and temperature.

In figure 2 are shown the temperatures in the middle of the top and the lowest test pieces 4.2 – 10.3.2011.

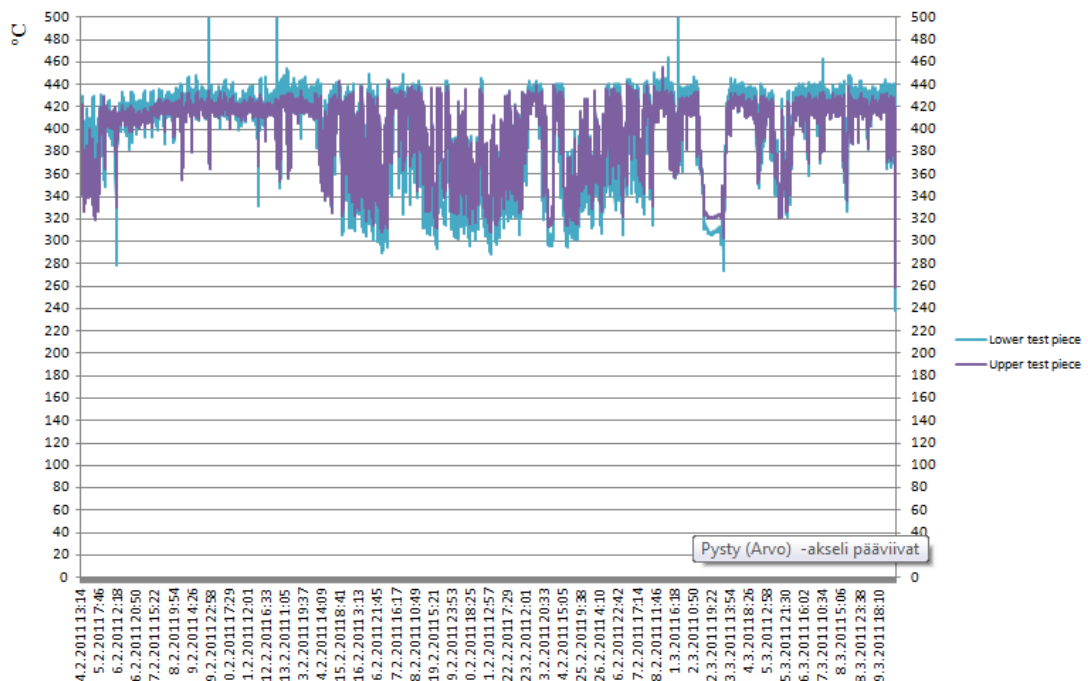


Figure 2. Temperatures in the middle of the top and the lowest test pieces 4.2 – 10.3.2011.

On 10th of Mars there was discovered a small leak in the test probe cooling oil system and the probe had to be drawn out of the liquor gun opening and cooled down for repairing the leak. The test probe was back in operation on next day.

In figure 3 are shown the temperature on the inner side surface, cooling oil saturation temperature and system pressure between 11th and 31th of Mars.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

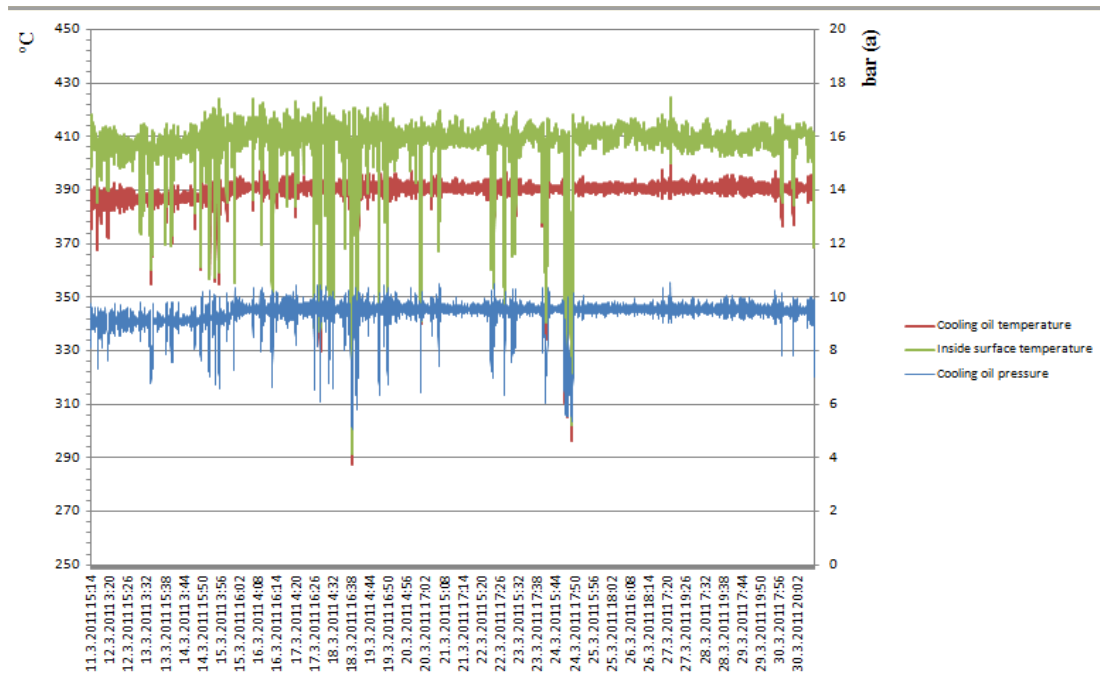


Figure 3. Inner side surface temperature, cooling oil saturation temperature and system pressure 11 – 31.3.2011.

Both thermocouples installed inside the test pieces broke down after installing the probe back on liquor gun opening after repairing the leak.

On 31th of March there was discovered again a small leak in the test probe cooling oil system and the probe had to be drawn out of the liquor gun opening and cooled down for repairing the leak. The test probe was back in operation on 4th of April.

In figure 4 are shown the temperature on the inner side surface, cooling oil saturation temperature and system pressure between 4th of April and 6th of June.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

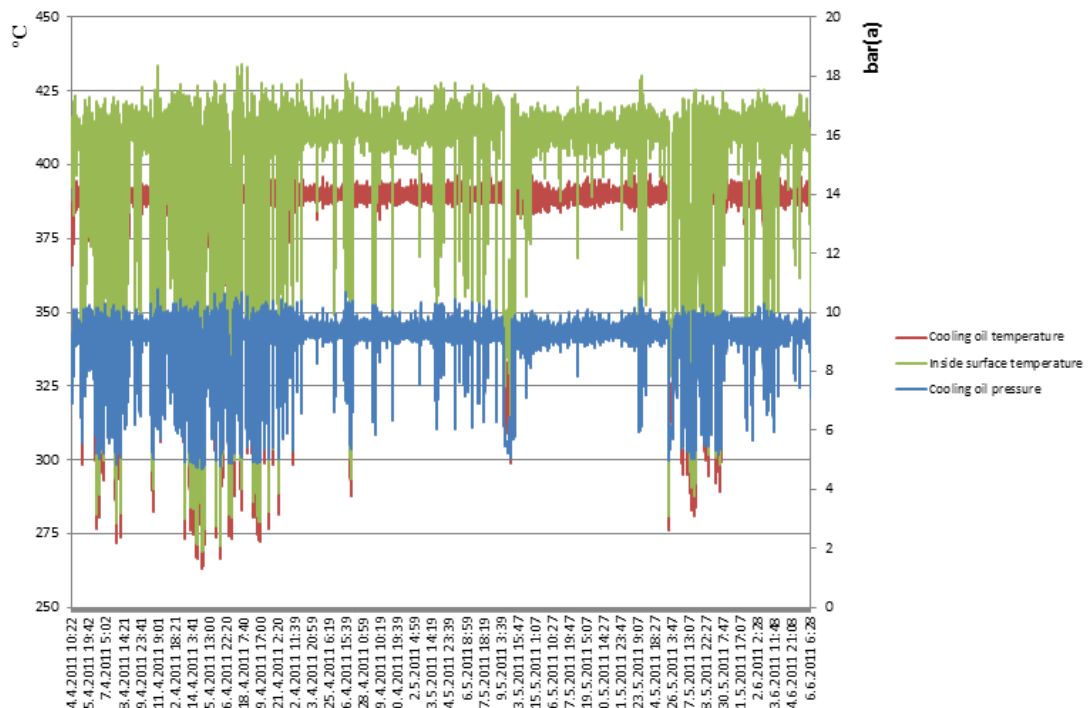


Figure 4. Inner side surface temperature, cooling oil saturation temperature and system pressure 4.4 – 6.6.2011.

During the whole 2720 hour test period the system pressure stayed above 8 bar(a) 2154 hours.

Material temperatures

Temperatures on test piece furnace side surfaces can be calculated by using average heat fluxes across the test pieces that can be calculated from the measured inner side surface temperature and the temperatures in the middle of the test pieces. When the thermocouples placed in the middle of the top and the lowest test pieces were still working (4.2 – 10.3.2011) and gave temperature readings between 400 – 445 °C, the measured temperature difference between the top test piece and probe inner side surface was 11,0 °C on average. At that time the average temperature on the probe inner side surface was 407,8 °C, i.e. the average temperature in the middle of the lowest test piece was 418,8 °C. The temperature difference for the lowest test piece and the inner side surface was accordingly 17,0 °C, i.e. the average temperature in the middle of the lowest test piece was 424,8 °C.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

Heat transfer coefficient for 3R12 material (top test piece) at 400 °C is 22 W/m°C, 45,3 W/m°C for carbon steel at 400 °C and cladding thicknesses 1,65 mm for 3R12 material and 5,41 mm for carbon steel. Heat transfer coefficient for "N" material (lowest test piece) 400 °C is 18,5 W/m°C and material thickness 3,65 mm.

Average heat flux across the top test piece can now be calculated to be 142 kW/m² and 173 kW/m² across the lowest test piece. With these average heat fluxes the average surface temperature on the top test piece furnace side surface is 435 °C and 442 °C on the lowest test piece surface.

In figure 5 are illustrated the temperature distributions in the middle of the top and the lowest test pieces during 4.2 – 10.3.2011, when the thermocouples were still working properly and the cooling oil pressure was close to set value (> 8 bar(a)).

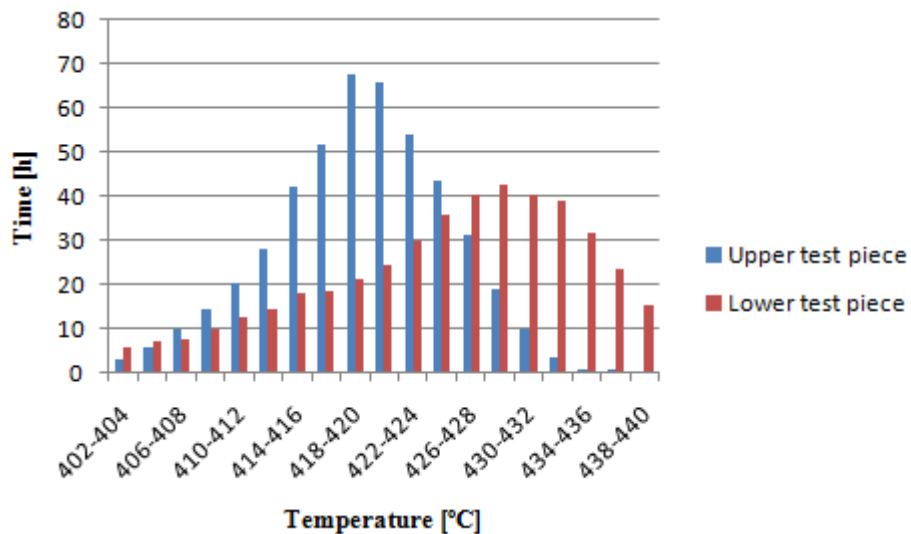


Figure 5. Temperature distributions in the middle of the top and the lowest test pieces 4.2 – 10.3.2011 when the cooling oil pressure was close to set value (> 8 bar(a)).

Summary

The calculated average temperature on the surface of the top test piece (3R12) was 435°C and 442°C on the surface of the lowest test piece ("N"). The total exposure time was 2720 hours of which the pressure stayed above 8 bar(a) 2154 hours, i.e. 79 % of the time.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 7.6.2011

Subscriber: Finnish recovery boiler committee

The temperatures in other two test pieces were not measured, but there is no reason to believe that they would have been markedly different from those of the upper test piece.

As the estimated surface temperatures in all test pieces were reasonable close to the target value of 440°C for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

LIITE 2

VTT

**Tulipesäraporttikoe nro 4 – alustavat tulokset
8.9.2011**



Business from technology

SKYREC

Probe Tests in Lower Furnace

- *First characterisation results from Probe 4*

Pekka Pohjanne
VTT Technical Research Centre of Finland
08.09.2010

Corrosion resistance evaluation – Procedures

A. ~~Weight loss / weight gain:~~

- ~~Extremely difficult/impossible due to used specimen geometry and probe type (welded bevelled tube sector specimens)~~

B. Wall thickness measurements (corrosion rate)

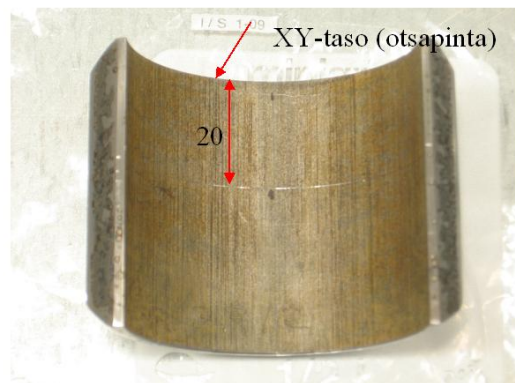
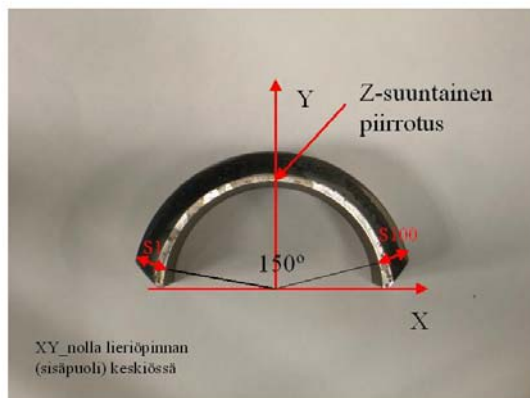
- I. Before testing
 - Thickness profiles at a function of circumference from three locations (axial direction) – Coordinate measurement machine, 100 points / location (Mikes)
- II. After the test
 - Wall thickness & type of corrosion from cross sections from the same locations as the thickness profiles. **Do not give reliable results, e.g. problems in alignment and specimens edges round in polishing which cause error to WT measurements.**
 - Replaced with thickness profile measurements

C. Characterisation and corrosion mechanism – Next step

- I. Optical microscope & SEM/EDS from metallographic cross sections after the profile measurements

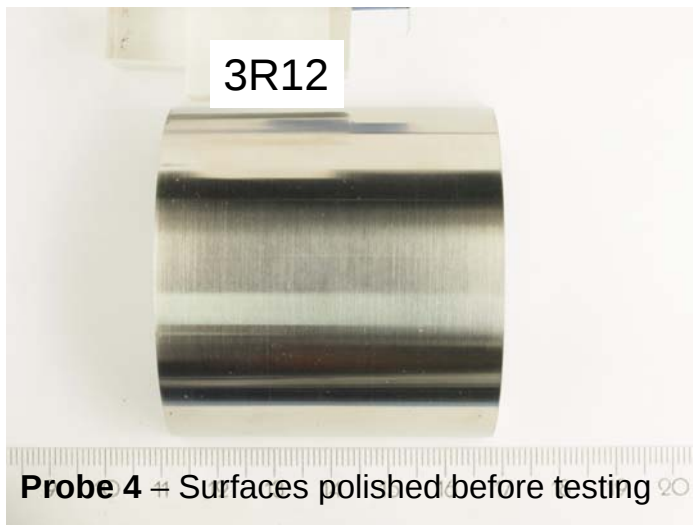
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Duration	02.03. – 15.04.2010 (1006 h)	10.06. – 23.06.2010 (1023 h)	16.7. – 6.9.2010 (1250 h)	2.2 – 6.6.2011 (2720 h)	
T_{ave}	432...435 °C	435...440 °C		435...442 °C	
T_{max}	< 530 °C	< 462 °C			
Materials	3R12, 3RE28, SAN28, AN38	3R12, 3XRE28, HR11N, AN67	3R12, HR11N, SAN 38, Super 625	C-steel 3R12, Super 625 SAN67	3R12, SAN28, HR11N, SAN38

Thickness profiles (Mikes)

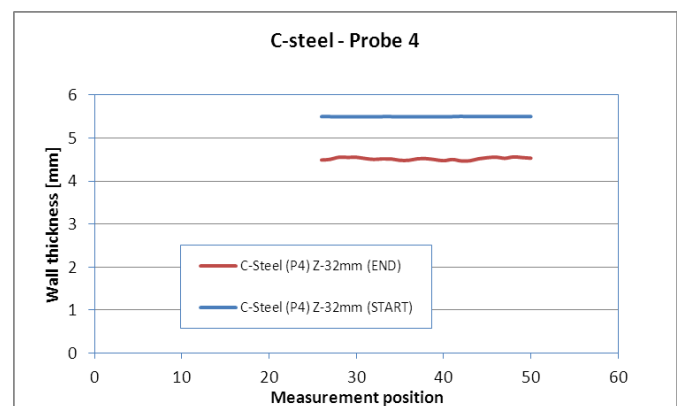
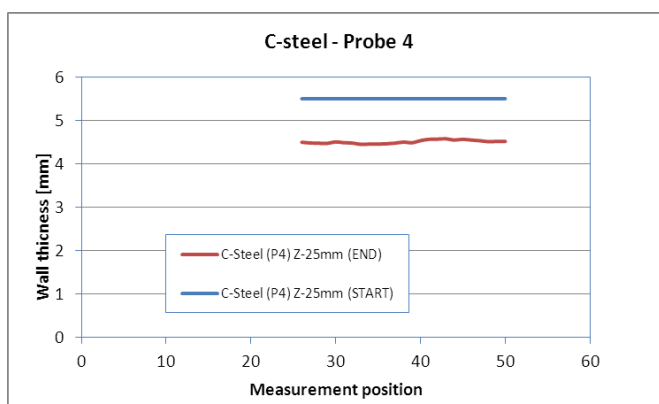


- As a function of circumference (100 points (S1...S100))
- Axial direction – Z 15mm, 25mm and 32 mm

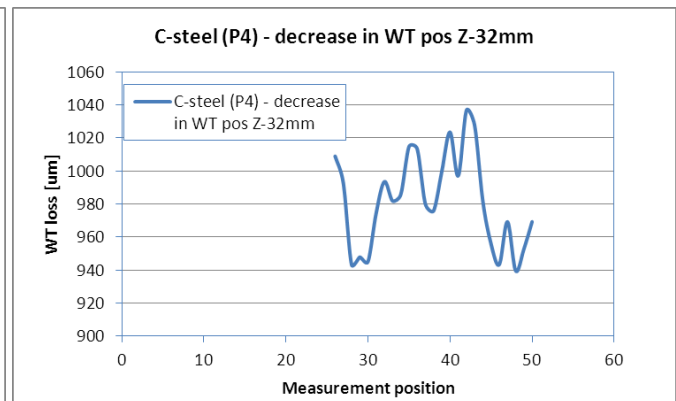
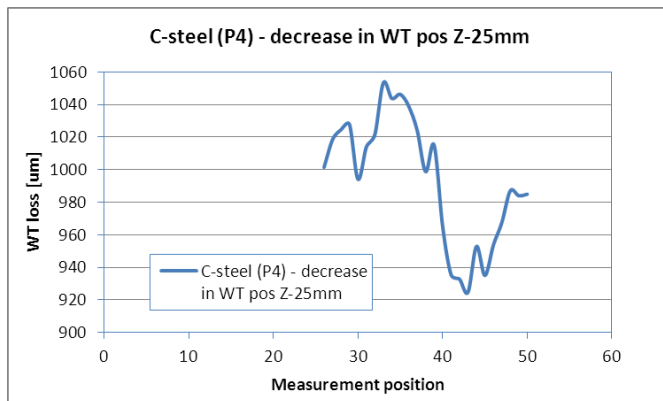
Probe 3 and 4 – Examples of surface qualities



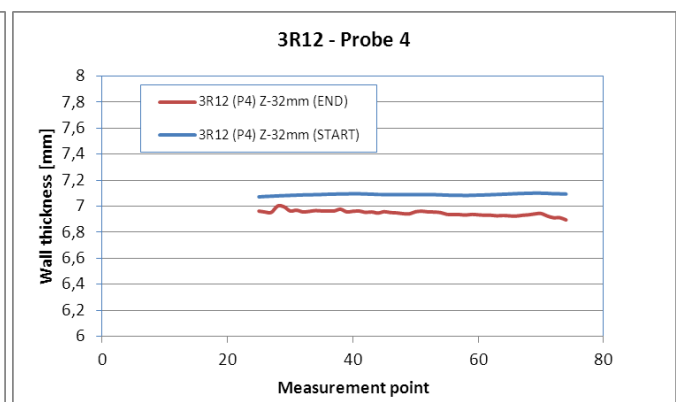
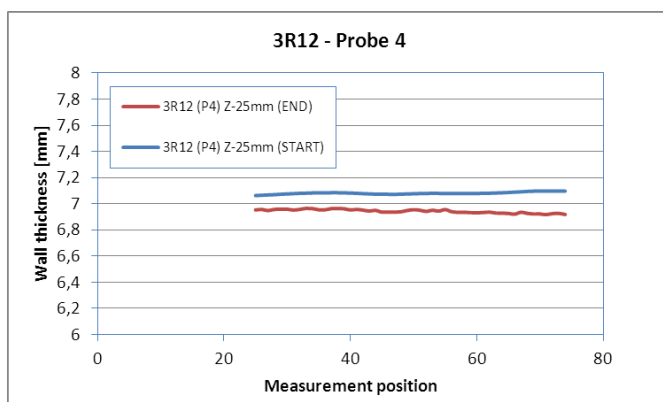
Probe 4 – WT measurements



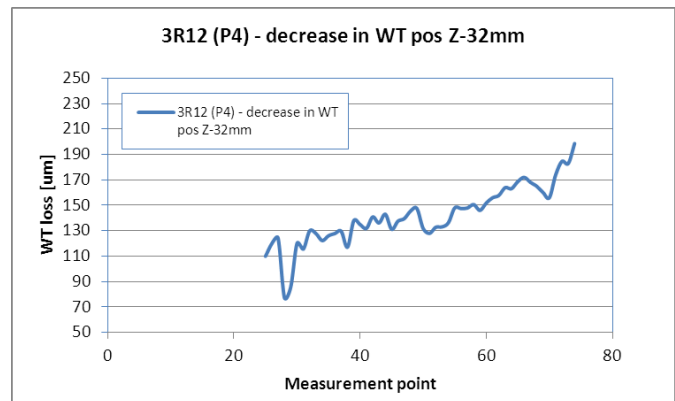
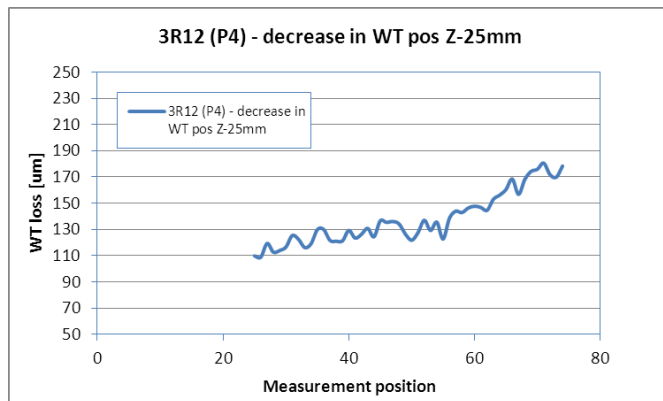
Probe 4 – WT measurements



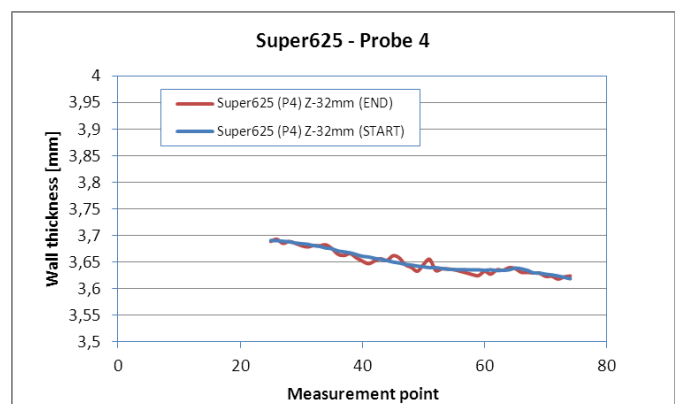
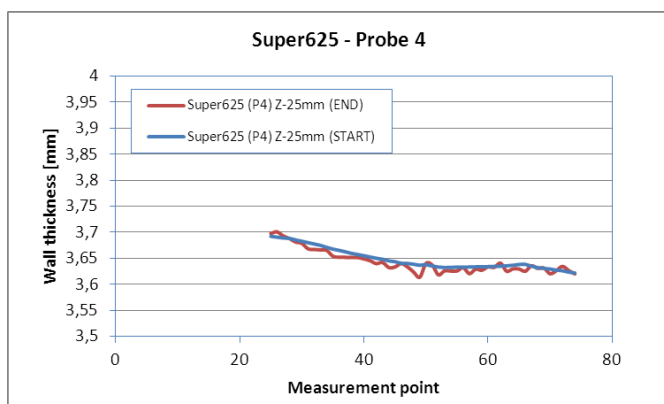
Probe 4 – WT measurements



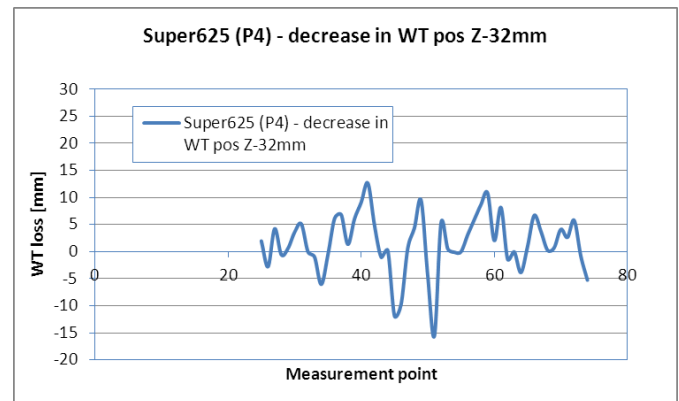
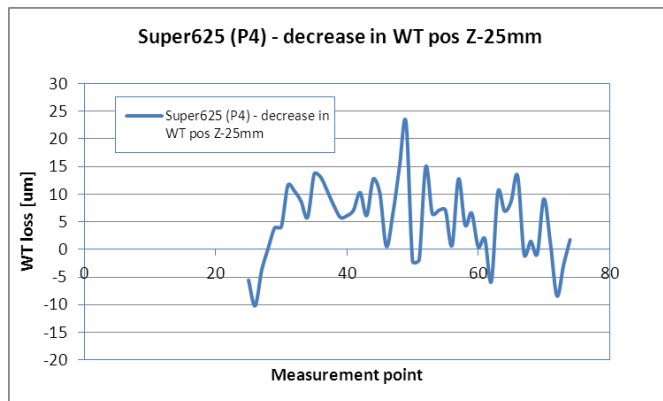
Probe 4 – WT measurements



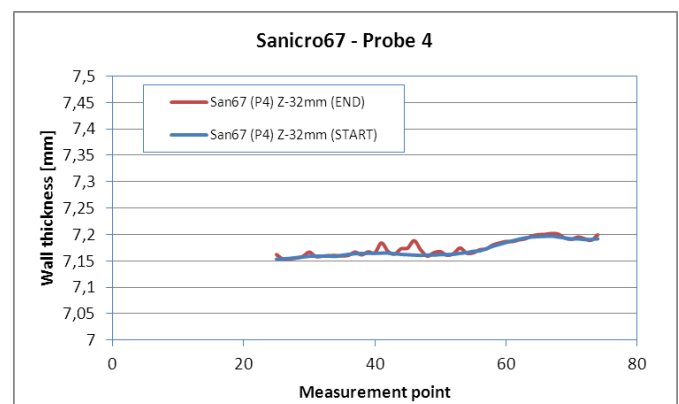
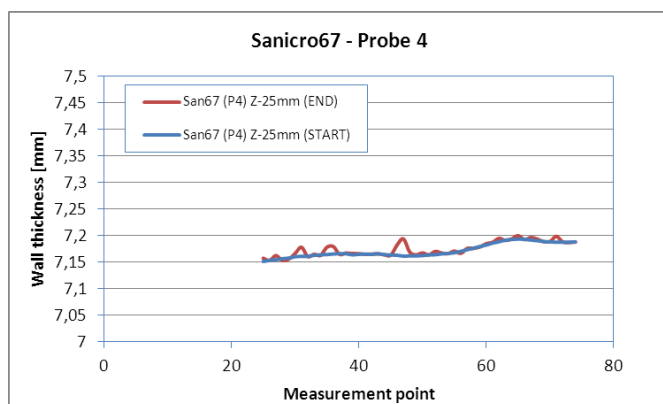
Probe 4 – WT measurements HR11N -> Super625



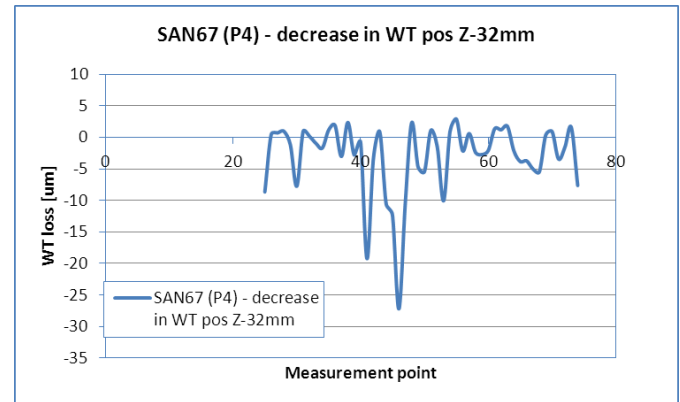
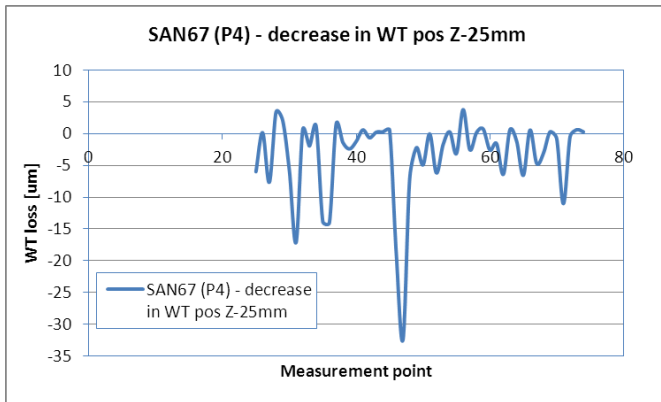
Probe 4 – WT measurements



Probe 4 – WT measurements



Probe 4 – WT measurements



LIITE 3

Inspecta Oy
Materiaalisuosituksen kappale 4, soodakattilatarkastukset

SISÄLLYSLUETTELO

1	SOODAKATTILATARKASTUKSET.....	2
1.1	Yleistä.....	2
1.2	Tarkastusmenetelmät	3
1.2.1	Silmämääräinen tarkastus/VT (visual testing).....	4
1.2.2	Paksuusmittaus/ TM (thickness measurement)	4
1.2.3	Magneettijauhetarkastus / MT (magnetic particle examination).....	5
1.2.4	Tunkeumanestetarkastus / PT (liquid penetrant examination)	5
1.2.5	Radiografia/RT (radiographic examination)	6
1.2.6	Ultraäänitarkastus / UT (ultrasonic examination)	7
1.2.7	Pyörrevirtatarkastus/ET (eddy current testing).....	8
1.2.8	Jäljennemenetelmä/REP (replica).....	8
1.2.9	Endoskooppitarkastus/END (endoscopy).....	9
1.2.10	Akustinen emissioseuranta / AE (acoustic emission).....	9
1.2.11	Lämpökuvaus (thermography)	10
1.2.12	Kovuusmittaus/HT (hardness test)	10
1.2.13	T-Scan paksuusmittaus	10
1.2.14	IRIS-tekniikka	11
1.2.15	Sisäpuolisen kerrostuman / magnetiittikalvon paksuusmittaus	11
1.2.16	Guided Wave	13
1.2.17	RFET (kaukokenttämenetelmä pyörrevirtatekniikalla, Remote Field Electromagnetic Technique).....	14
1.2.18	Magneettinen vuotokenttätarkastus (MFL)	14
1.2.19	Jäännös jännitystilat.....	14
1.2.20	Ainetta rikkovat tarkastukset	15
1.3	Tarkastettavat kohteet.....	15
1.4	Vesipainekoe korjausten jälkeen	15
1.5	Dokumentointi	15

1 SOODAKATTILATARKASTUKSET

1.1 Yleistä

Tämä suositus on tarkoitettu käynnissä oleville laitoksille. Valmistuksessa ja korjauksissa toimitaan tuotestandardien mukaisesti (Vesiputkikattila SFS-EN 12952, jne.).

Määräaikaista vaatimukset tulevat kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksestä painelaite-turvallisuudesta 953/1999. Päätöksen mukaan vähimmäisvaatimus on joka toinen vuosi käyttötarkastus, neljän vuoden välein sisäpuolinen tarkastus ja kahdeksan vuoden välein painekoe. Osa määräaikaistarkastuksista voidaan korvata hyväksytyn laitoksen tarkastus-kohdetta varten vahvistamalla kunnonvalvontajärjestelmällä, jos se vaikutukseltaan vas-taa määräaikaistarkastusta. Kunnonvalvontajärjestelmästä on TUKES julkaissut ohjeen P2-2000.

Tämä suituksen lähtökohtana on, että soodakattilalle tehdään tarkastuksia jokaisessa vuosiseisokissa.

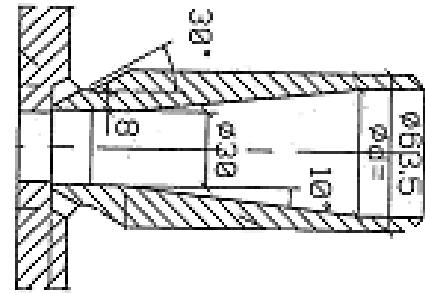
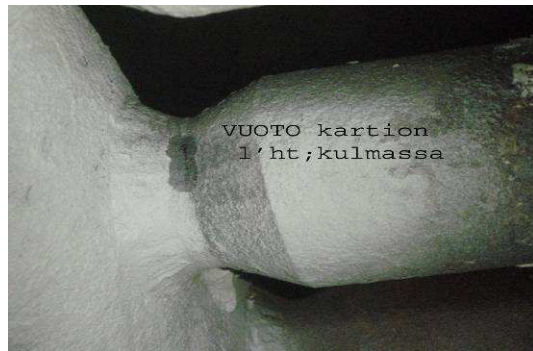
Soodakattilatarkastuksien onnistumisen perusedellytykset ovat:

- pitkäntähtäimen tarkastussuunnitelmat ja tarkastusohjeet
- pätevoidetyt tarkastajat: EN-pätevyys
- kunnolliset tarkastusolosuhteet: työturvallisuus, telineet, valaistus ja puhdistus
- realistinen aikataulu

Edes 100 %:lla tarkastuslaajuudellakin kohde tulee vain harvoin täysin luotettavasti tarkastettua. NDT-menetelmät ovatkin toisiaan täydentäviä ja vain harvoin toisiaan täy-sin korvaavia. Esimerkiksi ultraäänitarkastus paljastaa huonosti kolmiulotteiset viat, ku-ten esim. huokokset. Röntgen on herkkä säteilykeilan suuntaisille tasomaisille vioille, mutta epäherkkä säteilysuunnasta poikkeaville vioille.

NDT-menetelmien avulla voidaan ohjata hitsauksen laatua. On myös järkevää panos-taa hitsausvalvontaan, johon tärkeänä osana kuuluvat menetelmä- ja hitsaajakohtaiset työkoheet. Kun tarkastuslaajuus on vähemmän kuin 100 % tulee, vaaditun tarkastus-laajuuden täytyä hitsaajakohtaisesti.

Valmistuksen aikana tarkastusmenetelmiä ja -laajuutta arvioitaessa on huomioitava vi-ranomaismääräykset sekä kohteen sijainti sulavesiräjähdyssä, korjattavuutta ja käytön-aikaisia tarkastuksia ajatellen. Suunnitteluvaiheessa tulee jo arvioida mahdolliset vi-kaantumismekanismit ja käyttää NDT-asiantuntijoita arvioimaan rakenteiden tarkastet-tavuus.



Kuva 1. Ekonomaiserin jakotukin yhde.

Kuvassa 1 on hitsiliitos, jonka luotettava volymetrinen tarkastus NDT-menetelmillä on käytännössä mahdotonta. Valokuvan perusteella  on yhteen perusaineen epä-jatkuvuuskohdassa, joka paikantuu hyvin lähellä HAZ-aluetta. Tämän alueen lujuus on muuta rakennetta heikompi ja liikkeestä aiheutuva väsyttävä kuormitus kohdistuu ko. kohtaan. Putken ulkopinnalta alkava putken väsymissärö voidaan todeta magneettijauhetarkastuksella. Jos rakennetta ei muuteta, niin ko. kohteelle on suoritettava pintatarkastus lähes vuosittain.

Laajoissa revisioissa NDT-tarkastuksille pitää olla selkeästi nimetty vetäjä, joka tuntee kattilarakenteet, niiden tarkastettavuuden ja niihin liittyvät vikaantumismekanismit.

Sen lisäksi että tarkastuksista tehdään asianmukaiset tarkastuspöytäkirjat, tarkastuksessa havaitut merkittävät viat/poikkeamat tulee merkitä rasvaliidulla tai vastaavalla kohteeseen, jotta korjaavat toimenpiteet tehdään oikeaan kohtaan ja ajallaan.

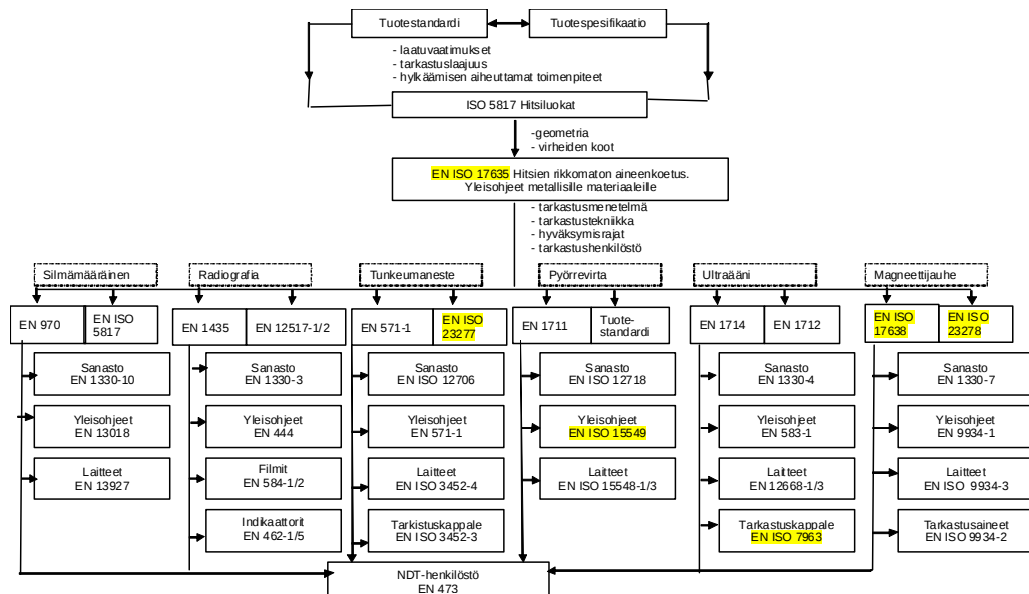
 Revision aikaisissa tarkastuksissa menetelmä valitaan sen mukaan, mitä vauriomekanismeja ollaan etsimässä. Tarkastuksissa haetaan seuraavia ilmiöitä tai vauriomekanismeja: eroosio, korroosio, väsyminen, viruminen, ylikuumentuminen, jännityskorroosio, korroosioväsyminen, terminen väsyminen, puutteellisen tuennan aiheuttamat rasitukset, väärä vesikemia jne.

NDT-tarkastusmenetelmät ovat vertaavia, eli tarvitaan kalibrointikappale tai vastaava. Tästä syystä vauriotapauksessa on aina syytä ottaa näytekappale ja säilyttää se tulevia NDT-tarkastuksia ja opetusta silmällä pitäen.

1.2 Tarkastusmenetelmät

Yleisesti NDT-menetelmät voidaan jakaa pintatarkastuksiin ja volymetrisiin tarkastuksiin. Tärkeimmät ja yleisimmin käytettävät tarkastusmenetelmät ovat visuaalinen tarkastus, röntgenkuvaus, ultraääni-, magneettijauhe- ja tunkeumaneste- ja pyörrevirtatarkastus.

Yleisellä tasolla NDT-menetelmien käytöstä saa hyvän kuvan standardista SFS-EN-ISO 17635, jossa on annettu suositukset hitsien tarkastamiselle eri materiaaleille ja menetelmille.



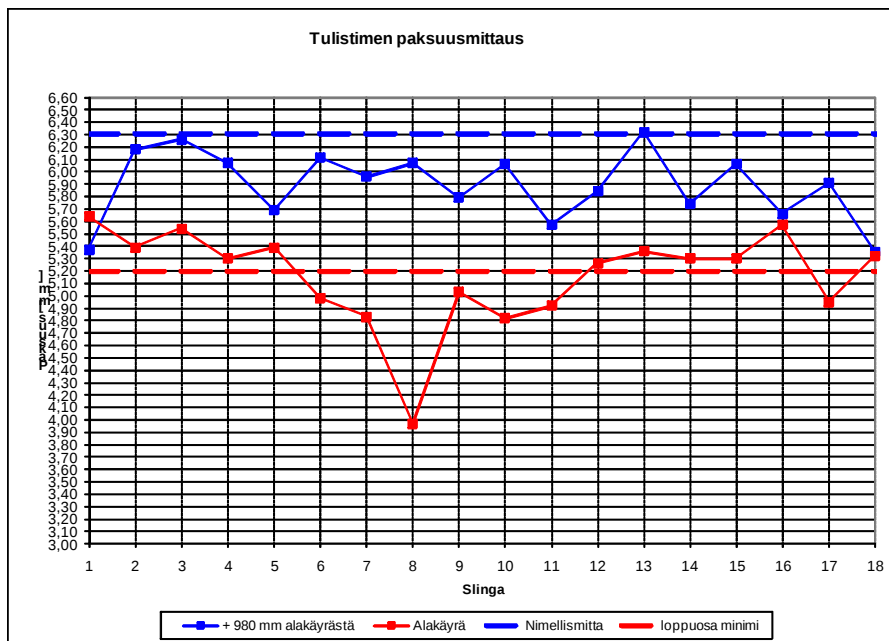
Kaavio 1. Kaaviossa on esitetty vuoden 2010 lopussa voimassa ja työn alla olevat hitsien tarkastukseen liittyvät standardit. Tarkemmin standardit löytyvät linkin (<http://www.metsta.fi/komiteat/laajuus.html#rikkomatonak>) kohdasta NDT standardisoinnin tilannekatsaus. Standarien päivityksestä löytyy myös tietoa MetSta:n nettisivuilta kohdasta standardit.

1.2.1 Silmäääräinen tarkastus/VT (visual testing)

- Menetelmistä kaikkein tärkein
- Hitsien silmäääräinen tarkastus EN-SFS 970
- Nykyisin testaajilta vaaditaan EN-pätevyys
- Tekijän on tunnettava kattilan rakenne ja mahdolliset vauriomekanismit
- Vaatii hyvän valaistuksen
- Suurennuslasi ja peili ovat usein välttämättömiä apuvälineitä
- Käytä valokuvausta ja videointia!

1.2.2 Paksuusmittaus/ TM (thickness measurement)

- Paksuusmittauksesta on oma standardi SFS-EN 14127-2 ”Paksuusmittaus ultraäänellä”
- Mittauksissa suositellaan käytettäväksi a-kuvallista mittalaitetta. A-kuvassa x-akseli kertoo näyttämän paikan (aika / mm) ja y-akseli näyttämän amplitudin.
- A-kuva mahdollistaa taustakaiun ja kerrannaiskaiujen vaimenemisen seuraamisen, mikä antaa viitteitä sisäpuolisesta likaantumuksesta tai korroosiosta.
- Vaativissa mittauskohteissa suositellaan tarkastajalle UT:n EN-pätevyyttä.
- Ohentuminen voi olla epäsymmetristä: esim. seinäputken mittauksessa mittausikkuna on evästä evään.
- Kohdassa erikoismenetelmät käsitellään muita paksuusmääritys menetelmiä mm. EMAT ja RFET.



Kuva 2. Tulistimen paksuusmittaustulokset kaaviona.

Kuvassa punainen suoraviiva kuvaa kohteen laskennallista minimiä. Ennen paksuusmittauksien suorittamista on kyseisen kohteen kriittiset rajat selvitettävä tarkastuksien vetäjille ja ennen kaikkea mittauksia suorittaville henkilöille, jotta alimittaisuudesta saadaan välittömästi tieto kattilanomistajalle.

1.2.3 Magneettijauhetarkastus / MT (magnetic particle examination)

- Hitsausliitosten magneettijauhetarkastuksen standardit (SFS-EN ISO 17638 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus, Magneettijauhetarkastus". vahvistettu 23.8.2010, vanha SFS-EN 1290).
- Testaajalta vaaditaan EN-pätevyys.
- Pintamenetelmä, jossa kohteen on oltava magnetoituva ferriittinen teräs (hiiliteräs), jolloin lähes aina on suositeltavaa käyttää magneettijauhetarkastusta haettaessa särötyyppisiä vikoja.
- Fluoresoiva menetelmä parantaa tarkastuksen herkkyyttä, mutta vaatii hämärän ympäristön ja ultraviolettilampun.
- Magneettijauhetarkastuksessa on myös sovellettu vieruskaapelimenetelmää, joka mahdollistaa ahtaiden kohteiden tarkastamisen ("putkirykelmät").
- Päähöyryputkiston MT tarkastukset on suositeltavaa tehdä fluoresoivalla menetelmällä hiotulle (n 120 Grit) pinnalle, kun etsitään virumisen aiheuttamia säröjä.

1.2.4 Tunkeumanestetarkastus / PT (liquid penetrant examination)

- Hitsausliitosten tunkeumanestetarkastuksen standardit: SFS-EN ISO 23277 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsien tunkeumanestetarkastus. Hyväksymisrajat". vahvistettu 23.8.2010. Vanha SFS-EN 1289, SFS-EN571-1 "Rikkomaton aineenkoetus. Tukeumanestetarkastus. Osa 1. Yleisperiaatteet"
- Testaajalta vaaditaan EN-pätevyys.
- Pintamenetelmä, joka soveltuu kaikille paitsi huokoisille materiaaleille.

- Paljastaa pintaan asti ulottuvat viat (myös pintahuokokset ja kuonan, jotka eivät näy luotettavasti magneettijauhetarkastuksessa)
- Vaatii pinnan puhdistamisen metallipinnalle.

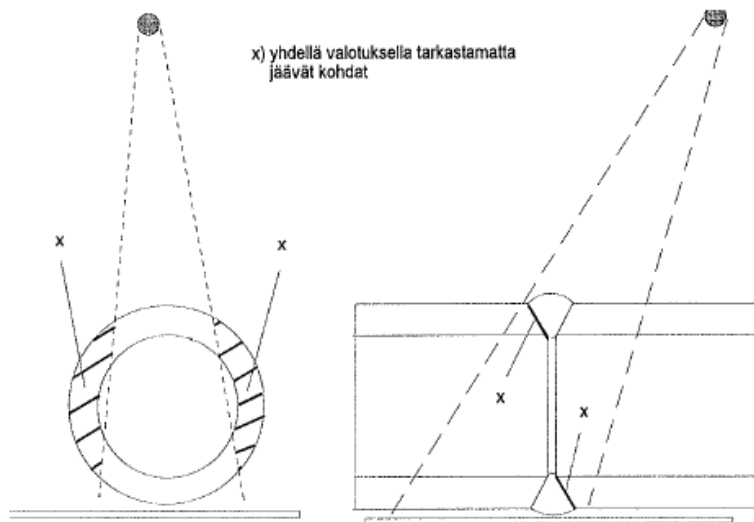
Kattilaolosuhteissa on suositeltavaa käyttää fluoresoivaa menetelmää, joka helpottaa tunkeumanesteen poistoa/puhdistusta erityisesti silloin, kun käytetään vedellä poistettavaa tunkeumanestettä. Riittävä puhtausaste nähdään heti uv-valossa eikä kohdetta tarvitse puhdistaa varmuuden vuoksi, kuten värillisellä menetelmällä joudutaan tekemään. Jos puhtausaste ei ole riittävä, lian aiheuttamat indikaatiot peittävät todelliset viat. Mikäli epäillään esim. kattilapesun aiheuttaman  kosteutta säröissä, niin rakenne on kuivattava. Apuna voidaan käyttää lämmittämistä tai kehitettä, jolla imetään kosteus ennen tunkeumanesteen levitystä.



Kuva 3. Fluoresoivalla tunkeumanesteellä tarkastetun pohjan särönäyttämiä

1.2.5 Radiografia/RT (radiographic examination)

- Standardit: SFS EN 1435 (ISO 17636) "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten radiografinen kuvaus" ja SFS-EN 12517-1 "Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Osa 1: Teräksestä, nikkelistä, titaanista ja niiden seoksista hitsattujen hitsausliitosten arviointi radiografisella kuvauksella. Hyväksymisrajat" Näihin standardeihin on odotettavissa muutoksia lähitulevaisuudessa 2011.
- Tarkastajalta vaaditaan EN-pätevyys
- Volymetrinen tarkastus, joka soveltuu erityisesti kolmiulotteisten vikojen, kuten huokosten ja kuonan toteamiseen.
- Lineaaristen vikojen, kuten liitosvikojen ja halkeamien suhteen valotus on tehtävä vian suuntaisesti. Kuvassa 1 on esitetty ellipsikuvauksessa yhdellä valotuksella tarkastamatta jäävät alueet. Hitsin täysin kattava röntgenkuvaus vaatii 4 valotusta, mikä jo kustannussyistä jää toteutumatta.
- Säteilylähteinä voidaan käyttää isotooppeja, puoli- ja tasavirta röntgen koneita sekä pulssikoneita (digitaalinen)
- Röntgen kuvauksen kohteet kunnonseurannassa ovat mm. korroosiokuvaus myös eristeiden läpi, ruiskujen kunto rakennetta purkamatta, jne.
- Digitaalinen radiografia tulee yleistymään kunnonseurannassa, koska se on reaaliaikaista, nopeampaa verrattuna filmitekniikkaan, rajalliset säteilymäärät ja säteilykeilan suuntaaminen mahdollista.



Kuva 4. Ellipsikuvauksessa yhdellä valotuksella tarkastamatta jäävät alueet.

Soodakattilaympäristöön soveltuvana sovelluksena on isotoopilla suoritettu korroosiokuvaus.

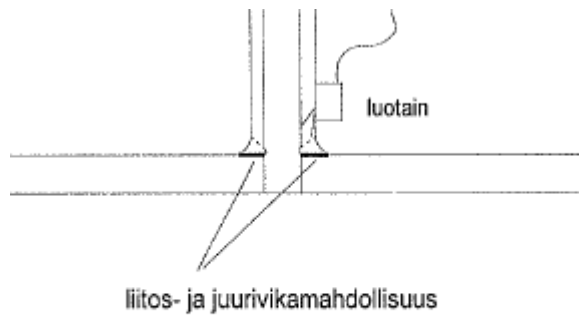
1.2.6 Ultraäänitarkastus / UT (ultrasonic examination)

Standardit: SFS-EN 1714 ”Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten ultraäänitarkastus”, SFS-EN 1712 ” Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsausliitosten ultraäänitarkastus. Hyväksymisrajat” ja SFS-EN ISO 23279 ” HITSIEN RIKKOMATON AINEENKOETUS. HITSIEN ULTRAÄÄNITARKASTUS. HITSAUSVIRHEIDEN TYYPIN MÄÄRITTÄMINEN” (päivitetty 24.2.2010, vanha SFS-EN 1713)

Ultraäänitarkastus on volymetrinen menetelmä, joka paljastaa kaksidimensionaaliset viat, kuten liitosvian ja halkeaman. Lineaarisen vian on kuitenkin oltava lähes kohtisuoraan äänikeilaan nähden, mikä paksummassa aineessa edellyttää useamman luotauskulman käyttämistä. Nykyaikaisella vaiheistetulla UT-tarkastuslaitteistolla mahdollistaa useamman luotauskulman samanaikaisen käytön yhdellä scannauksella. Hitsiin nähden poikittaiset viat vaativat hitsin suuntaisen luotauksen. Hitsien tarkastuksessa UT-menetelmää on syytä täydentää pintamenetelmillä, jotta kaiken suuntaiset pintaviat todetaan.



Ultraäänitarkastusta voidaan käyttää standardin vastaisesti ohuiden materiaalien (seinämä < 8 mm) tarkastuksessa. Esim. jakotukin ja putken välistä pienaliitosta (kuva 2), jossa liitosvian mahdollisuus on suurempi kuin päittäisliitoksessa, ei voida tarkastaa röntgenkuvauksella. Ultraäänitestauksen herkkyys vikojen suhteen (ei herkkä kolmeulotteisille vioille) ei ole sama kuin optimikulmassa tehdyllä röntgenkuvauksella, mutta se on nopeampi suorittaa eikä vaadi kattilan tyhjentämistä muista työntekijöistä. Tarkastuksen luotettavuutta voidaan parantaa magneettijauhe- tai tunkeumanestetarkastuksella ja/tai pistokoeluontoisella röntgenkuvauksella (kuona ja huokoset).



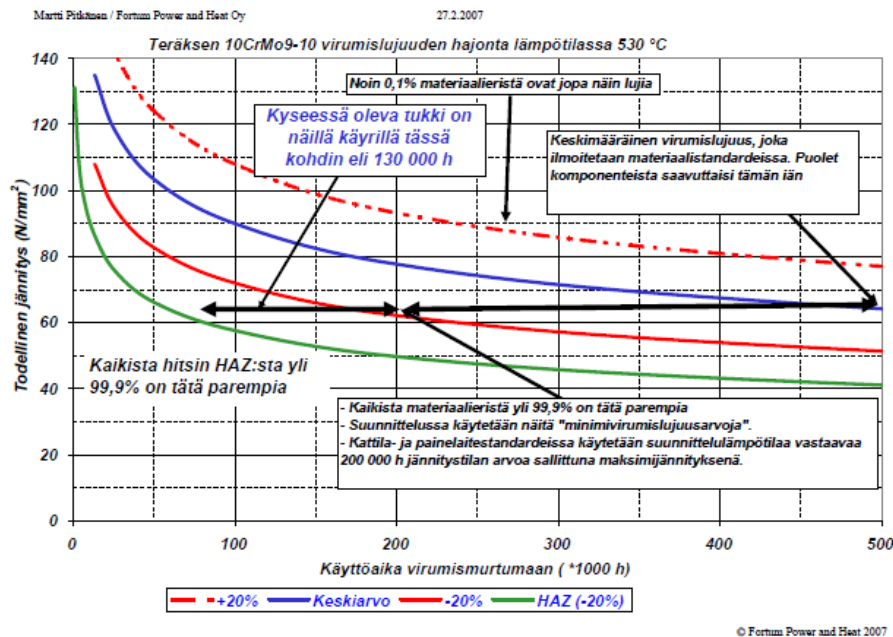
Kuva 5. Jakotukin ja putken välinen pienaliitos.

1.2.7 Pyörrevirtatarkastus/ET (eddy current testing)

- SFS-EN 1711 “Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsien pyörrevirtatarkastus kompleksitasoanalyysillä”
- Ei reagoi veteen
- Maalikalvo mahdollinen
- Soodakattilan pohjan pyörrevirtatarkastus
- Pohjan compound-tarkastus
- Särön syvyyden määrittäminen, kalvonpaksuuden määrittäminen
- Suurin käyttö on lämmönvaihtimien putkien sisäpuolisessa tarkastuksessa, kun kyseessä on sähköä johtava metalli
- Käytetään myös pintatarkastusmenetelmänä (myös ferriittinen teräs)
- Erikoissovellutuksina ferriittisen materiaalin tarkastukset kaukokenttä- (RFET) ja magneettinen vuotokenttä (MFL) menetelmillä.

1.2.8 Jäljennemenetelmä/REP (replica)

- Paineastiat ja putkistot
- Virumisasteen arviointi SFS 3280 / ISO 3057 / Nordtest ohjeen mukaisesti.
- Menetelmällä määritetään metallin virumis- ja hajoamisaste mikrorakenteesta jäljenteen avulla. Viruminen alkaa tyypillisesti yli 450 °C lämpötiloista ja on materiaalista riippuvainen.
- Ennen hitsien jäljennetarkastusta suoritetaan aina magneettijauhetaustatarkastus fluoresoivalla menetelmällä.
- Jäljennemenetelmällä voidaan paljastaa virumisasteen lisäksi ylikuumeneminen ja selvittää säröilyn syytä ainetta rikkomatta.



Kaavio 2. 10CrMo9-10 KP-tukin perusaineen ja hitsin virumislujuuden hajonta ja käyttäytyminen käyttötuntien mukaan. Perusmateriaalille suunniteltu käyttöikä 200 000 h (-20%) saattaa HAZ-alueella pudota jopa alle 100 000 käyttötunnin n 60 N/mm² jännitystasolla. Syynä tähän HAZ:n heikempi virumislujuus /Fortum Service, Martti Pitkänen/.

Virumisen mukaan mitoitettujen komponenttien hitsien kuntoon pitää kiinnittää erityistä huomiota ja aloittaa tarkastukset kriittisten komponenttien osalta selvästi ennen suunnittelussa käytettyä elinikää. Kriittiset komponentit päähöyryputkistossa ovat mm. T-haarat ja jakotukit, joissa yhdeputken halkaisija on hyvin lähellä itse pääputkea.

1.2.9 Endoskooppitarkastus/END (endoscopy)

- Endoskoopilla tai putkistokameralla päästää tarkastamaan rakenteita ahtaissa koh-teissa, kuten putkissa, onkaloissa ja raoissa.
- Menetelmällä täydennetään sisäpuolista tarkastusta
- Nykyisillä endoskoopeilla on mahdollista mitoitaa vikoja ja näyttämiä käyttämällä varjostavia tai stereolinssejä. Samalla ne mahdollistavat videoinnin ja valokuvauksen.

1.2.10 Akustinen emissioseuranta / AE (acoustic emission)

- Paineekokeiden ja rakenteiden käytönaikainen valvonta
- Voidaan käyttää rakenteen kuunteluun säröilyn ja rasituksien toteamiseksi sekä atmosfääriin kuunteluun vuotojen ilmaisemiseksi. Putkirikko kasvaa vuodon seurauksena ja pienikin vuoto voi aiheuttaa viereisen putken vaurioitumisen, mikä lisää esim. sulavesiräjähdyriskiä.
- Rakenteen kuuntelu tehdään aaltotankojen (hitsattu putkeen) välityksellä. Ne mahdollistavat antureiden asennuksen eristeen ulkopuolelle ja samalla pudottavat antu-reiden lämpötilaa.
- AE-seuranta auttaa ohjaamaan muiden tarkastusmenetelmien käyttöä.
- Antaa tietoa ajokäyttäytymisen vaikutuksista ja siitä, missä vaiheessa käyttöä vioit-tuminen mahdollisesti tapahtuu.

1.2.11 Lämpökuvaus (thermography)

- Lämpökamera mittaa kohteiden lähettämää lämpösäteilyä (infrapuna-aallonpituus), joka voidaan muuttaa lämpötiloiksi kalibroinnin avulla.
- Voidaan käyttää laajasti kunnonseurannassa laitoksen käynninaikana.
- Lämpökuvaus on nopea menetelmä tarkastella laajoja alueita ja useita kohteita samanaikaisesti.
- Lämpökameran käyttö edellyttää menetelmän syvällistä osaamisesta (emissiivisyys, lämmönsiirtyminen...)
- On käytetty mm. kattilan täytön seurannassa.

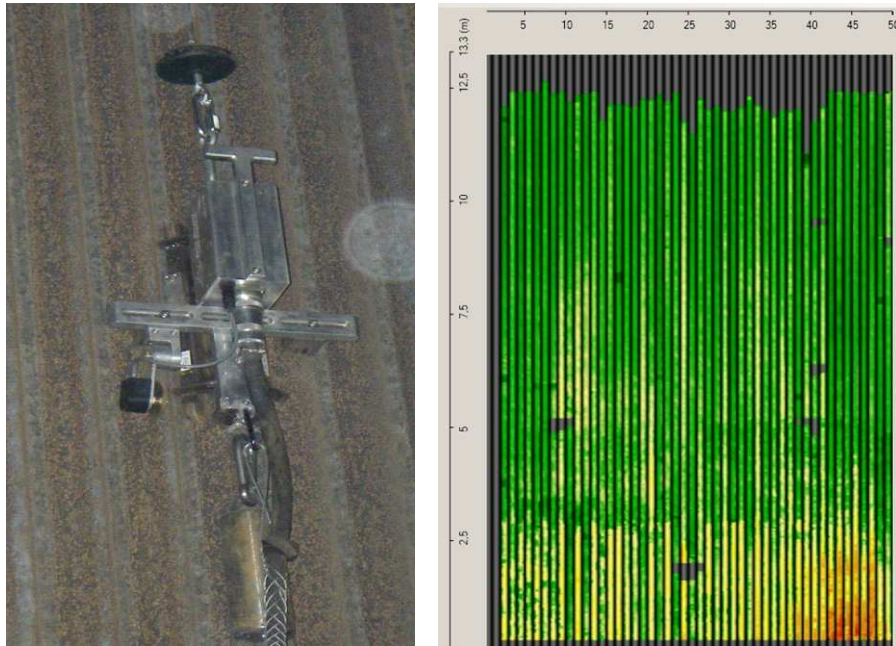
1.2.12 Kovuusmittaus/HT (hardness test)

- Kovuusmittaus korreloi hyvin mittaushaaran lujuusominaisuuksien kanssa.
- Kovuusmittaustulokset kertovat materiaaliteknisistä muutoksista esim. vauriotilanteissa.
- Hitsauksen laadunhallinta (HAZ kovuus piikit) päähöyryputkistossa.
- Kovuusmittausmenetelmä pitää valita haaran mukaan (materiaali, ainevahvuudet jne..)
- Pinnanlaatu vaikuttaa oleellisesti mittaustulosten hajontaa, minkä tähden pitää pyrkiä vähintään 220 karheuteen.
- Tarkempia tietoja ja sovellusohjeita eri menetelmistä löytyy laitevalmistajan sivuilta.

1.2.13 T-Scan paksuusmittaus

Kattilan seinämät ja tulistimet ovat mahdollista paksuus mitata suurella laajuudella (lähes 100 %:sti) käyttämällä T-Scan tekniikkaa.

- Tekniikka perustuu EMAT-antureihin (Electro Magnetic Acoustic Transducer), joissa ei tarvita erillistä kytkentäainetta.
- Tarkkuus sama kun perinteisellä UT:llä
- Kattilan seinämäputkien paksuudet voidaan mitata kolmella mittalinjalla, joista jokainen mittaa 15 mm leveää kaistaa
- Mittaustiheys jopa 1 mm välein.
- Menetelmä on erittäin herkkä asteittaiselle kulumiselle.
- Voidaan tarkastaa putkia jotka ovat pinnanlaadultaan huonoja – ilman hiontaa.
- Menetelmällä on mahdollista tarkastaa pinnoitettuja ja compound putkia (ferriittistä materiaalia pitää olla kohteessa)



Kuva 6. T-scan laitteisto kattilan seinällä ja Client ohjelmiston tuottamaa visuaalista paksuusmittaustulosta tarkastuksista.

1.2.14

IRIS-tekniikka



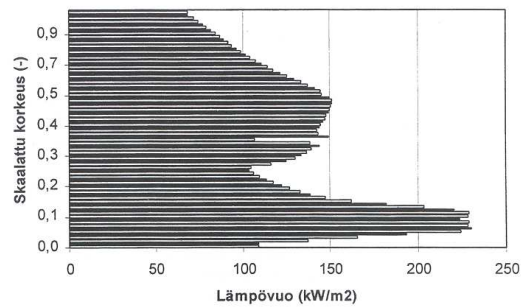
- Ultraäänitekniikkaan perustuva menetelmä, joka soveltuu ferriittisten tuubien sisäpuoliseen tarkastukseen
- Putken suunnassa lähetty ääni käännetään peilin avulla putken seinämän suuntaan putkeen ollessa vesitäytössä ja peiliä pyöritetään vesiturpiinilla tai sähköisesti.
- Menetelmä on tarkempi kuin pyörrevirtamenetelmällä tehty tarkastus, mutta huomattavasti hitaampi ja työlämpi.

1.2.15

Sisäpuolisen kerrostuman / magnetiittikalvon paksuusmittaus

Kattilaputken sisäpintaa suojaa normaalisti magnetiittikerros, jonka paksuus vaihtelee 10 μm :stä 200 μm :iin. Vedenkäsittelyongelmat voivat kasvattaa magnetiittikalvon paksuutta tai aiheuttaa erilaisista epäpuhtauksista koostuvan kerrostuman, jonka alle saattaa syntyä korroosioaurio, mikä pahimmillaan on aiheuttanut ns. vetyhyökkäyksen.

Vetyhyökkäysriski on pahin siellä, missä lämpökuorma on suurin. Kuvassa 7 on lämpövuon jakautuminen etuseinän keskellä primääritason alapuolelta nokan tasolle kattilassa, jossa perinteisesti laskettuna keskimääräinen lämpövuoto 90 kW/m^2 . Kuvan mukaan primaari-ilma-aukkojen alueella lämpövuoto ylittää 230 kW/m^2 .



Kuva 7. Lämpövuon jakaantuminen kattilan etuseinällä.

Korroosiovaurioita on todettu kohdissa, jossa virtaus häiriintyy. Tällaisia paikkoja ovat aukkojen ohitusputket (käyrät) ja hitsien vierusalueet, jonka syynä ovat ylisuuret juurikuvut. Vaurioriskiä lisää ylileveät evärakenteet, jotka kasvattavat paikallista lämpövuota.

Vetyhyökkäys aiheuttaa aina sulavesiräjähdyriskin ja mittavat korjaustoimenpiteet.

Ilmiötä voi tutkia ultraäänimenetelmillä seuraavasti:

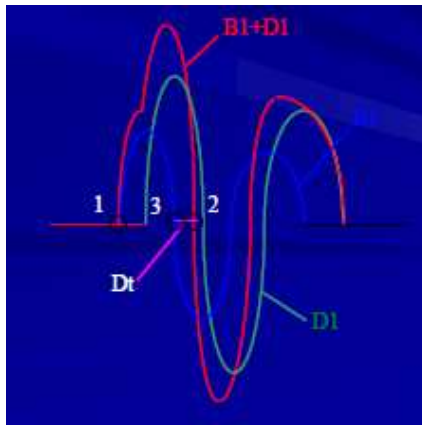
Alkava sisäpinnan korrosio tai paksu epäpuhtauksista koostuva kerros vaimentaa ultraääntä voimakkaasti. Normaalisti ultraäänilaitteen a-näytössä näkyy useampi taustakäyri kuten kuvan 8 vasemman puoleisessa a-näytössä. Jos korroosiovaihe on alkanut tai sisäpinnalla on paksu epäpuhtauksista koostuva kerros, niin taustakäyri vaimenevat voimakkaasti kuten kuvan oikean puoleisessa näytössä. Vaimennuksen arviointi vaatii kuitenkin tarkastajalta kokemusta, sillä vaimennukseen vaikuttaa ulkopinnan kunto/puhtaus ja käyrissä geometria.



Kuva 8. A-näytöt ehjästä putkesta ja vetyhyökkäyskohdalta.

Kerrostuman tarkempi määrittäminen perustuu kahteen ultratekniikkaan. Sisäpuolisen magnetiitin paksuuden määrittämisen mittaustekniikka perustuu korkeaan taajuuteen ja poikittaiseen aaltomuotoon. Poikittainen aaltomuoto mahdollistaa ohuemman kalvonpaksuuden mittaamisen. Tällä menetelmällä on voitu mitata magnetiittipaksuuksia 80 μm :stä ylöspäin.

Toinen kerrostuman paksuuden mittaaminen perustuu siihen, että kerrostumailman/veden rajapinnasta heijastuva aalto levittää signaalia verrattuna puhtaasta metalli-ilma/vesi signaaliin, katso kuva 10. Tässä mittauksessa käytetään pitkittäistä aaltomuotoa ja menetelmällä luvataan päästävän jopa 20–40 μm minipaksuuteen.



Kuva 9. Ultraäänikaikujen käyttäytyminen saostuma/putki rajapinnassa

Molemmat tarkemmat mittaustavat vaativat erillisen kalibrointipalan, jolla varmenneetaan äänennopeus kerrostumassa.

Sisäpuolisen kerrostuman mittauksissa on muistettava, että ongelmakohdat saattavat olla hyvin paikallisia. Jos kattilassa todetaan epäpuhtauksia ja edellä olevat mittaustavat antavat viitteitä sisäpuolisista kerrostumista, niin varmin tapa on ottaa kattilasta näytepalat, joista mitataan laboratoriossa kerrostumien paksuus ja koostumus. NDT-menetelmät kohdistavat näytepalojen oton ongelmakohtiin.

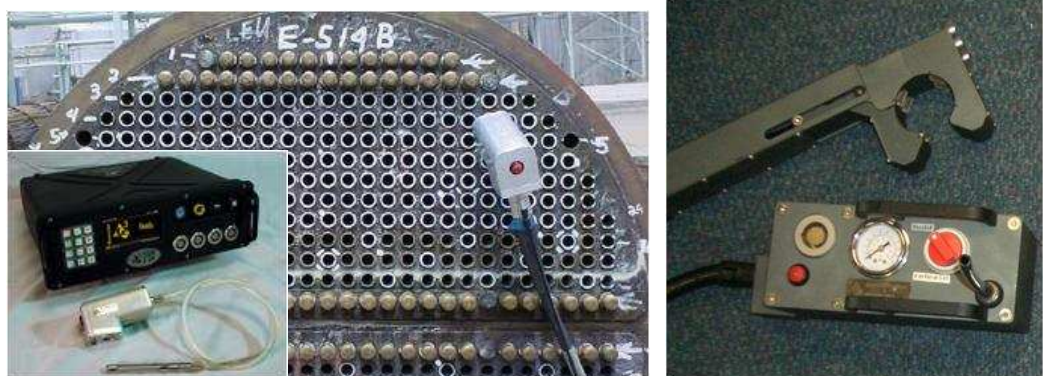
1.2.16

Guided Wave

Guided wave tekniikka perustuu ultraääneen, joka on matalataajuisista ja etenee materiaalin pinnansuuntaisesti.

- Menetelmä havaitsee muutoksia putkien poikkipinta-alassa.
- Tekniikan herkkyys on 5 % poikkipinta-alasta.
- Tekniikalla on mahdollista luodata jopa satoja metrejä anturipannasta molempiin suuntiin.
- Testaus tehdään normaalisti asentamalla kiinteä tai ilmatäytteinen lähetinrenas putken ulkopinnalta.

Tekniikan uusia sovelluskohteita on mm. lämmönsiirtimien tarkastaminen synnyttämällä ultraääniä putken sisäpinnan kautta ja tuubiputkien tarkastaminen ns. kouran avulla (Kuva 10).



Kuva 10. Guided wave laitteiston sovelluksia lämmönvaihtimelle sekä tuubiputkistolle /Guided ultrasonics ltd/.

1.2.17 RFET (kaukokenttämenetelmä pyörrevirtatekniikalla, Remote Field Electromagnetic Technique)

Sisäpuolinen pyörrevirtatarkastus ferriittisille putkille, jolla voidaan todeta laaja-alaiset ohentumat (esim. nuohoimen aiheuttama kuluma). Esimerkiksi keittopintaputkien ohenemien mittaaminen.



Kuva 11. RFET laitteisto putkiston tarkastukseen /Testex Incorporation/

1.2.18 Magneettinen vuotokenttätarkastus (MFL)

Tarkastettava kohde magnetoidaan kestopagneetilla ja ylä- tai alapinnalla olevien vikojen synnyttämä magneettinen vuotokenttä havaitaan Hall-anturilla. Erityisen käyttökelpoinen menetelmä on pistesyöpymien ja paikallisten korroosioaurioiden paikantamiseen silloin, kun kohde on ferromagneettista materiaalia 6-20 mm paksuusalueella. Menetelmällä paikannetaan vikakohdat, joiden tarkempi analysointi suoritetaan esim. ultraääni-menetelmällä. MFL:n tarkastusherakkyys on riippuvainen kohteen paksuudesta. Menetelmä ei ole herkkä havaitsemaan tasaisesti ohentunutta laaja-alaista syöpymää. Tänä päivänä löytyy laitteita, joissa on yhdistetty ET- ja MF-tekniikka.

1.2.19 Jäännös jännitystilat

Materiaalin jäännösjännitystiloja voidaan mitata ainetta rikkomatta. Mittausmenetelmät perustuvat barkhausenin-kohinaan ja röntgendiffraktioon.

Barkhausen-kohina on materiaalista mitattava magneettinen parametri. Se on riippuvainen jännösjännityksistä. Menetelmä vaatii kalibrointipalat, joihin tarkastuskohdetta verrataan.

Röntgendiffraktio menetelmässä mitataan jännitysten kiteisessä metallissa synnyttämien siirtymien aiheuttamia muutoksia tilavälikioissa. Tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan röntgensäde kahdessa kulmassa. Intensiteetinhuippukohdan ja muodon perusteella voidaan laskea vastaava jännitystila. Mittausherkkyyks on noin 50 N/mm².

1.2.20 Ainetta rikkovat tarkastukset

Vauriotapauksessa ja materiaaliselvityksissä on aina syytä ottaa kunnolliset näytepalat, joita voidaan myöhemmin laboratoriossa tutkia. **Näytepalojen turhaa puhdistusta ja käsittelyä on vältettävä. Jos mahdollista on näyte irrotettava sahaamalla, jotta materiaaliominaisuudet eivät muutu.** Riittävän taustatiedon kerääminen on erittäin tärkeää, joka korostuu vauriotapauksissa.

1.3 Tarkastettavat kohteet

Liitteessä I on esitetty luettelomaisesti seisokinaikaiset tarkastuskohteen, vikaantumismekanismin ja soveltuvan tarkastusmenetelmän mukaan.

Listaus on suuntaa antava, eikä voi olla täydellinen, kun otetaan huomioon kattiloiden ikäjakauma sekä erilaiset rakenteet ja ajotavat.

1.4 Vesipainekoe korjausten jälkeen

Kattilan korjauksen jälkeen yleensä suoritetaan painekoe, jolla varmistetaan kattilan tiiveys ja käytettävyyys ennen starttia. Painekokeen suorituksessa voidaan soveltaa standardin SFS-EN 12952-6 kohtaa 10.2 kuitenkin siten, että painekokeen koepaine on enintään 1,3 X suurin sallittu käyttöpaine. Koepainetta määritettäessä voidaan huomioida korjauksen laajuus ja kohta (tulipesä, tulistin tai ekonomaiseri), seuraavaan määräaikaistarkastukseen liittyvän painekokeen ajankohta jne. Vähintään koepaineen pitäisi olla 1.1 X suurin sallittu käyttöpaine.

Painekokeessa käytettävän veden lämpötilaa määritettäessä tulee ottaa huomioon kattilan materiaalien haurasmurtumavaara ja vanhempien kattiloiden osalta voidaan joutua ylittämään em. standardin yläraja +50 °C.

Painekokeessa koepaineen tasaannuttua tarkastetaan silmämääräisesti paitsi korjauskohdat myös kattilan painerunko mahdollisten vuotojen havaitsemiseksi, joita ei NDT-menetelmillä ole havaittu tai jotka ovat syntyneet painekokeen yhteydessä. Kattilan sisäosien tarkastuksessa tulee huomioida työturvallisuus ja laskea koepaine arvoon, jossa tarkastus on turvallista tehdä.

Painekokeessa käytettävän veden lämpötila, koepaine ja mihin arvoon paine sisäpuolen tarkastuksessa lasketaan sovitaan tapauskohtaisesti painelaitetarkastajan kanssa.

1.5 Dokumentointi

Kaikista tarkastuksista, mukaan lukien silmämääräiset ja toteamisluontoiset tarkastukset, on tehtävä selkeät pöytäkirjat ja raportit, joista selviää erityisesti korjaustarpeet. Korjaus-

kohdat on myös merkittävä selvästi itse kohteisiin, jotta korjaukset kohdentuvat varmasti oikeisiin paikkoihin.

Pöytäkirjat on syytä tehdä heti tarkastuksen jälkeen, jolloin asiat ovat vielä tuoreessa muistissa. Tarkastuksista ja korjauksista tulee tehdä yhteenveto, joka auttaa myöhemmissä tarkasteluissa.

Dokumentointiin on saatavissa ATK-ohjelmia, joihin voidaan liittää mm hitsausohjeita, pitkäntähtäimensuunnitelmia jne.

LIITTEET

Liite 1 Komponenttikohtaiset suositukset NDT-tarkastuksille

LIITE 4

Materiaalisuositus Kappale 3, paineastian korjaukset

1 PAINEASTIAN KORJAUKSET

1.1 Yleistä

Soodakattilan käyttövarmuuden ja käyttöturvallisuuden ylläpitämiseksi on tehtävä korjauksia, joiden sisältö ja laajuus ovat etukäteen tiedossa. Tämän lisäksi tulee sellaisia yllättäviä tilanteita, joissa paineastia joudutaan korjaamaan ilman ennakoivaa tarkempaa suunnittelua. Esimerkiksi paineastian vuotovauriotapaukset ovat tällaisia. Tähän kappaleeseen on kerätty laeista, asetuksista ja muista määräyksistä paineastian korjausta käsitteleviä ohjeita sekä käytännössä esiin tulleita asioita.

Deleted: on

Asiakirjat, joihin tässä kappaleessa viitataan, ja muut paineestioita käsittelevät ohjeet ja standardit, muuttuvat edelleen kehityksen seurauksena kohtuullisen nopealla aikataululla. Tekstiin on pyritty lisäämään linkkejä internetsivuille joilta voi ladata viimeisimmät versiot ohjeista/standardeista.

Deleted: Viime vuosien aikana on tapahtunut runsaasti muutoksia paineestioita koskevista määräyksistä ja ohjeista muun muassa jäsenyydestä EU-jäsenyyden vuoksi.

Deleted: tämän

1.2 Oppaat

TUKES on julkaissut seuraavia oppaita liittyen painelaitteisiin:

Painelaitteopas:

http://www.tukes.fi/Tiedostot/painelaitteet/esitteet_ja_opaat/painelaitteopas.pdf

Painelaitteiden kunnossapito:

http://www.tukes.fi/Tiedostot/painelaitteet/esitteet_ja_opaat/painelaitte-kunnossapito-opas.pdf

Painelaitteiden määräaikaistestaukset:

http://www.tukes.fi/Tiedostot/painelaitteet/esitteet_ja_opaat/Painelait.mraikaist.pdf

Painelaiterekisteri P1-2002

<http://tukes.fi/fi/Palvelut/Tukes-ohjeet/3Painelaitteet/P1-02-Painelaiterekisteri/>

Painelaitteiden kunnonvalvonta P1-2000

<http://tukes.fi/fi/Palvelut/Tukes-ohjeet/3Painelaitteet/P2-00-Painelaitteiden-kunnonvalvonta/>

Painelaitteiden seuranta P2-2000

<http://tukes.fi/fi/Palvelut/Tukes-ohjeet/3Painelaitteet/P1-00-Painelaitteiden-seuranta/>

Painelaitedirektiivin soveltamisohjeita:

http://www.tukes.fi/Tiedostot/julkaisut/3_2009.pdf

1.3

Lait ja asetukset

Painelaitedirektiivin (97/23/EY) velvoitteet on julkaistu Suomessa painelaitelaissa (869/1999) ja kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksessä painelaitteista (KTMp 938/1999). Päätös (938/1999) sisältää painelaitedirektiivin menettelyt painelaitteiden ja laitekokonaisuuksien suunnittelulle, valmistukselle ja vaatimustenmukaisuuden arvioinnille. Painelaitedirektiivin soveltamisalueen ulkopuolelle jäävät painelaitteita koskevat määräykset, kuten painelaitteen käyttö, korjaukset, muutostyöt ja asennus, on julkaistu kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksessä painelaiteturvallisuudesta (KTMp 953/1999).

Deleted: Nykyisessä paineastia-asetuksessa 549/73 (ja sen muutoksissa 672/75, 636/77, 1106/81, 257/84, 506/87, 1024/91, 1477/93 ja 1162/95) rinnastetaan asennus sekä muutos- ja korjaustyö paineastian valmistukseen. Tulevaan säännöstöön on suunniteltu muutoksia, joissa valmistaminen ja toisaalta asennus-, korjaus- ja muutostyöt ovat selkeästi eriteltyinä. Tuleva painelaitedirektiivi ei nimittäin pidä sisällään korjaus- ja muutostöitä. A

Painelaite tarkoittaa säiliöitä, putkistoja, varolaitteita ja paineenalaisia lisälaitteita. Painelaitteiden osiksi luetaan tarvittaessa myös paineenalaisiin osiin kiinnitetyt osat kuten laipat, yhteen, liittimet, nostokorvakkeet jne. Laitekokonaisuus tarkoittaa valmistajan yhtenäiseksi ja toiminnalliseksi kokonaisuudeksi kokoamia useita painelaitteita. Säädöksiä sovelletaan painelaitteisiin ja laitekokonaisuuksiin, joiden suurin sallittu käyttöpaine (PS) on yli 0,5 bar.

Painelaitelain mukaan painelaite on rakennettava ja sijoitettava ja sitä on hoidettava, käytettävä ja tarkastettava niin, ettei se vaaranna kenenkään terveyttä, turvallisuutta tai omaisuutta. Painelaitteen markkinoille saattajan, esimerkiksi valmistajan tai maahantuojan, on voitava osoittaa, että painelaite sekä sen suunnittelu ja valmistus täyttävät säädetyt vaatimukset. Vaatimustenmukaisuuden arviointimenettelyt perustuvat moduuleihin (A, ...H1, G), jotka on esitetty KTM:n painelaitepäättöksen (938/1999) liitteessä III.

Useimmissa painelaitedirektiivin mukaisissa painelaitteissa vaaditaan CE-merkintä osoituksena vaatimusten täytymisestä. Vaarattomimpiin painelaitteisiin ei tule CE-merkintää.

Painelaitesäädösten vaatimuksia on tarkemmin kuvattu TUKESin julkaisemassa painelaiteoppaassa.

Deleted: setusmuutoksessa (1162/95) todetaan mm: "Paineastian valmistajalla tulee olla 1) palveluksessaan asiantunteva henkilöstö, 2) käytettävissään asianmukaiset tilat ja paineastian valmistuksessa tarvittavat koneet, välineet ja laitteet, sekä 3) käytössään riittävät hallinnolliset ja tekniset menettelyt paineestioita koskevien säännösten ja määräysten täyttämiseksi. Paineastian valmistusta saa valmiina vain toiminnanharjoittaja, jonka 1. momentissa mainitut toimintaedellytykset tarkastuslaitos on arvioinut riittäviksi. Lisäksi valmistuksen on tapahduttava 4. luvussa tarkoitetun valmistajan valvojan valvonnassa." Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että mikä tahansa konepaja ja sen henkilöstö eivät saa tehdä paineastian valmistusta ja korjauksia. Valmistusta tarkastaa tällä hetkellä TTK (tulevaisuudessa voi Suomessa olla muitakin tarkastuslaitoksia) ja määräysten noudattamista valvoo TUKES.¶

Myös A-ryhmään kuuluvaan putkistoon sovelletaan Kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksen 71/75 (ja sen muutokset 394/84, 1027/91 ja 1192/95) mukaan paineastian-asetuksen valmistusta ja valmistuksen valvojaa koskevia säännöksiä sekä paineastian suunnittelusta ja valmistuksesta annettua Kauppa- ja teollisuusministeriön päätöstä 391/84 (ja sen muutoksia 1026/91 ja 1190/95).

Deleted: SFS-EN 729-2:1995

Deleted: n

Deleted: ä

Deleted: Muun muassa TTK on arvioinut ja sertifioinut eräiden hitsattavien yritysten laatujärjestelmän. Myös lämpökäsittelyn laadunhallintaan saataneen tulevaisuudessa vastaavanlainen standardi.

Deleted: jossa yksityiskohtaisesti esitetään tiettyyn hitsaussovellutukseen vaadittavat muuttujat toistettavuuden varmistamiseksi. Hitsausohje [1]

Deleted: perustuen a

Deleted: paan

Deleted: kseen

Deleted: yyn

Deleted: eseen

Deleted: keeseen

Deleted: menetelmään

Deleted: tai

Deleted: seen

Deleted: keeseen."

Deleted: SFS-EN 288-1

1.4

Hitsauksen laatu

Standardit SFS-EN ISO 3834-2, "Hitsauksen laatuvaatimukset. Metallisten materiaalien sulahitsaus. Osa 2: Kattavat laatuvaatimukset" ja SFS-EN ISO 17663, "Hitsaus. Hitsauksen ja sen lähiprosessien yhteydessä suoritettavan lämpökäsittelyn laatuvaatimukset" ovat hyviä apuvälineitä sekä valmistavassa että korjaavassa hitsauksessa laatutoimintojen hallintaan. Standardi täydentää hitsaavan yrityksen mahdollisesti olemassa olevaa laatujärjestelmää.

1.5

Hitsaajan pätevyystodistukset

Korjaustyötä tekevällä hitsaajalla on oltava voimassa oleva pätevyyskoe, joka on tärkeille standardin SFS-EN 287-1 mukainen.

1.6

Hitsausohjeet

"Hitsausohjeita tarvitaan hitsauksen aikana hitsaustöiden suunnittelun perustaksi sekä laadun valvontaan. Hitsaus katsotaan erikoisprosessiksi laatujärjestelmästandardien terminologiassa. Laatujärjestelmästandardit edellyttävät yleensä, että erikoisprosessien suorituksessa noudatetaan kirjallisia menettelyohjeita. Hitsausohje (WPS) on asiakirja, joka on hyväksytty jollain seuraavista hyväksymistavoista:

- aikaisempi hitsauskokemus
- hyväksytty testattu hitsausaine
- menetelmäko
- standardi hitsausohje
- esituotannollinen koe

ja jossa esitetään vaadittavat hitsausmenetelmän muuttujat toistettavuuden varmistamiseksi tuotantohitsauksessa (otteet standardista SFS-EN ISO 15607).

Hitsausohjeen käyttäminen luo perustan sille, että hitsi on vaatimusten mukainen, mutta ei sinänsä vielä takaa sitä. Sen käyttö vähentää oleellisesti kuitenkin hitsausvirheitä. Myös lämpökäsittelyä voidaan pitää tällaisena erikoisprosessina, josta pitää olla kirjalliset ohjeet.

Muutamia hitsausstandardeja:

- SFS-EN 1011 osat 1-8 Hitsaus. Metallisten materiaalien hitsaussuosituks
- SFS-EN 12952-5 Vesiputkikattilat ja niihin liittyvät laitteistot. Osa 5: Paineellisten osien valmistus

Formatted: Normal C1

Formatted: List Item C1

Deleted: Asiapaperit

1.7

Asennus-, korjaus- ja muutostyöt

Käytössä olevien painelaitteiden asennus-, korjaus- ja muutostöissä sovelletaan kauppaja- ja teollisuusministeriön päätöstä painelaiteturvallisuudesta (953/1999).

Asennus-, korjaus- ja muutostyön tekevä toiminnanharjoittaja voi käyttää:

- painelaitteen valmistuksessa aikoinaan hyväksyttyä suunnitelmaa ja hitsausohjetta, jos tarkastuslaitos pitää niitä turvallisina ja ne kattavat työn
- tarkastuslaitoksen riittäväksi katsomallaan menettelyllä hyväksymää hitsausohjetta, jos kyse on yksittäistapauksesta
- uusien painelaitteiden valmistuksessa soveltamaansa vaatimustenmukaisuuden arviointimenettelyä
- päätöksessä (953/1999) annettua vaatimustenmukaisuuden arviointimenettelyä.

Hyväksytty laitos ja omatarkastuslaitos tekevät asennus-, korjaus- ja muutostöihin liittyvät tarkastustehtävät. Pysyvien liitosten menetelmien, niitä tekevien henkilöiden ja rikkomatonta aineenkoetusta tekevien henkilöiden vaatimukset ovat samat kuin uusien painelaitteiden valmistuksessa. Toiminnanharjoittaja antaa tilaajalle asennus-, korjaus- ja muutostyön vaatimustenmukaisuusvakuutuksen. CE-merkinnän vaatimusta ei sovelleta.

Painelaitteen vaihtamiseen kokonaisuudessaan, sen erityisen merkittävään muutostyöhön ja kokonaan uuden putkiston asennukseen sovelletaan yleensä kauppaja- ja teollisuusministeriön päätöstä painelaitteista (938/1999). Tällöin painelaitteeseen tulee yleensä myös CE-merkintä.

Korjaustyöhön ja asennukseen liittyy seuraavanlaisia asiapapereita:

- korjaussuunnitelma mahdollisine piirustuksineen, hitsaussuunnitelmien ja lujuuslaskuineen
- tarkastuslaitoksen päätös korjaussuunnitelman tarkastuksesta ja hyväksynnästä
- materiaali luettelo käytetyistä aineista
- rakenneainetodistukset
- lämpökäsittelytodistukset
- korjausselostus
- valmistuksen valvojan vakuutus
- hitsaajaluettelo ja heidän pätevyytensä
- NDT-tarkastuspöytäkirjat ja röntgenfilmit
- tarkastuslaitoksen hyväksyntä korjaukselle
- vaatimustenmukaisuusvakuutus

Deleted: "Käyttöön hyväksytyn paineastian saa korjata paineastian valmistuksessa käytetyn ja hyväksytyn rakennesuunnitelman mukaan, ellei vaurioitumisen syy muuta edellytä. Korjaus- ja muutostyön tarkastamista varten on tarvittaessa tehtävä piirustukset ja lujuuslaskelmat, jotka on toimitettava vähintään kahtena kappaleena tarkastuslaitokseen." (Kauppa- ja teollisuusministeriön päätös paineastiain suunnittelusta ja valmistuksesta 391/84 ja sen muutokset 1026/91 ja 1190/95). Kyseisessä tapauksessa tarkastuslaitos on TTK.¶

Deleted: (TTK)

Deleted: (TTK)

Edellä mainituista asiapapereista jää yleensä yksi kappale paineastian omistajalle ja yksi valmistajalle.

Deleted: Aikaisemmasta käytännöstä poiketen TTK ei enää tarvitse kopiota kyseisistä asiapapereista.

Luontevin toimintatapa on se, että korjauksen toimittaja hoitaa hyväksynnit ja kyseiseen tapaukseen liittyvän dokumentoinnin.

1.8

Painekoe

Kauppa- ja teollisuusministeriön päätös (953/1999) toteaa paineastian painekokeen suorittamisesta:

Deleted: Standardi SFS 3321

Deleted: antaa ohjeet

Deleted: .

”Painelaitteen painekokeessa on todettava, ovatko painelaitteen paineenalaiset seinämät koepaineessa tiiviit ja esiintyykö rakenteessa turvallisuutta vaarantavia muodonmuutoksia. Kokeen tekemisessä on otettava huomioon painelaitteen valmistajan mahdollinen ohje.

Painekoe on tehtävä nesteellä. Koe voidaan kuitenkin tehdä kaasulla, jos nesteellä tehty painekoe ei rakenteellisista syistä ole kohtuudella mahdollinen tai painelaitteessa ei voida sallia pieniäkään nestemääriä. Koe on tehtävä noudattaen tarpeellista varovaisuutta.

Nestepainekoe on tehtävä vähintään paineella, joka on 1,3 kertaa suurin sallittu käyttöpainne ja kaasupainekoe paineella, joka on 1,1 kertaa suurin sallittu käyttöpainne. Jos erityiset syyt vaativat, tarkastuslaitos voi hyväksyä käytettäväksi muun koepaineen.

Painekoe on tehtävä joka toisen sisäpuolisen tarkastuksen yhteydessä. Koetta ei tarvitse kuitenkaan tehdä painesäiliölle ja putkistolle, joiden sisäpuolisessa tarkastuksessa on voitu riittävästi varmistua rakenteen eheydestä ja lujuudesta. Kokeen poisjättämisen perustelut on esitettävä tarkastuspöytäkirjassa ja kokeen poisjättäminen on arvioitava uudestaan jokaisessa seuraavassa sisäpuolisessa tarkastuksessa.”

Deleted: Kyseisessä standardissa todetaan, että painekoe on yleensä suoritettava nestepainekokeena, jolloin nesteenä käytetään vettä. Painekokeen aikana paineastian seinämien lämpötila ei saa ylittää +50 C:ta ilman perusteltua syytä. Kuitenkin on muistettava, että paineastian kuormittaminen matalassa lämpötilassa voi vahingoittaa haurasmurtumiselle altista materiaalia. Mikäli esimerkiksi lieriömateriaali on sellaista terästä, että haurasmurtumariskin välttämiseksi paineastian seinämän lämpötila +50 C joudutaan ylittämään, on tällaisessa tapauksessa syytä arvioida ja tiedostaa kaikki riskit (henkilövahingonmahdollisuus) ja sopia kokeen suorituksesta tarkastuslaitoksen (TTK) kanssa.

1.9

Korjauksen luonne

1.9.1

Ennakkoon valmisteltu korjaus

Normaaleihin huoltoseisokkeihin ajoittuviin paineastian korjauksiin valmistaudutaan yleensä riittävän ajoissa ja riittävän suunnitelmallisesti. Hyvällä etukäteisvalmistelulla ja asiantuntemuksella (toimittajavalinta) saadaan aikaan hyvä lopputulos.

Jos korjauskohde tai -tapa on erityisen vaativa tai poikkeuksellinen (esimerkiksi huono luoksepäästävyys tai harvinainen työtapo), voidaan toimittaja velvoittaa tekemään sellainen työkoe, joka vastaa mahdollisimman hyvin korjausolosuhteita joko konepajaolosuhteissa tai tulevalle työmaalla.

1.9.2

Ennalta arvaamattoman tapahtuman korjaus

Tilanne muuttuu oleellisesti, kun joudutaan korjaustilanteeseen yllättäen joko vaurion tai huoltoseisokitarkastuksen seurauksena. Tällöin lähes kaikki ennakkovalmistelut ovat tekemättä. Tällöinkin pitää muistaa lait ja asetukset sekä työturvallisuus. Laitoksilla tulisi olla kattilan jokaiseen eri lämpöpintaan kohtuullinen määrä sellaista varaosaputkea, jolla voidaan korvata vanhaa ja mahdollisesti vaurioitunutta putkea. Yleensä lämpöpintaputki voidaan vaihtaa parempaan (lujempaan) samoilla ulkohalkaisijadimensiolla ja/tai paksummalla seinämällä olevaan putkeen. Yleisesti

ottaen voidaan todeta, että hitsaustyö vaikeutuu ja lämpökäsittely on mahdollisesti tarpeellinen, kun mennään lujempiin ja/tai runsaasti seostettuihin teräksiin. Kattilan käyttäjillä tulisi olla yhteystiedot kattilan toimittajaan, jolloin on mahdollista saada asiantuntevaa teknistä apua ja mahdollisesti materiaaleja kussakin tapauksessa.

Vauriotapauksissa, korjausseisokin aikana, tulisi kiinnittää huomiota niihin tekijöihin, jotka ovat mahdollisesti vaikuttaneet vaurioon. Dokumentointi, esimerkiksi valokuvat, tarkastusraportit ja silmämääräiset havainnot tapahtumapaikalta antavat usein selvyyttä vaurion syistä. Syiden selvitys on tärkeää siksi, että voidaan mahdollisesti poistaa vaurion aiheuttaja tai oleellisin syy, joka on johtanut vaurioon.

1.9.3 Hitsauksen korjaus

Yleisperiaatteena voidaan pitää sitä, että hitsiä voidaan korjata hitsaamalla kaksi kertaa, jos kyseessä on pienehkö hiomalla avattavissa oleva hitsausvirhe. Poikkeuksena valmiiksi hitsatun compound-putken päittäisliitoshitsi, jota ei voi korjata luotettavasti materiaalien sekoittumisen takia.

Korjaushitsauksessa pitää käyttää samaa alkuperäisen hitsin aikaansaamiseksi käytettyä hitsausohjetta. Mikäli ajaututaan sellaiseen tilanteeseen, jossa lämpöpintaputken hitsi ei täytä laatukriteereitä kahdella korjauskerralla, on perusteltua katkaista alue pois ja asentaa tilalle uusi putki. Tällainen tilanne saattaa helposti syntyä esimerkiksi silloin, kun hitsisulaan tipahtaa kattilassa olevia suoloja. Myös silloin, kun särö on edennyt hitsialueella lämpöpintaputken seinämän läpi, on hyvän lopputuloksen kannalta varmempaa katkaista kyseinen putki vaurion kohdalta, jotta tarkastuksessa on helpompi löytää kaikki mahdolliset särön haarat.

Pintatarkastuksissa esiin tulleet näyttämät hitsin ja perusaineen liittymässä voidaan useasti poistaa pyöreällä viilalla, kunhan varmistetaan, että kyseessä on pienehkö reunahaava tai jyrkkä palon liittymä. Hiontaa/viilausta pitää jatkaa niin pitkälle, että näyttämät poistuvat. Pyöristämisellä saadaan aikaan myös jouheaa jännitysjakautuma, jolloin väsymissärön liikkeelle lähtö ei tapahdu niin helposti kuin teräväpohjaisesta urasta.

Jos hionta- tai viilaussyvyys hitsin liittymässä perusaineeseen on niin suuri, että sen perusteella voidaan päätellä näyttämän olevan muuta kuin pelkkä hitsausvirhe, on se merkki jostakin merkittävämmästä ilmiöstä. Kyseessä saattaa tällöin olla materiaalin väsyminen ja väsymissärö. Jotta syy väsymiseen pystytään selvittämään, tulisi tehdä vähintään silmämääräisiä tarkistuksia ympäristöstä, jotta nähdään esimerkiksi sidontojen kunto ja niiden osuus vauriossa.

Deleted: <#>Hätäkorjaukset
(UUSI OTSIKKO 30.8.2010)¶

jossa yksityiskohtaisesti esitetään tiettyyn hitsaussovellutukseen vaadittavat muuttujat toistettavuuden varmistamiseksi.Hitsausohjeen hyväksyntä voidaan hankkia

LIITE 5

Teollisuuden Vesi Vesisuositus



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

ALUSTAVA

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vesikemian ohjearvot

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

30.5.2011

Esipuhe

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

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

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

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

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

Helsinki toukokuu 2011

Maija Vidqvist

Teollisuuden Vesi Oy

Sisälllys

1 JOHDANTO	5
2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ.....	7
3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI.....	8
3.1 VESI-HÖYRYKIERTO	9
3.1.1 Syöttövesisäiliö	11
3.1.2 Kattila	11
3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat	12
3.1.4 Lauhdejärjestelmä	13
3.2 VESI-HÖYRYKIERRON EPÄPUHTAUKSIEN LÄHTEET	14
3.2.1 Ulkopuoliset tekijät	15
3.2.2 Sisäpuoliset tekijät	16
3.3 SISÄPUOLINEN KORROOSIO	18
3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue)	18
3.3.2 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking, SCC)	19
3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosimuodot (Under Deposit Corrosion)	19
3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC)	21
3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion)	21
3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion)	22
3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion)	22
3.4 KATTILAVESI- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN TAVOITTEET JA VALINTAPERUSTEET	24
3.4.1 Vesikemian tavoitteet	25
3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit	25
3.4.3 Syöttövesi ja lauhde	26
3.4.4 Höyry	26
3.4.5 Kattila	27
4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA	28
4.1 FOSFAATTIKEMIA	28
4.2 NAOH-KEMIA	32
5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA	33
5.1 AMMONIAKKI	34
5.2 AMIINIT	35
5.3 HAPENPOISTO	37
5.3.1 Hydratsiini	39
5.3.2 Karbohydratsidi	40
5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO	40
5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA	41
5.4 LAUHTENPUHDISTUS	41
5.4.1 Pehmennyssuodatin	42
5.4.2 Täyssuolanpoisto	43
6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA	46
6.1 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO	46
6.2 NÄYTEPISTEET	48
6.2.1 Lisävesi	50
6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhtenpuhdistuksen	51
6.2.3 Syöttövesi	53
6.2.4 Kattilavesi	54
6.2.5 Höyry	55
6.3 VESIHÖYRYKIERRON MITTAUKSET JA SEURATTAVAT KOMPONENTIT	55
6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti	56
6.3.2 Johtokyky	57
6.3.3 Happi	59
6.3.4 Kovuus	60
6.3.5 Fosfaatti	60
6.3.6 Silikaatti	60

6.3.7 Rauta ja kupari	61
6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi.....	61
6.3.9 Hiilidioksidi	62
6.3.10 Orgaaniset aineet.....	62
6.3.11 Muut mittaukset	62
6.4. VÄHIMMÄISVAATIMUKSET VALVONNALLE	63
7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT	64
7.1 TOIMINTARAJAT	65
7.2 HÖYRY	68
7.3 KATTILAVESI.....	71
7.4 SYÖTTÖVESI	75
7.5 LAUHDE	78
7.6 LISÄVESI	79
8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET	80
8.1 POIKKEAMATILANTEET	80
8.2 TARKISTUS- JA TOIMINTAOHJEET	81
9 KIRJALLISUUS	86

Liite 1. Ohjearviivistelmä

1 JOHDANTO

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

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

Toinen keskeinen osa ohjearvotyössä on vesihöyrykierron laadun valvonnan ohjeistaminen. Se painottuu jatkuvatoimisten mittalaitteiden mahdollisimman kattavaan ja luotettavaan käyttöön yhdistettynä käsin tehtäviin laboratoriomäärittelyihin. Varsin mittaviin ja aikaa vieviin mittausrutiineihin on etsitty vaihtoehtoja muista standardeista esim. ASME /7/ ja EPRI. Tavoitteena on ollut hakea mittauksille riittävä vähimmäistaso painottaen tehtävien mittausten laatua ja tarkoituksenmukaisuutta määrän sijaan.

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

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

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

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

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

2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ

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

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

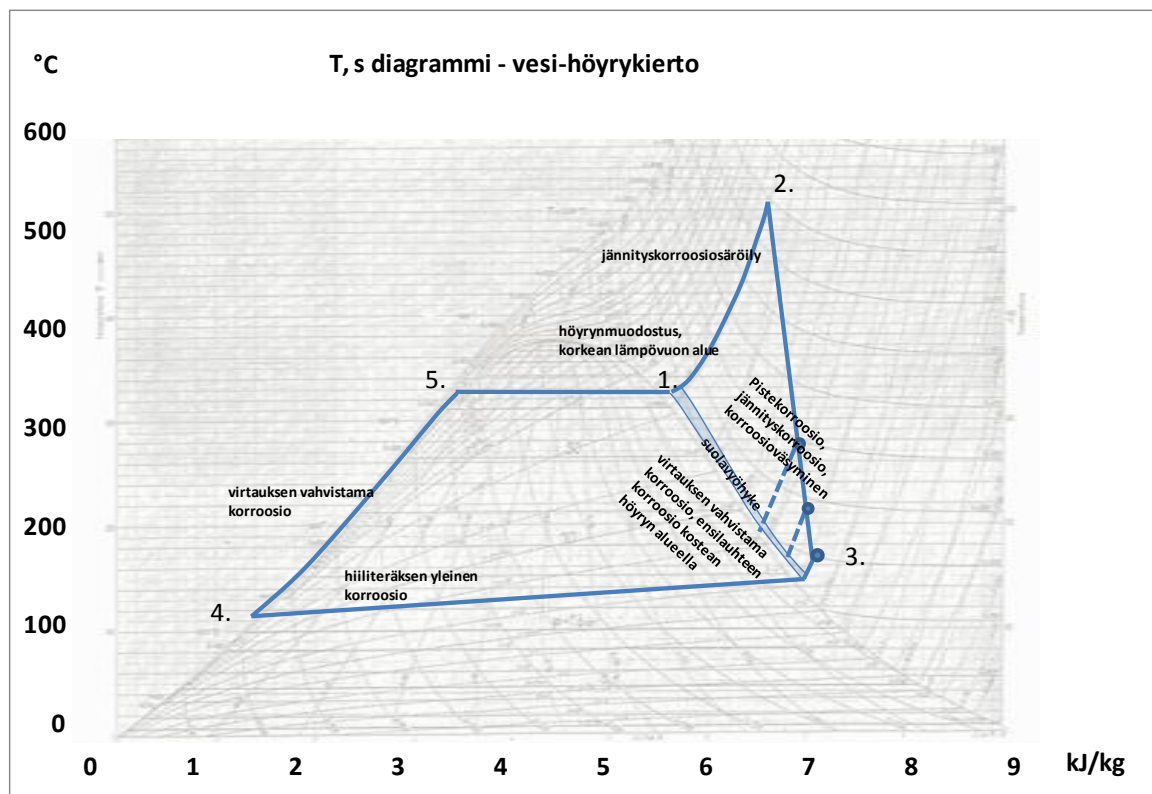
Kattilaveden laadun valvonnan perusteeksi on otettu korroosion ja kerrostumien estäminen höyrystinputkistossa. Samanaikaisesti kattilaveden laadun ohjeistamista on huolehdittu turbiinille menevän höyryn laadusta. Sen laatuvaatimukset noudattavat kansainvälisesti hyväksyttyä IEC:n teknistä määritelmää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

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

3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI

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

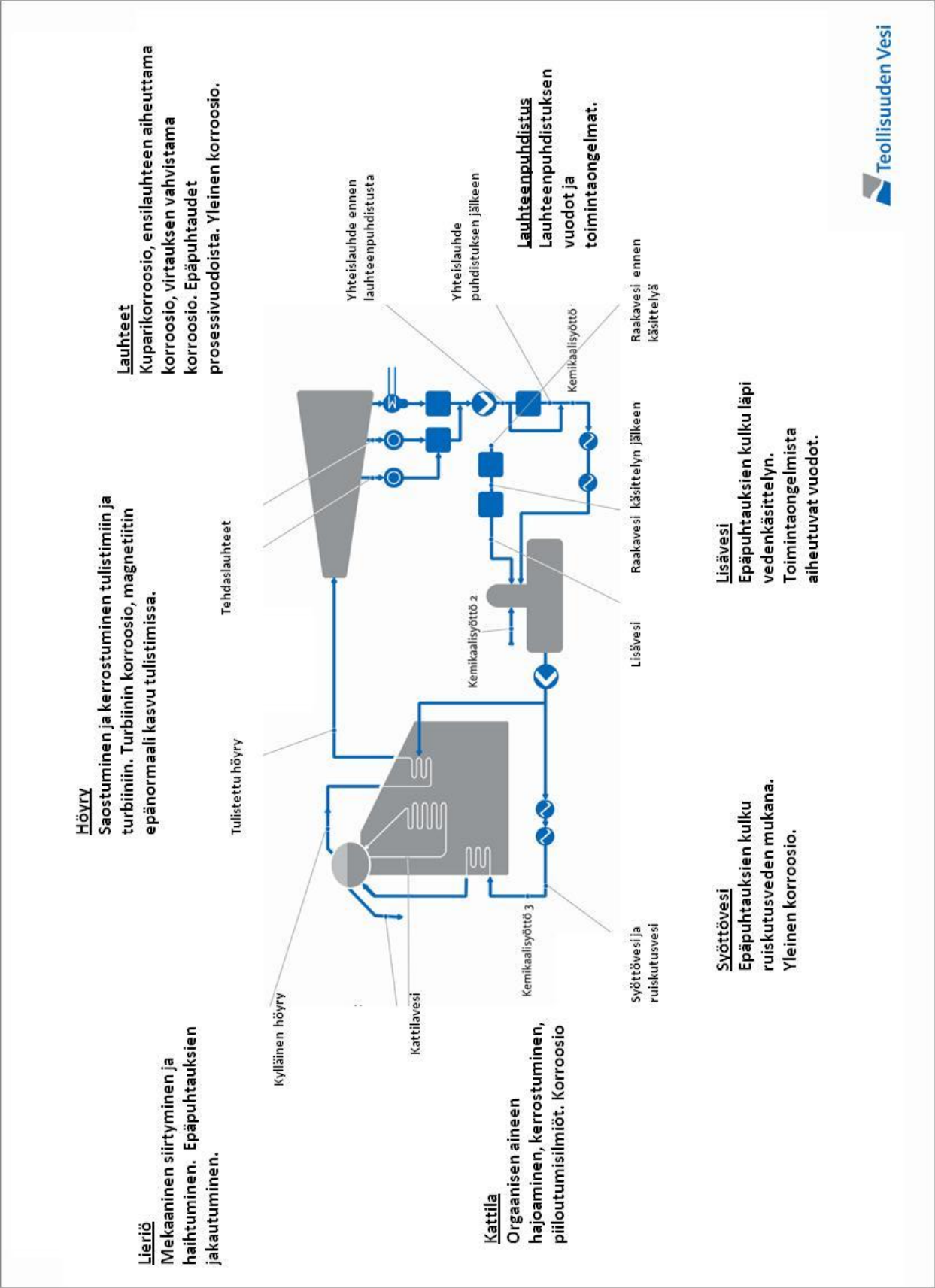
Käytännön prosesseissa vesi sisältää aina epäpuhtauksia, joiden vaikutusta vesi-höyrykierron prosessin osiin yritetään minimoida vesikemian keinoin. Onnistunut vesikemia vaatii prosessin kriittisten komponenttien ja toimintojen tunnistamista. Tarkastelemalla vesi-höyrykiertoa termodynaamisen kuvaajan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



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

3.1 Vesi-höyrykierto

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



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

3.1.1 Syöttövesisäiliö

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

3.1.2 Kattila

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

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

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

liikkuminen kasvaa lieriöpaineen kasvaessa. Haihtuvien syöttövesikemikaalien liikkuminen höyryyn vähenee paineen kasvaessa. Mekaaninen siirtyminen on pääasiallinen tapa, jolla epäpuhtaudet liikkuvat höyryyn alle 16,0 MPa:n kattiloissa. Alhaisemmissa paineissa haihtuminen on merkittävää silikaatin, kloridin (Cl) ja kuparin (Cu) liikkumisessa. Arvioitaessa epäpuhtauksien liikkumista höyryyn on huomioitava epäpuhtauksien muuttuminen kattilassa. Orgaaniset yhdisteet hapettuvat ja hajoavat pienemmiksi helpommin höyryyn liikkuviksi haihtuviksi yhdisteiksi ja suolat jakaantuvat neutraaleiksi emäksisiksi ja happamiksi yhdisteiksi. Esimerkiksi kloridi liikkuu höyryyn happamana suolahappona (HCl) helpommin kuin ammoniumkloridina (NH_4Cl).

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

3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat

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

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

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

3.1.4 Lauhdejärjestelmä

Lauhdutin on vesi-höyrykierron yksi korroosiolle alttiimmista prosessin osista. Lauhteen puoleiset ongelmat johtuvat usein joko putkivärähtelyistä tai kuparimateriaaleja

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

3.2 Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet

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

Taulukko 1. Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet.

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

3.2.1 Ulkopuoliset tekijät

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

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

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

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

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

kuten suuren öljymäärän tai suolamäärän vuotaminen kattilaan saattaa johtaa peittaustarpeeseen nopeastikin. Yleisesti voidaan todeta tulipintojen lämpökuormitusten lisääntymisen, mahdollisesti kerrostumavauriolle alttiimpien kattilakonstruktioiden ja korkeampien kattilapaineiden lisäävän peittaustarvetta. Peittauksen jäljiltä kattilaan voi jäädä rasvanpoistokemikaalien jäämiä, happamia korroosiotuotteita ja peittaushappojen jäämiä.

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

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

3.2.2 Sisäpuoliset tekijät

Lisäveden ja prosessilauhteiden lisäksi lauhdutin ja muut jäähdytysvuodot ovat yleisin syy epäpuhtauksien pääsyyn vesi-höyrykiertoon. Jäähdytysvesivuodon ei tarvitse olla suuri nostaakseen epäpuhtauspitoisuuksia vesi-höyrykierrossa. Riippuen jäähdytysvedestä kiertoon voi vuotaa kovuutta (Ca ja Mg), natriumia, kloridia, sulfaattia (SO_4), silikaattia sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Jäähdytysverkon epäpuhtaudet sekä raudan ja kuparin korroosiotuotteet kulkeutuvat vuotojen myötä vesi-höyrykiertoon.

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

Lauhteenpuhdistuslaitos koostuu yleisimmin patruunasuodatuksista, pre-coat suodatuksista, ioninvaihdosta tai näiden yhdistelmistä. Kaikki lauhteenpuhdistusprosessit

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

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

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

Kattilalaitoksen ylös- ja alasajokäytännöillä on suuri merkitys vesi-höyrypiirin kuntoon. Toistuvat käynnistykset sekä suuret kuormanmuutokset aiheuttavat magnetiittikalvon irtoamista, lisäävät riskiä paikallisista keittämisisilmäistä, vaikeuttavat fosfaattikemian hallintaa, aiheuttavat ilmavuotoja ja kattilan kiertosuhteen muutoksia sekä ruiskutusveden suhteellisen määrän muutoksia. Hyvät ylösajokäytännöt sisältävät lauhteen kanaaliin ajoa, rauhallista tehonnostoa, oikeinajoitettua reduktioajoa sekä höyrynpuhtauden seurantaa. Huonoilla ylösajokäytännöillä saatetaan turhaksi pitkäjänteinen vesikemian ylläpito.

3.3 Sisäpuolinen korroosio

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

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

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

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

Korroosio itsessään on sähkökemiallinen prosessi, joka on vahvasti riippuvainen lämpötilasta, liuenneiden aineiden laadusta ja pitoisuudesta, pH:sta ja materiaalista. Vesi-höyrykierrossa tavataan useita eri korroosimuotoja, joista tavallisimmat ovat mm. korroosioväsyminen, jännityskorroosioilmiöt, kerrostumien alla kehittyvät korroosimuodot sekä virtauksen vahvistama korroosio.

3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue)

Korroosioväsyminen on erityisesti huippukuormalaitoksia ja muusta syystä vain ajoittain käytössä olevia laitoksia vaivaava korroosimuoto. Se esiintyy myös kaikissa laitoksissa,

joissa esiintyy riittävän suuria vaihtosuuntaisia syklisiä jännityksiä ja termisiä vaihteluita (kuormanmuutokset, ylösajot) sekä värähtelyjä (ulospuhalluslinjat, kaasunpoistimet). Myös pH:n edestakaiset muutokset vähentävät prosessin kykyä vastustaa korroosioväsymistä. Korroosioväsyminen vaivaa sekä hiiliteräksiä että austeniittisia teräksiä.

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

3.3.2 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking, SCC)

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

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

3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosimuodot (Under Deposit Corrosion)

Löyhästä magnetiittikalvosta irtoaa jatkuvasti hiukkasia kiertoveteen. Neutraalissa vedessä nämä hiukkaset ovat kolloidimuodossa ja alkalisessa vedessä ne muodostavat suurempia kiinteitä hiukkasia. Paitsi raudan oksideja (Fe_3O_4 ja Fe_2O_3) on vedessä teräksen seosmetallien mm. kromin (Cr), nikkelin (Ni) ja mangaanin (Mn) oksideja. Suurina pitoisuuksina hiukkaset voivat aiheuttaa ohuiden mittaputkien tukkeutumista, venttiilien

kiinnijuuttumista sekä lämpöpinnoille saostuneena pintalämpötilan nousua. Hiukkasten lisäksi kerrostumia voi syntyä myös veteen liuenneista suoloista. Suolat saavuttavat kyllästymisasteen joko väkevöitymisen tai lämpötilan kohoamisen aiheuttaman liukoisuuden pienenemisen takia. Kerrostumia muodostuu kohtiin, joissa vesi kohtaa kuumia lämpöpintoja, ilmenee virtauksen epäjatkuvuuskohtia tai suuria virtausnopeuksia, tapahtuu paikallista filmikiehumista tai kupla- ja filmikiehumisen vaihteluita.

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

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

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

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

3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC)

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

Suuret virtausnopeudet, hydrodynamiikka mm. virtauksen epäjatkuvuuskohdat ja lämpötila-alue 130 – 180 °C lisäävät hiiliteräksen altistumista tälle korroosiomuodolle. Virtauksen vahvistamaa korroosiota ovat ns. yksifaasi-korroosio ja kaksifaasi-korroosio. Ensimmäisessä tapauksessa prosessissa on vain vesi/lauhde ja jälkimmäisessä veden ja höyryn seos. Huomattavaa on, että korroosion aiheuttaa aina vesifaasi. Riippuen kumpi ilmenemismuoto on kyseessä, voidaan sitä vähentää joko nostamalla vesifaasin pH:ta (kaksifaasi-korroosio) tai nostamalla sekä pH:ta että redox-potentiaalia (yksifaasi-korroosio). Muina keinoina ovat maltillisten virtausnopeuksien lisäksi kromia tai molybdeeniä (Mo) sisältävien materiaaliin käyttäminen. Lämpötilan noustessa yli 250 °C ja pH:n ollessa yli 9,5 virtauksen vahvistaman korroosion ilmeneminen on epätodennäköistä.

3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion)

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

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

3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion)

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

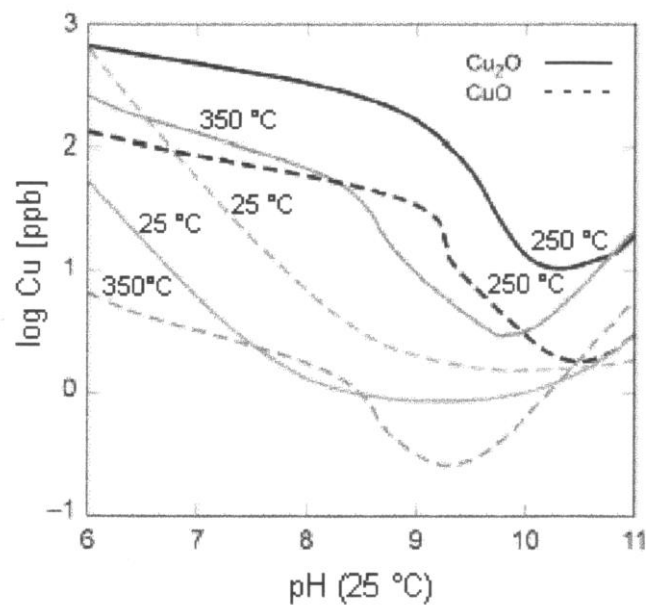
Käynnin aikana happikorroosio voi ilmetä syöttövesijärjestelmässä, korkeapaine-esilämmittimissä ja ekonomaisereissa. Tällöin happipitoisuuksien on oltava merkittävästi koholla.

3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion)

Laitoksien, joiden kierroissa tai prosessilaitteissa on käytetty kuparimateriaaleja, vesikemian hallinta on osittain erilaista kuin ilman kuparia olevien laitosten. Kuparimateriaalien pinnalle muodostuu suojaava oksidikalvo, jossa kupari voi esiintyä useilla eri hapetusasteilla. Kuparin taipumus muodostaa passiivinen oksidikalvo on pienempi kuin teräsmateriaaleilla. Pääasiallisesti kuparimateriaalien oksidikalvo muodostuu kupari(I)oksidista (Cu_2O). Kalvon kasvaessa kupari(I)oksidi voi hapettua edelleen kupari(II)oksidiksi (CuO). Kupari(I)oksidi on suojaavampi kuin kupari(II)oksidi. Vesikemian tulee pyrkiä tämän muodon ylläpitämiseen. Alle 100 °C lämpötiloissa kuparimateriaalien pinnan oksidimuoto määräytyy pääasiassa redox-potentiaalin, eli hapetus/pelkistys-potentiaalin perusteella. Pelkistävissä olosuhteissa kuparimateriaalien pinnalla oleva kerros muodostuu kupari(I)oksidista. Olosuhteiden muuttuessa pelkistävästä hapettaviksi oksidikalvo muuttuu helpommin kupari(II)oksidiksi. Hapettavissa olosuhteissa kuparin liukenemisnopeus on keskimäärin kolme kertaa suurempi verrattuna

pelkistäviin olosuhteisiin. Kuparin korroosio ja liukeneminen on suurimmillaan redox-potentiaalin ollessa välillä $-50 - +50 \text{ mV}_{3\text{M}\text{AgCl}}$.

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



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

Ammoniakkia sisältävässä vedessä kuparin oksidikalvo ei pysty suojaamaan kuparia hapen syövyttävältä vaikutukselta ja kupari liukenee. Kupari-ionit reagoivat edelleen ammoniakkin kanssa muodostaen erilaisia komplekseja riippuen olosuhteista. Kupari(II)-ionin ja ammoniakkin muodostama kompleksi voi toimia hapettimena ja reagoida metallisen kuparin kanssa. Reaktiossa kompleksin sisältämä Cu^{2+} -ioni pelkistyy Cu^+ -ioniksi ja metallinen kupari hapettuu muodostaen veteen Cu^+ -ioneja. Ammoniakin läsnä ollessa reaktio etenee nopeammin kuin kuparin reagoidessa suoraan vedessä olevan hapen kanssa. Käytettäessä ammoniakkia tai suurelta osin ammoniakiksi hajoavaa kemikaalia syöttöveden ja edelleen lauhteen pH:n nostoon on ammoniakkitaso pidettävä alhaisena. Maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2. Suositeltu maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla.

Ammoniakkipitoisuus ja kuparimateriaalit		
happi µg/kg	NH ₃ mg/kg	pH
< 20	0,5	9,1 - 9,2
20 - 50	0,3	8,9 - 9,0
> 50	-	-

Epäpuhtaudet, kuten kloridi, sulfaatti ja asetaatti (CH₃COO⁻) muodostavat myös komplekseja kupari-ionien kanssa. Kompleksit ovat kuitenkin vahvoja vain korkeissa lämpötiloissa, joissa Cu²⁺ -ionia ei ole läsnä. Alhaiset (µg/kg) pitoisuudet näitä epäpuhtauksia eivät vaikuta merkittävästi kuparioksidien liukoisuuteen. Muidenkaan kompleksien ei ole todettu edistävän kuparikorroosiota vesi-höyrykierron lämpötilaolosuhteissa.

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

3.4 Kattilavesi- ja syöttövesikemian tavoitteet ja valintaperusteet

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

3.4.1 Vesikemian tavoitteet

Vesikemian hallinnan tavoitteena on:

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

Onnistuneella vesikemialla, toimivalla prosessisuunnittelulla, oikeilla materiaalivalinnoilla, osaavalla käytöllä ja kunnossapidolla voidaan ehkäistä vesikemiasta johtuvat putkirikot, eliminoida ylimääräinen peittaustarve, estää höyryn likaisuudesta johtuva turbiinin hyötysuhteen lasku sekä turbiinin korroosio-ongelmat, lyhentää käynnistysaikaa, yksinkertaistaa valvontaa käyttämällä jatkuvatoimisia analysaattoreita ja edustavaa näytteenottoa.

3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit

Soodakattila on lieriökattila, jonka tulipesässä toteutuvat suuret lämpövuot. Kerrostumien muodostumisen todennäköisyys kasvaa lämpövuon kasvaessa. Höyryn käyttö ja prosessilauhteiden laatu on moninaista ja lauhteisiin saattaa vuotaa suuriakin epäpuhtauspitoisuuksia. Palautuvien lauhteiden puhdistus on keskeisessä asemassa soodakattilan vesikemiassa. Myös höyryn käyttö polttoilman esilämmittimissä on soodakattiloiden yleinen erityyspiirre. Esilämmittimissä syntyvä kaksifaasi virtaus ja suuret ensilauhteen virtausnopeudet on huomioitava jo prosessisuunnittelussa. Höyryn käyttö prosessilaitteissa johtaa siihen, että kuparimetalleja saattaa olla vesi-höyrykierrossa ja että kaksifaasialueita saattaa syntyä. Kuparikorroosion hallinta rajaa vesikemian valintaa ja tiukentaa toiminta-aluetta. Prosessihöyryn lauhtuessa epätasaisesti on kiinnitettävä huomiota valitun haihtuvan kemikaalin jakautumiseen vesi- ja höyryfaasin välillä. Soodakattiloiden höyryturbiinit ovat lähes aina ns. vastapaineturbiineja. Vastapaine vähentää turbiinin kerrostumariskiä.

3.4.3 Syöttövesi ja lauhde

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

Syöttövesikemikaalit voidaan annostella jo lauhteeseen tai vasta syöttövedeen, syöttövesisäiliöön tai syöttövesipumppujen imupuolelle. Suurin ero syöttövesikemikaaleissa verrattuna kattilavesikemikaaleihin on se, että ne ovat ns. haihtuvia kemikaaleja. Toisin sanoen ne voidaan annostella ennen ruiskutuslinjoja ja ne siirtyvät kattilasta jakautumiskertoimiensa mukaisesti höyryyn ja edelleen lauhteeseen toimien siten myös lauhteen jälkiannostelukemikaaleina. Puhuttaessa syöttöveden käsittelystä siihen tulee aina laskea mukaan myös lauhde ja sen kunnostaminen kemikaaleilla. Lauhteenpuhdistuksella tarkoitetaan toimia lauhteen liukoisten ja/tai liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi.

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

3.4.4 Höyry

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

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

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

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

3.4.5 Kattila

Soodakattiloiden käyttöpaineet ovat perinteisesti olleet alhaisempia kuin voimakattiloiden. Paine vaikuttaa haihtuvan kemikaalin, esimerkiksi ammoniakkin jakautumiseen kattilaveden ja kylläisen höyryn välillä. Jotta syöttöveden ja kattilaveden kemikaliointi olisi mahdollista tehdä yhdellä kemikaalilla, jouduttaisiin alhaisemmissa paineissa kemikaalia annostelemaan syöttöveteen nähden ylimäärin. Lieriökattiloissa voidaan käyttää ja yleisesti käytetäänkin kattilavesikemikaalina haihtumatonta alkalia, trinatriumfosfaattia tai natriumhydroksidia. Haihtumattomat alkalit tarjoavat paremman puskurin ts. happojen neutraloimiskyvyn kuin haihtuvat alkalit. Soodakattiloissa, joissa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta, epäpuhtauspitoisuuksia sisältäviä lauhdeita joudutaan satunnaisesti käyttämään syöttövetenä. Tällöin tarvitaan puskurikapasiteettia klorideja ja sulfaatteja vastaan. Haihtumattomien alkalien käyttöä on valvottava tarkemmin kuin haihtuvien varsinkin suurten lämpökuormitusten soodakattiloissa. Haihtumattomat alkalit annostellaan syöttöveteen ruiskutuslinjan jälkeen tai lieriöön. Lieriöön annosteltaessa kemikaalin hyvä sekoittuminen on varmistettava.

4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA

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

4.1 Fosfaattikemia

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

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

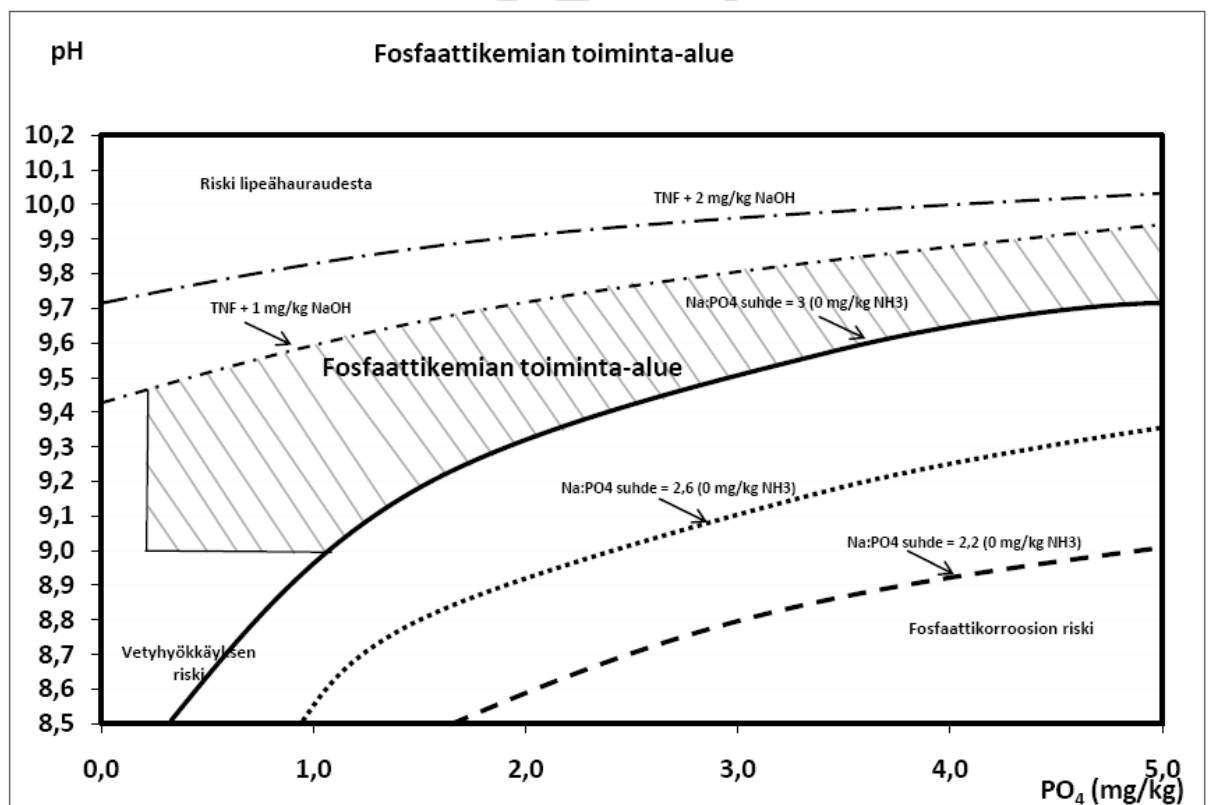
Alhaisemman pitoisuuden alueella saavutetaan puhtaampi höyry, pienempi ulospuhallus ja edelleen pidentynyt peittausväli, mutta puskuri happamia komponentteja vastaan on pienempi. Anionien (Cl ja SO_4) pitoisuudet saavat suuremman fosfaattipitoisuuden alueella olla paineesta riippuen noin viisinkertaiset.

Tässä ohjearvoesityksessä esitetään, että soodakattilat joiden vesi-höyrykierrossa on täyssuolanpoistoon perustuva lauhteenpuhdistus käyttävät alhaisemman pitoisuuden fosfaattikemialla. Ilman lauhteen täyssuolanpoistoa olevat laitokset ottavat aina käyttöön suuremman pitoisuuden fosfaattikemian, jolloin aloitusannostelu on tasolla 2 – 5 mg PO_4/l . Ne voivat myös siirtyä alhaisempaan annosteluun, jos se on mahdollista vesikemialla

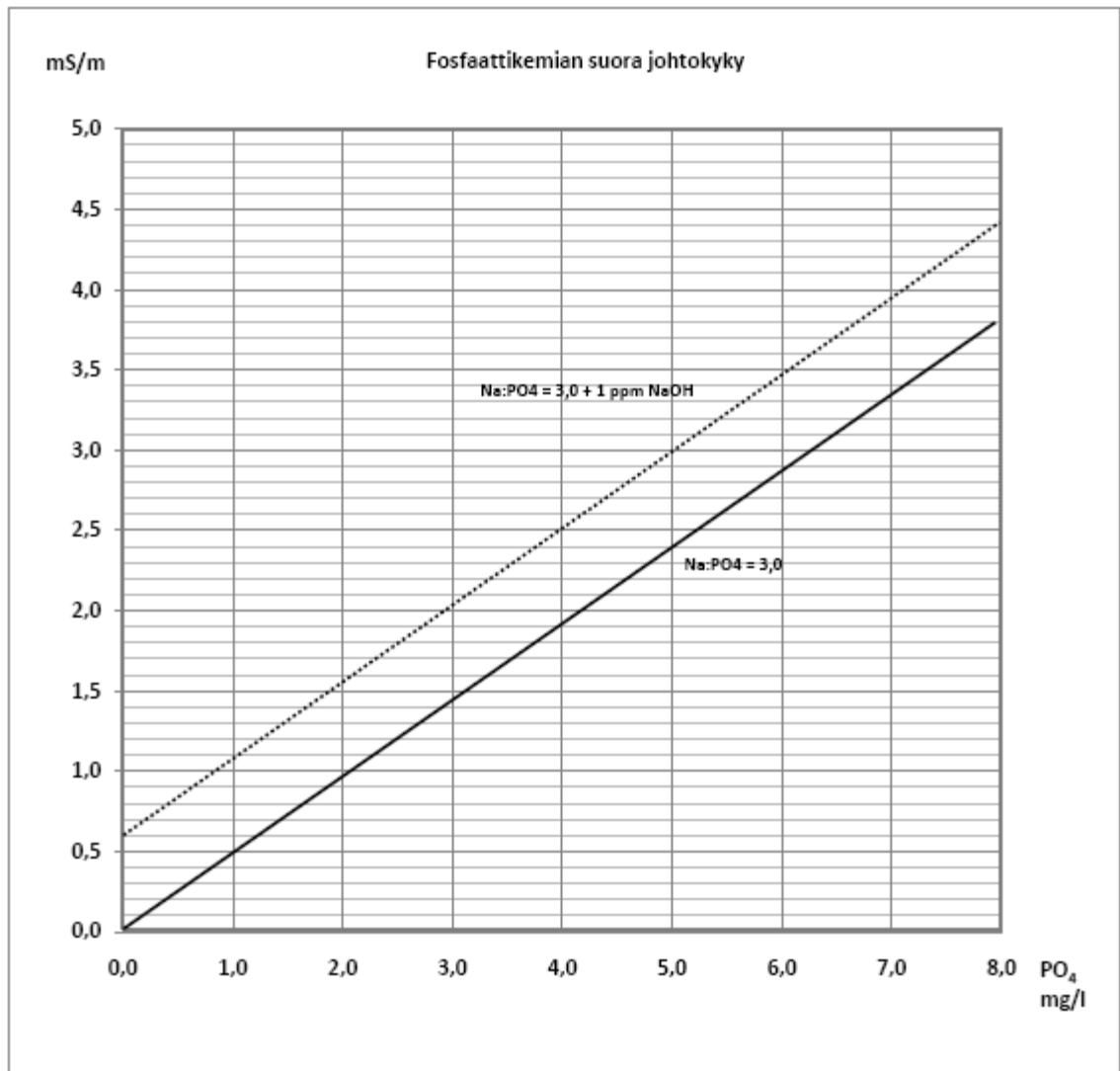
optimoitaessa. Kattilan fosfaattipitoisuuksien piiloutumisilmiön (Hide-Out) ollessa suurta tulee annostelua vähentää. Tällöin kattilaveden pH:n ylläpitämiseen voidaan käyttää lisänä natriumhydroksidia. Annostelu on rajoitettava niin, että vapaan NaOH:n pitoisuus kattilavedessä on suurimmillaan 1 mg/l.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

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

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



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



Kuva 5. Fosfaattikemian toiminta-alue, fosfaattipitoisuus ja suora johtokyky.

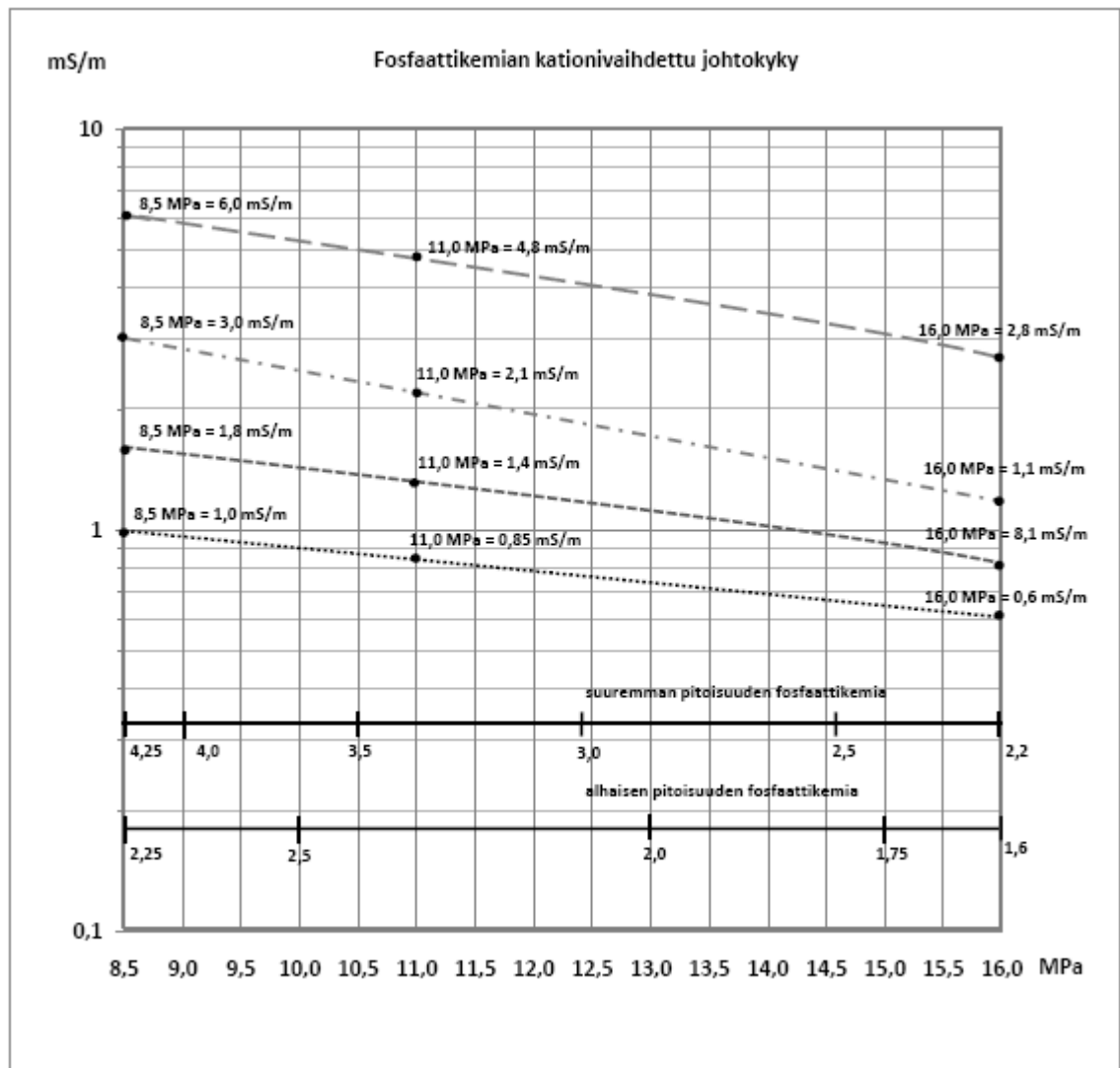
———— suora johtokyky, trinatriumfosfaatti annostelu.
 suora johtokyky, trinatriumfosfaatti ja NaOH annostelu.

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

- natriumin ja fosfaatin moolisuhteen seuraaminen, Na:PO_4 suhde 3,0
- kattilaveden pH:n suhde fosfaattiannosteluun
- fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiön seuraaminen kattilan kuorman mukaan

Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemiassa on lisäksi välttämätöntä valvoa kattilaveden happamien epäpuhtauksien pitoisuutta kationivaihdetulla johtokyvyllä (kuva 6) ja vähennettävä haihtuvan alkalien vaikutus kattilaveden pH:sta, jotta varmistetaan kattilaveden minimipuskurikyvyistä. Kaikkein alhaisimmilla fosfaattipitoisuuksilla on kattilaveden pH:ta nostettava natriumhydroksidilla, jotta saavutetaan minimi-pH 9,0.

Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemian valvonta on työläämpää verrattuna suuremman pitoisuuden fosfaattikemiaan.



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

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

4.2 NaOH-kemia

Natriumhydroksidia (NaOH) voidaan käyttää fosfaatin sijaan kattilaveden haihtumattomana alkalina, jos trinatriumfosfaatin käyttö on jostain syystä tuottanut epätydyttävän tuloksen. Huomioitavaa on, että jos fosfaattikemian toimimattomuus on johtunut kattilan suuresta lämpövuosta, on natriumhydroksidikemian käyttö yhtäläillä vaikeaa ja NaOH-annostelun on lähtökohtaisesti noudatettava 16,0 MPa:n kattiloiden arvoja. Ennen natriumhydroksidikemian käyttöönottamista on selvítettävä:

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

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

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

5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA

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

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

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

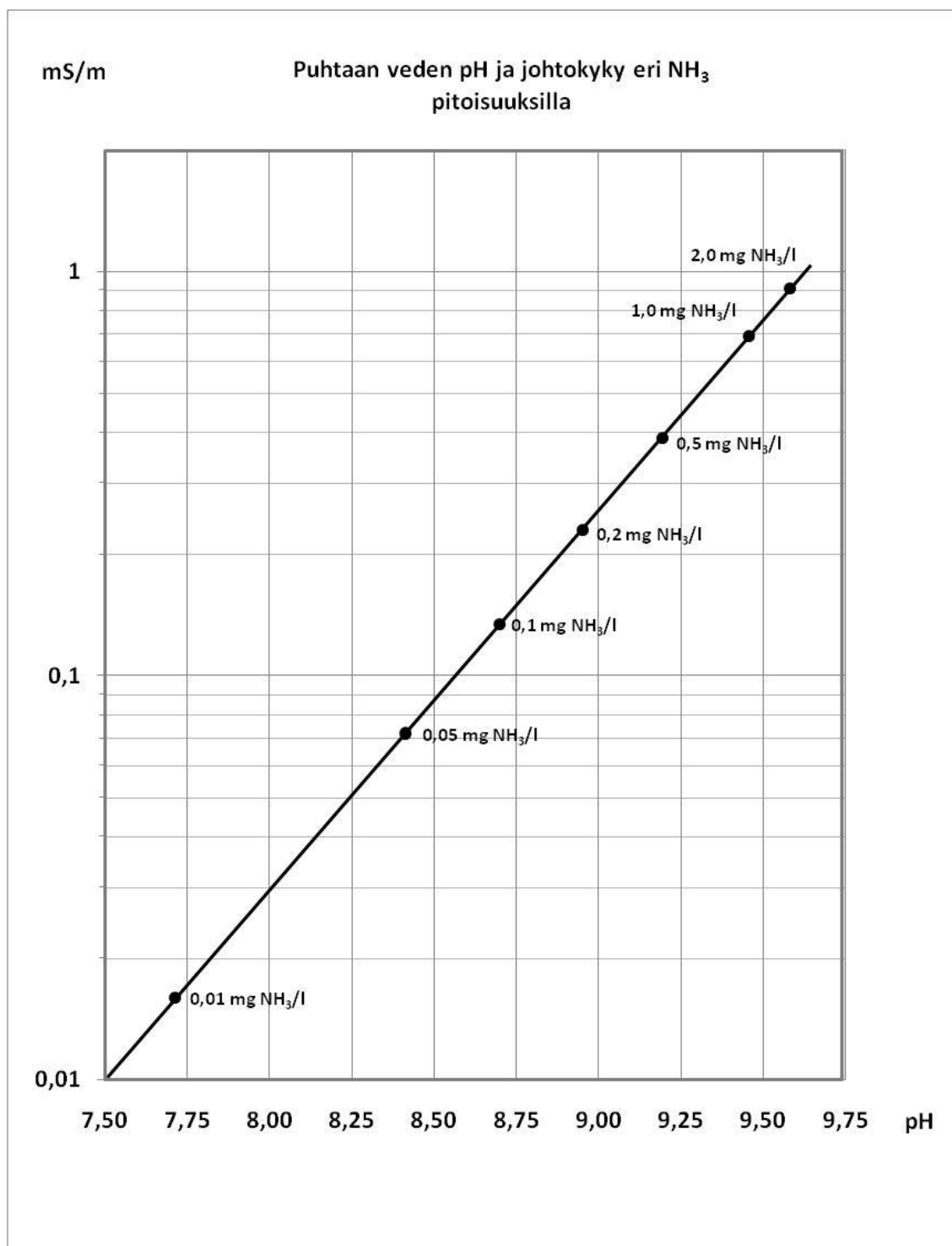
Polyamiinit ovat ns. kalvonmuodostaja-amiineja, joiden vesi-höyrykierron komponenttien suoja perustuu kemikaalin putki- ja muille pinnoille muodostamaan suojakalvoon. Näiden kemikaalien käytöllä on yksittäisissä prosesseissa saavutettu hyviä tuloksia. Käyttäjien tulee huomioida, että polyamiinien käyttöön liittyy kohonnut riski lauhteenpuhdistuksen ioninvaihdon toimimattomuudesta, orgaanisten happojen muodostumisesta sekä mm. jatkuvatoimisten vesianalysaattoreiden likaantumisesta. Polyam³ikemian hallinta ja valvonta perustuu suurelta osin eri periaatteille kuin tässä ohjearvoesityksessä kuvattu vesikemian hallinta. Näistä syistä johtuen polyamiinikemialla ei ole otettu osaksi tätä esitystä.

5.1 Ammoniakki

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

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

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



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

5.2 Amiinit

Tässä ohjearvoesityksessä orgaanisilla amiineilla tarkoitetaan muita kuin ns. kalvonmuodostajia. Orgaanisilla amiineilla viitataan haihtuviin neutraloiviin ts. alkaloiviin

amiineihin, joilla voidaan joko korvata ammoniakki tai lisätä kiertoon amiini, jonka ominaisuudet täydentävät ammoniakkia.

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

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

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

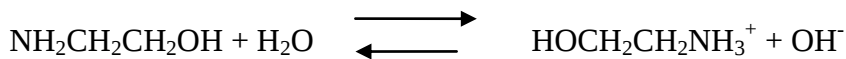
Jakautuminen, emäsvahvuus sekä terminen kestävyys ovat orgaanisten amiinien tärkeimmät eroavuuksia aiheuttavat ominaisuudet. Lämpötila vaikuttaa huomattavasti amiinin jakautumiseen höyry- ja vesifaasinvälillä sekä myös emäsvahvuuteen.

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

- tavoiteltaessa erityisesti pH:n nostoa ensilauhteessa tai lauhdeprosessin ollessa monivaiheinen on valittava ammoniakin lisäksi alhaisen jakautumiskertoimen amiini lämpötila-alueelle 120 – 200 °C. Tällaisena toimii etanoliamiini (ETA) tai metoksiopropyliamiini (MOPA).

- tavoiteltaessa ammoniakkin korvaamista kokonaislauhteen ja syöttöveden pH:n nostossa on valittava mahdollisimman emäksinen, haihtuva amiini. Tällaisena toimii edellä esitettyjen lisäksi esimerkiksi sykloheksyyliamiini (CHA).

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



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

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

5.3 Hapenpoisto

Käytönaikainen happikorroosio on nykyään harvinainen johtuen tehokkaista/tiiviistä kaasunpoistimista ja vakuumijärjestelmistä sekä jäännöshapen kemiallisesta poistosta. Vaikka happea käytetäänkin lisäaineena edistyksellisissä erittäin puhtaiden vesien

kierroissa tuottamaan hyvin suojaava sekaoksidikalvo, on edelleen tavanomaisempaa määritellä happi korroosiota edistäväksi ja poistaa se vesi-höyrykierrosta.

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

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

Mekaaninen kaasunpoisto suoritetaan lauhduttimissa imemällä happirikasta höyryä nesterengaspumpuilla tai ejektoreilla ja termisesti syöttövesisäiliössä. Hiilidioksidin poisto vaatii ammoniumyhdisteiden hajottamista ennen vapaan kaasun poistamista. Ammoniumkarbonaatin ((NH₄)₂CO₃) hajoaminen alkaa 109 °C yläpuolella. Happi poistuu tehokkaasti sekä vakuumi- että termisellä menetelmällä. Lauhduttimen hapenpoiston jälkeen saavutetaan happipitoisuus < 15 µg/kg ja syöttöveden kaasunpoistimessa pitoisuus < 5 µg/kg. Soodakattilan lauhdeprosessin ollessa ylipaineen puolella ei merkittäviä ilmavuotoja pääse tapahtumaan.

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

5.3.1 Hydratsiini

Hydratsiinin käyttö perustuu seuraaviin ominaisuuksiin:

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

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

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

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

5.3.2 Karbohydratsidi

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

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

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

5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO

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

MEKO:n reaktiot hapen kanssa riippuvat lämpötilasta. Huoneen lämpötilassa MEKO reagoi veteen liunneen hapen kanssa hitaasti. Varsinainen reaktio alkaa noin 70 °C:ssa. Kattilaolosuhteissa MEKO:n ja hapen väliset reaktiot tuottavat < 130 bar paineessa typpioksiduulia (N₂O), metyylietyyliketonia (CH₃C₂H₅C=O) ja vettä. Paineen ollessa yli 130 bar reaktiotuotteena muodostuu typpeä, typpioksiduulia, metyylietyyliketonia, ammoniakkia ja vettä. Hapenpoistoreaktioiden lisäksi MEKO toimii myös oksidikalvoa passivoivana kemikaalina.

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

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

5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA

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

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

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

5.4 Lauhteenpuhdistus

Puhdas syöttövesi vaatii lauhteiden puhtauden ylläpitämistä. Soodakattilaprosessissa höyryä käytetään suurelta osin prosessitarkoitukseen ja palautuvaan lauhteeseen saattaa joutua epäpuhtauksia. Vähimmäisvaatimus lauhteenpuhdistukselle kaikissa vesi-höyrykierroissa on mekaaninen suodatus joko suodatuspatruunoilla tai pre-coat-

suodattimilla liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi lauhdesta. Soodakattilan lauhteenpuhdistus tulisi suunnitella koko prosessin käytettävyyksvaatimusten, painetason, kattilan korkean lämpökuorman ja lauhteen kontaminoitumisriskin takia aina myös liukoisten epäpuhtauksien poistamiseksi.

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

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

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

5.4.1 Pehmennyssuodatin

Lauhteenpuhdistukseen käytetään vahvaa kationinhartsia poistamaan kovuutta aiheuttavia kalsiumia, magnesiumia, ja rautaa. Hartsipatja toimii myös mekaanisena suodattimena. Jos kiintoainemäärä (korroosiotuotteet jne.) kasvaa suureksi, haittaa se suodattimen päätoimintaa eli ioninvaihtoa, jolloin erillisen mekaanisen suodattimen käyttö on

suositeltavaa. Perinteisesti lauhteenpuhdistuksen ioninvaihtimia ajetaan suuremmilla virtausnopeuksilla juuri kiintoaineen ”suodoskakkua” muodostavan taipumuksen välttämiseksi.

Pehmennyksessä kationihartsia ajetaan yleensä natrium (Na) tai ammonium (NH_4) muodossa. Hartsia elvytetään joko ruokasuolalla (NaCl) tai ammoniumkloridilla. Lauhteesta poistetaan pääasiassa divalentteja kationeja, joiden affiniteetti hartsia kohtaan on selkeästi suurempi kuin natriumilla tai ammoniumilla. Na-muodossa toimiva pehmentin poistaa myös ammoniumin, mutta vain vähän esimerkiksi etanoliamiinia. Tilanne ei juuri muutu, vaikka pehmentys tehdään NH_4 -muotoisella kationihartsilla. Tosin Na-muotoinen kationiharts poistaa amiineja enemmän. Muotoisen NH_4 -pehmentimen etuna on se, että alkaloivasta amiinista riippuen kemikaalia ei jää pehmentyysuodattimeen ja kemikaalikustannukset pienenevät, mutta pehmentin poistaa silti kovuussuoloja. Natrium-elvytteen pehmentimen käyttöön liittyy riski lipeän kertymisestä kattilaan. Orgaanisten amiinien on osoitettu lyhentävän kationihartsien elinikää ja toisaalta sekavaihtimissa hidastavan anionihartsien kineettisiä ominaisuuksia.

5.4.2 Täyssuolanpoisto

Lauhteenpuhdistuksen täyssuolanpoisto tehdään yleisimmin sekavaihtimilla (Mixed Bed, MB). Prosessi voidaan toteuttaa myös erillisillä kationin ja anioninvaihtimilla sekä kytkemällä MB:n edelle kationivaihdin poistamaan alkaloiva amiini. Ero pehmentykseen on se, että ioninvaihdossa käytetään kationihartsin lisäksi vahvaa anionihartsia. Täyssuolanpoistoa ajetaan joko $\text{H} - \text{OH}$ - syklissä tai $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - syklissä. Edellä mainitussa tapauksessa käyttöjakso lopetetaan ammoniumin läpituloon ja pH:n sekä johtokyvyn nousuun, jälkimmäinen ajetaan natriumin läpituloon.

Sekavaihdin (MB)

Sekavaihtimessa kationi- ja anionihartsit ovat ajojakson aikana sekaisin ja ne erotetaan elvytystä varten toisistaan vastavirtahuuhtelulla. Sekavaihdin tuottaa parhaimmillaan erittäin hyvälaatuista vettä. Ionivuodot ovat pieniä johtuen äärettömästä määrästä kationi-anioni ioninvaihtoaskeleita. Sekavaihtimen ongelmana on huono kemikaalitalous sekä

hartsien ristikontaminaatiomahdollisuus. Näitä tekijöitä voi parantaa käyttämällä erillistä ulkoista elvytysprosessia.

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

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

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

Kationi – sekavaihdin, (K - MB)

Lauhteen pH säädetään usein alueelle 9,2 – 9,6. Tällöin alkalointiin käytetyn ammoniakkin pitoisuus on jo varsin suuri ja mikäli lauhteenkäsittelyn täyssuolanpoistoa ajetaan $\text{H} - \text{OH}$ – syklissä, ehtyy kationihartsi nopeasti. Sekavaihtimen käyttöjaksoa pidentämään ja prosessin valvontaa helpottamaan voidaan sekavaihtimen eteen asentaa kationinvaihdin. Tämän kationinvaihtimen tehtävä on toimia esisuodattimena, joka poistaa lauhdesta ammoniakkin tai muun alkaloivan amiinin pienentäen sekavaihtimen kationihartsin kuormaa ja parantaen sekavaihtimen anionihartsin toimintaa.

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

Lauhteen ioninvaihto voidaan sekavaihtimen sijaan suorittaa joko erillisissä vaihtimissa tai yhdessä vaihtimessa, jossa eri ioninvaihtohartsit on sijoitettu omiin välipohjalla erotettuihin osioihinsa. Näillä kytkennöillä saavutetaan erittäin hyvä vedenlaatu joskin Na- ja SiO_2 -vuodot ovat yleensä hieman suurempia kuin sekavaihtimissa. Etuna ovat parempi käyttötalous sekä ristikontaminaation välttäminen. Jos lauhteenkäsittelyn ioninvaihto toteutetaan erillisillä vaihtimilla/paineastioilla, ovat investointikustannukset tavallista sekavaihdinta suuremmat.

6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA

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

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

6.1 Edustava näytteenotto

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

Vesi-höyrykierron näytteenottojärjestelmä muodostuu seuraavista osista:

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

- näytteenjakopisteestä jatkuvatoimisille analysaattoreille, mittareille ja käsinäytteenottoyhteeseen.

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

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

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

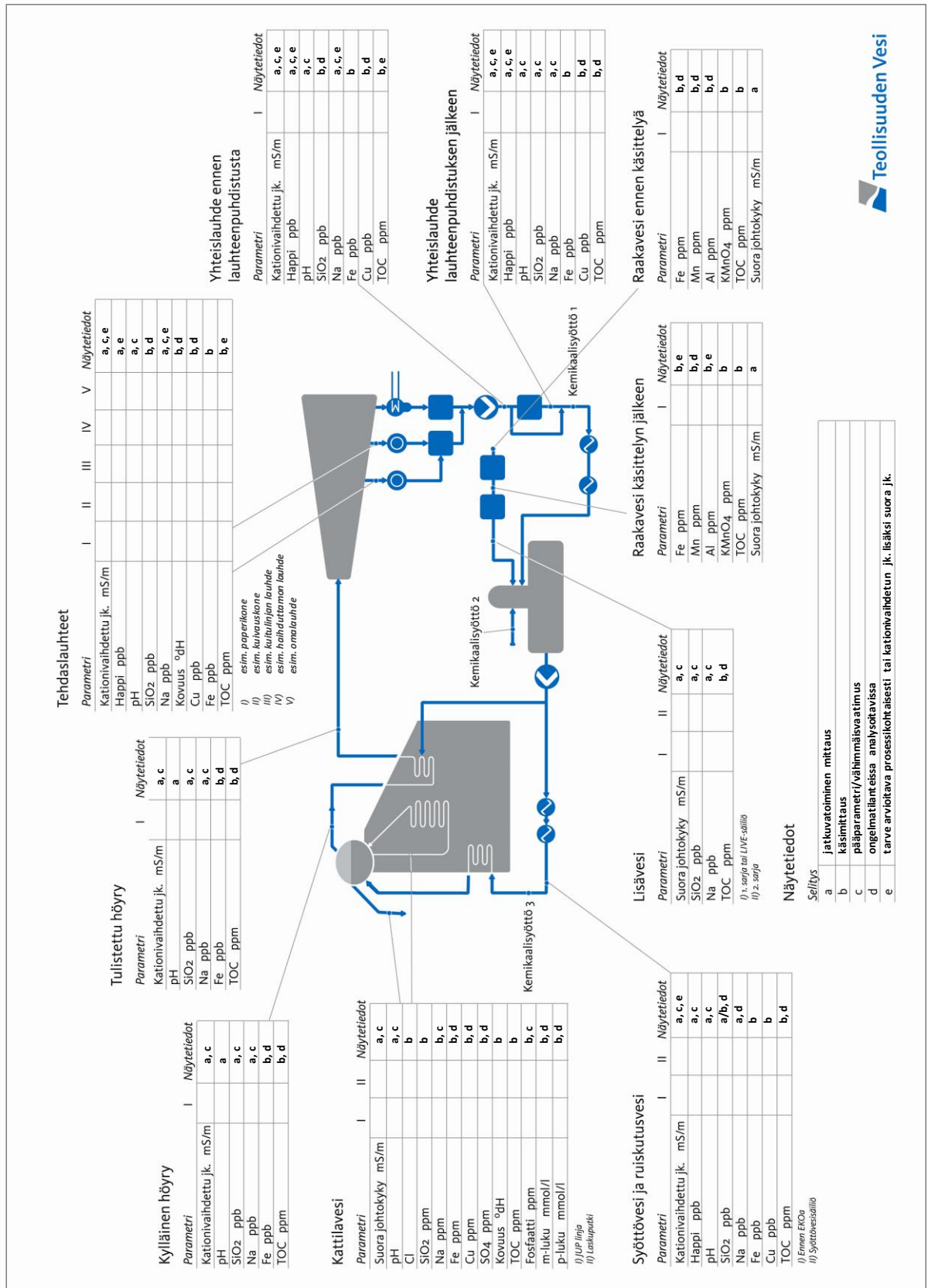
Näytteenottoyhte on pyrittävä sijoittamaan päävirtausputken pystysuoraan osaan kauaksi virtauksen epäjatkuvuuskohdista (virtausvastukset, kemikaaliannostelu, mutkat, venttiilit jne.). Näytteenottoyhteen optimaalinen sijoitus epäjatkuvuuskohdan jälkeen on vähintään 35 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan pituinen matka kyseisestä epäjatkuvuuskohdasta. Näytteenottoyhteen etäisyys edellä olevaan epäjatkuvuuskohtaan on oltava 4 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan verran ennen kyseistä epäjatkuvuuskohtaa. Jos näyteyhdistä ei voida sijoittaa putken pystysuoraan osaan, on se sijoitettava vaakasuoran putken yläpintaan.

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

6.2 Näytepisteet

Vesi-höyrykierron päänäytepistemahdollisuudet ja niistä tyypillisesti mitattavia komponentteja sekä vähimmäismittausvaatimus on esitetty kuvassa 8. Laitoksittain näytepisteiden määrä voi vaihdella, mutta minimissään tulisi seurata:

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



Kuva 8. Vesi-höyrykierron päänäytesteet, mitattavia komponentteja sekä pääparametri/valvonnan vähimmäismittausvaatimus.

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

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

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

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

6.2.1 Lisävesi

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

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

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

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

6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen

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

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

Taulukko 3. Palaavasta lauhdesta tehtäviä mittauksia.

Palaava lauhde	
Suora johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. 100 % lauhteenpuhdistusta käytettäessä tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Jos lauhteenpuhdistuksena pehmennin tai patruunasuodatin, suora johtokyky tulee olla samalla tasolla syöttöveden johtokyvyn (suora) kanssa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaava vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun varmistus tai sen säätämiseksi.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lauhteenkäsittelyn toiminnan varmistamiseksi, lipeävuotojen tai muiden vuotojen havaitsemiseksi.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti vuotojen varalta ja syöttöveden laadun varmistamiseksi.
TOC	Voidaan seurata tarvittaessa jatkuvatoimisesti, jos lauhdepiirissä on esim. glykolivaihtimia.
O ₂	Jos ilman vuoto prosessiin mahdollista, seurataan jatkuvatoimisesti.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.3 Syöttövesi

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

Taulukko 4. Syöttövedestä tehtäviä mittauksia.

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

6.2.4 Kattilavesi

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

Taulukko 5. Kattilavedestä tehtäviä mittauksia.

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

6.2.5 Höyry

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

Taulukko 6. Höyrystä tehtäviä mittauksia.

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

6.3 Vesihöyrykierron mittaukset ja seurattavat komponentit

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

6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti

pH

pH-arvo on mittaus, joka kertoo veden happamuuden ($\text{pH} < 7$) ja emäksisyyden ($\text{pH} > 7$). pH-arvo on negatiivinen 10-logaritmi vetyionien pitoisuudesta vedessä:

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

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

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

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

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

Happokapasiteetti

Happokapasiteetin määrittäminen on titrausmenetelmä, jolla pystytään mittaamaan:

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

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

Alkaliniteetti

Alkaliniteetti on samankaltainen happokapasiteetin kanssa ja se jaetaan kahteen osaan:

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

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

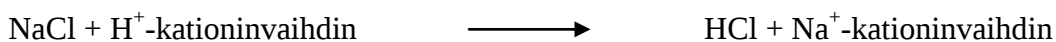
Myös alkaliniteetin yksikkö on mmol/l. Alkaliniteettiä/Happokapasiteettiä seurataan pääosin vain kattilavedestä, jossa se kertoo veden kyvystä säilyttää pH muutostilanteissa.

6.3.2 Johtokyky

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

Johtokyky muuttuu voimakkaasti lämpötilan mukaan ja se pitää kirjata johtokykyä mitattaessa. Johtokykymittauksissa käytetään yleisesti lämpötilakompensointia. Referenssilämpötilana käytetään 25 °C. Lämpötilan korjauskerroin ei ole vakio ja se riippuu sekä liuenneista aineista että niiden pitoisuudesta. Pienillä suolapitoisuuksilla/johtokyvyllä ($< 0,02 \text{ mS}/\text{m}$) muutokset ovat suurimmillaan. Puhtaan veden johtokyky on 25 °C lämpötilassa 0,0055 mS/m (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

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



Emäkset, kuten ammoniakki ja natriumhydroksidi reagoivat vedeksi:



Hapot ja hiilidioksidi menevät vaihtimesta läpi sellaisenaan.

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

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

Kaasupoistettu kationivaihdettu johtokyky ts. CO₂-poistettu kationivaihdettu johtokyky on mittaus, joka pyrkii ilmaisemaan muiden happojen kuin CO₂ aiheuttaman johtokyvyn. Mittaus on kehitetty toistuvasti käynnistyvien voimakattiloiden höyrynpuhtauden mittaamiseen. Nämä laitokset ovat usein ns. lauhdelaitoksia ja niiden lauhdeprosessi on altis alasajojen aikaisille ilmapuodoille (CO₂). Mahdollisimman nopea käynnistytksen jälkeinen höyryn ajo höyryturbiinille on näissä laitoksissa ehdottoman tärkeää. Ilman CO₂-poistoa kationivaihdettu johtokyky saattaa viipyä useita tunteja yli turbiinikäytölle sallitun rajan. CO₂-poistettu kationivaihdettu johtokyky tarjoaa mahdollisuuden mitata johtokykyä, jossa hiilidioksidin vaikutus ei näy. Orgaaniset kemikaalit, kuten myös

lisäveden sisältämä orgaaninen aine hajoavat sekä hiilidioksidiksi että osaksi myös orgaanisiksi hapoiksi. Orgaaniset hapot ovat erittäin haitallisia lisäten ns. ensilauhteen korroosioriskiä. Näiden happojen poistuminen erilaisissa CO₂-poistotekniikoissa on epäselvää. Ennen tämän mittauksen hyväksymistä kationinvaihdetun johtokyvyn tilalle höyryn puhtauden pääparametriksi on varmistuttava siitä, että orgaaniset hapot jäävät näytteeseen hiilidioksidia poistettaessa.

6.3.3 Happi

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

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

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

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

6.3.4 Kovuus

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

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

6.3.5 Fosfaatti

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

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

6.3.6 Silikaatti

Lieriökattiloilla kattilaveden silikaatti ei saa ylittää turvallisiksi luokiteltuja arvoja. Ohjearvot huolehtivat turbiinin toiminnan kannalta tarvittavasta höyryn puhtaudesta. Silikaatin liukoisuus höyryssä lisääntyy paineen noustessa. Kun käytetään täysin suolapoistettua vettä lisävetenä, pysyy silikaattipitoisuus syöttövedessä ja höyryssä reilusti alle määritettyjen arvojen. Silikaattikerrostumia turbiinin korkean paineen alueella ei voi

täysin jättää huomiotta, vaikka määritettyjä ohjearvoja noudatettaisiin. Esimerkiksi alumiini voi silikaatin kanssa yhdessä muodostaa alumiinisilikaatteja.

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

6.3.7 Rauta ja kupari

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

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

6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi

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

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

6.3.9 Hiilidioksidi

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

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

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

6.3.10 Orgaaniset aineet

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

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

6.3.11 Muut mittaukset

Vesihöyrykierron valvonnassa voidaan perusmittausten lisäksi seurata esim.

- eri anionien kokonaispitoisuutta (kloridi, fluoridi, sulfaatti, nitraatti sekä fosfaatti)

- orgaanisia happamia hajoamistuotteita (asetaatti, formiaatti sekä oksalaatti)
- metalleja (alumiini, sinkki, molybdeeni, mangaani)
- pH:n nostokemikaalien määrää (ammoniakki, amiinit)
- hapenpoistokemikaalien jäännöstä (hydratsiini, DEHA, MEKOR)

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

- höyryturbiinin kerrostumasimulaattorit
- ensilauhteen koostumusmittaukset
- höyrylieriön pisaranerotuksen mittaukset
- kattilan lämpövuon mittaukset

6.4. Vähimmäisvaatimukset valvonnalle

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

7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT

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

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

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

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

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

7.1 Toimintarajat

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

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

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

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

Taulukko 8. Toimintarajataulukko, määritelmät ja kuvaukset.

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

7.2 Höyry

Höyryn puhtaus on orgaanisten ja epäorgaanisten happojen osalta määritetty sellaiseksi, että ensilauhteen pH pysyy hyväksyttävällä tasolla. Tämän lisäksi ohjearvot mahdollistavat päähöyryn ja syöttöveden pH:n säätämisen tasolle 9,6, joka vähentää ensilauhteen korrodoivaa ominaisuutta entisestään. Suurilla tulistustemperatuureilla voi tulistinputkissa esiintyä magnetiittikalvon hallitsematonta kasvua. Tätä ilmiötä voidaan yrittää vähentää laskemalla höyryn pH tasolle 9,3.

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

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

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

Taulukko 9. Höyryn ohjearovotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muutuu amiiniaminostelun mukaan. Liskäveden ja suhdetuodon aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on ⁽¹⁾TA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ⁽¹⁾miäntia yhteenä ≤ 15 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaantia yhteenä ≤ 30 µg/kg

Taulukko 10. Höyryn ohjearovotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

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

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

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminianmostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdevuodon aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

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

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

7.3 Kattilavesi

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

Natriumin ohjearvot on ilmoitettu höyryn puhtauden saavuttamiseksi. Na:PO_4 moolisuhteen 3,0 seuraaminen on välttämätöntä optimoitaessa vesikemiaa.

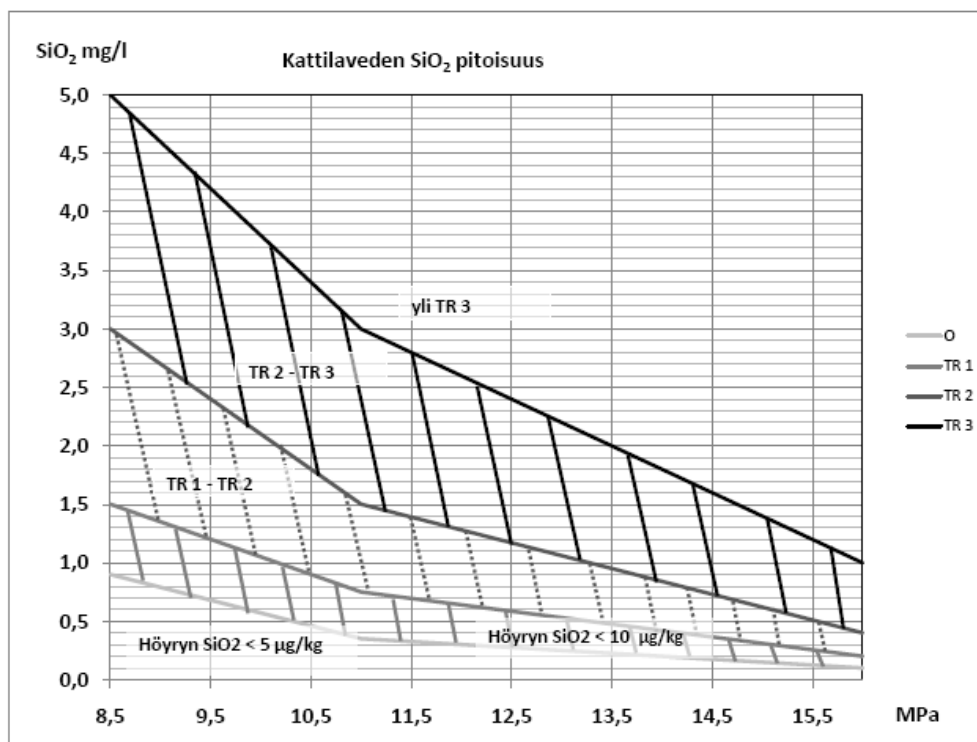
Painetasoilla < 110 bar suurin osa epäpuhtauksista liikkuu höyryyn mekaanisesti. Tapauskohtaisesti voidaan esimerkiksi silikaatin arvoja kattilassa kasvattaa, jos lieriön vedenerotuskyky on tässä arvioitua parempi.

Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia.

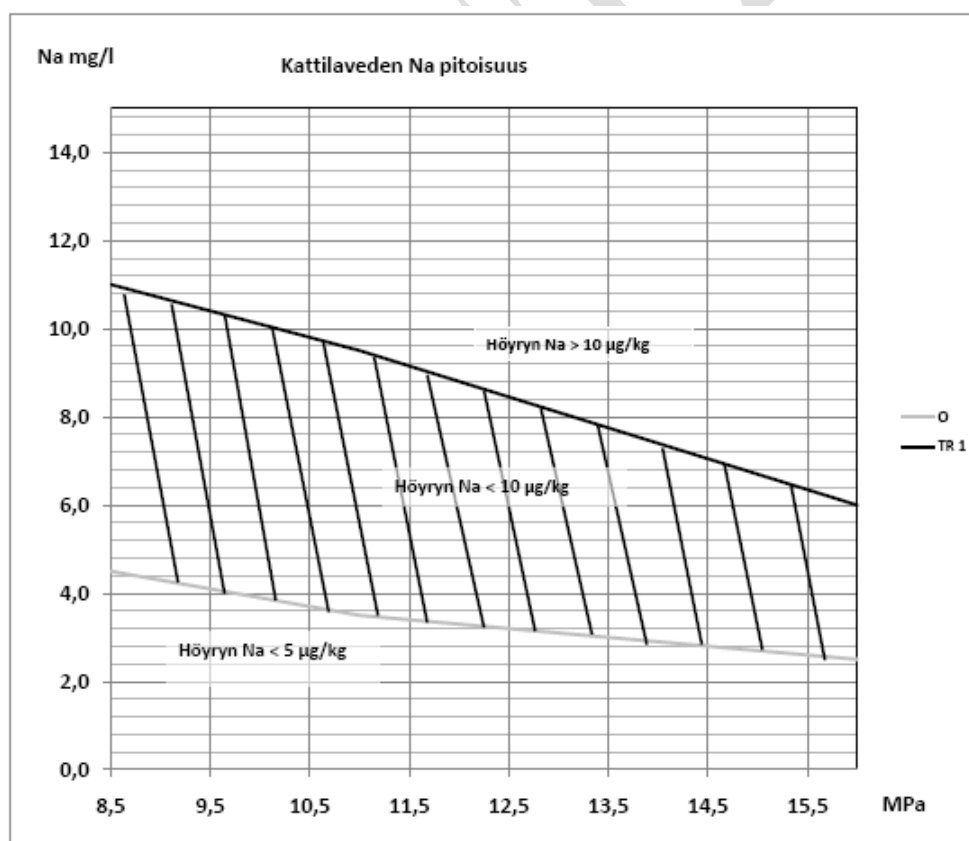
Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9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

(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

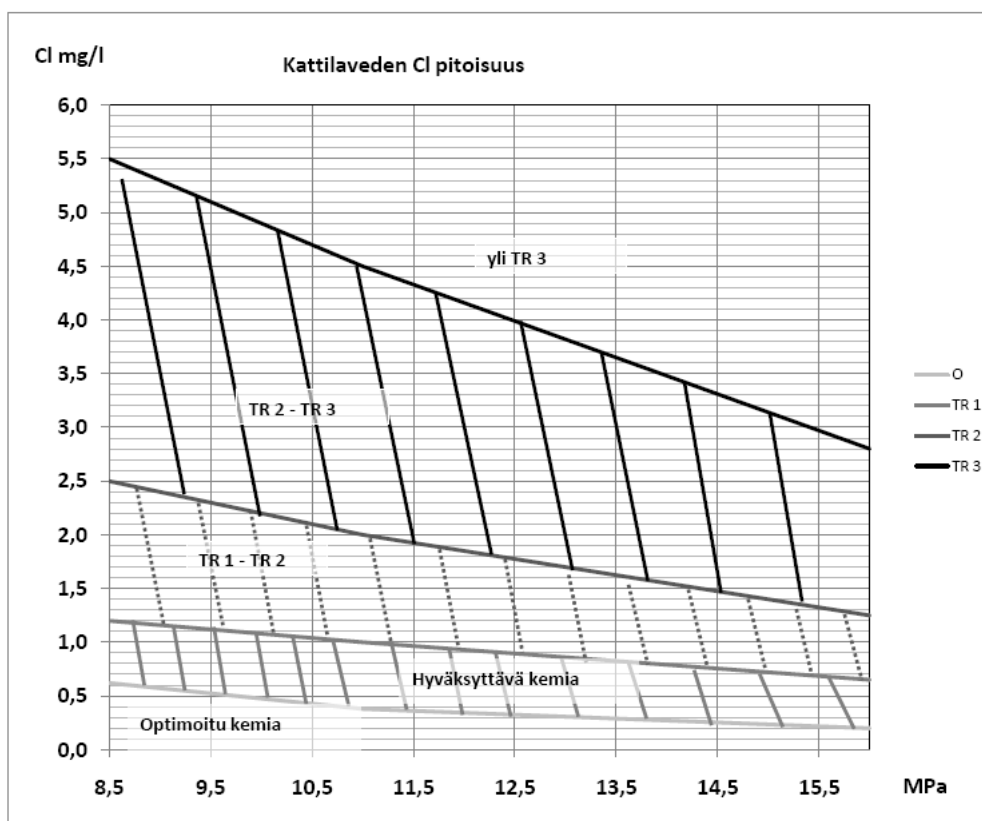
(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.



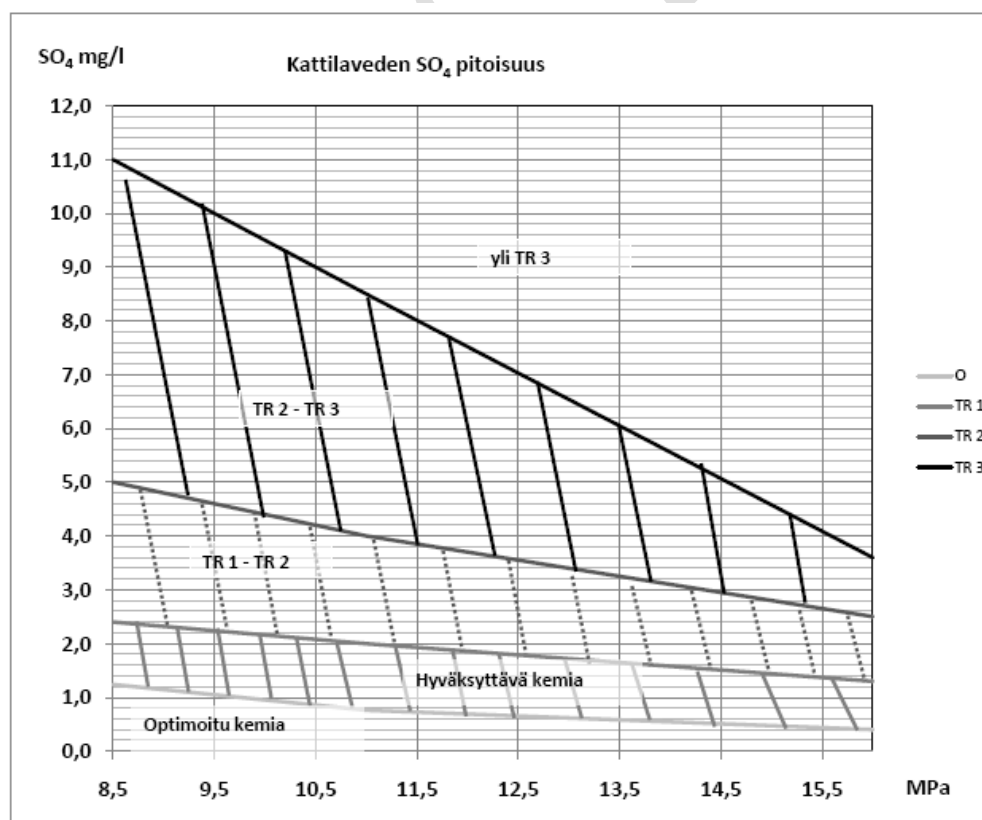
Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 11. Kattilaveden Cl pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 12. Kattilaveden SO₄ pitoisuus kattilapaineen funktiona.

7.4 Syöttövesi

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

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

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

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

(2) Organisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniammonstetun mukaan. Esihty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on tehokas.

(3) Optimoitu, puhtaaseen veteen ja lauhteenpuhdistukseen perustuva syöttövesikemiasa ei amostella hapenpoistokemialia.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniakki/organainen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
				ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini
pH		8,9 - 9,2		8,8 - 9,3		8,5 - 8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdedtu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02		0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100		200	400	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	< 5		10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5		10		20		-	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1		3		5		-	

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

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

7.5 Lauhde

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

Taulukko 14. Lauhteiden ohjearvoinen vähimmäispuhtausvaatimus.

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

7.6 Lisävesi

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

Taulukko 15. Lisävesi.

Lisävesi ennen lisävesisäiliötä		
Johtokyky	mS/m	≤ 0,6
SiO ₂	µg/kg	≤ 5
Na	µg/kg	≤ 3
Cl	µg/kg	≤ 3
SO ₄	µg/kg	≤ 3
TOC	µg/kg	< 200
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5

8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET

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

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

8.1 Poikkeamatilanteet

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

Suurien epäpuhtauspitoisuuksien päästessä kattilaan, tulee ulospuhalluksen kasvattamisen lisäksi laskea kattilan tehoa. Höyryn epäpuhtauspitoisuuksien kasvaessa lisäten turbiinin ja tulistimien likaantumista voidaan lieriöpainetta laskemalla vähentää epäpuhtauksien liikkumista höyryyn. Turbiinia voidaan lisäksi suojella käyttämällä reduktioajoa. Kylläistä höyryä käyttämällä voidaan liukoisimpia suolakerrostumia pestä pois höyryturbiinista.

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

8.2 Tarkistus- ja toimintaohjeet

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

Taulukko 16. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, höyryn puhtaus

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

Taulukko 17. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, kattilaveden puhtaus

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

Taulukko 18. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, syöttöveden puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa		
Syöttövesi		
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide
Syöttöveden kationivahdettu johtokyky nousee	Happamien epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Jos samaa johtokyvyn nousua ei havaita syöttövedessä ja/tai laitteissa kyseessä vasta kattilassa ionisoituva, haluttu epäpuhtaus (hajoava orgaaninen yhdiste, NaHCO ₃ jne.)	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään happamien epäpuhtauksien lähde, lasketaan lieriön painetta. Johtokyvyn noustessa muusta kuin hiilidioksidista johtuen on turbiinikäyttöön liittyvät riskit arvioitava.
Syöttöveden johtokyky nousee/laskee	Muutos syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelussa. Puhtaan NaOH:n vuotaminen laitteeseen nostaa vain suoraan johtokykyä.	Tarkista kemikaaliannostelu ja syöttöveden sekä laitteiden pH. Tarkista laitteiden suorat johtokyvyt.
Syöttöveden SiO ₂ - pitoisuus nousee	Syöttöveden SiO ₂ on todennäköisesti peräsin laitteesta tai lisävedestä.	Etsitään SiO ₂ lähde.
Syöttöveden Na - pitoisuus nousee	Natrium voi olla peräsin lisävedestä, elvytyskemikaaleista tai prosessivuodosta laitteeseen.	Etsitään natriumin lähde, vähennetään ruiskutusta.
Syöttöveden korkea rauta- tai kuparipitoisuus.	Korroosiota lauhdejärjestelmässä.	Etsitään korroidoituva prosessinosa ja korjataan syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelua.
Syöttöveden pH nousee	Jälkiannostelukemikaalin annostelua lisätty tai vuoto laitteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu ja laitteiden pH. Tarkista laitteiden suorat johtokyvyt.
Syöttöveden pH laskee	Liian pieni kemikaaliannostelu. Happamien epäpuhtauksien vuotaminen laitteeseen tai toimintahäiriö lisävesiprosessissa.	Tarkista kemikaaliannostelu ja mm. syöttövesisäiliön hönlähöyryn määrä. Tarkista laitteiden pH. Tarkista laitteiden suorat ja kationivahdetut johtokyvyt. Tarkista laitteiden ja lisäveden TOC pitoisuus.
Syöttöveden korkea happipitoisuus	Lauhteen ilmavuoto tai kaasunpoistimen toimintahäiriö.	Tarkista laitteiden happipitoisuudet, lisää kaasunpoistimen hönlähöyryä. Tarkista syöttövesisäiliön paine ja lämpötila.

Taulukko 19. Toimintaohjeet poikkeamatilanteessa, lauhteen puhtaus

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

9 KIRJALLISUUS

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

Liite 1. Ohjearvotiivistelmä

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

Höyry

Taulukko 9. Höyryn ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

(1) Käytetäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johrokky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂
(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdevuodon aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on tehty ET:llä.
(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg
(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg

Taulukko 10. Höyryn ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

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

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

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lääkeden ja lauhdevuodon aiheuttama TOC- raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syötöveden alkalisoimista pH 9,3 on tehty ETA-lla.

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

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

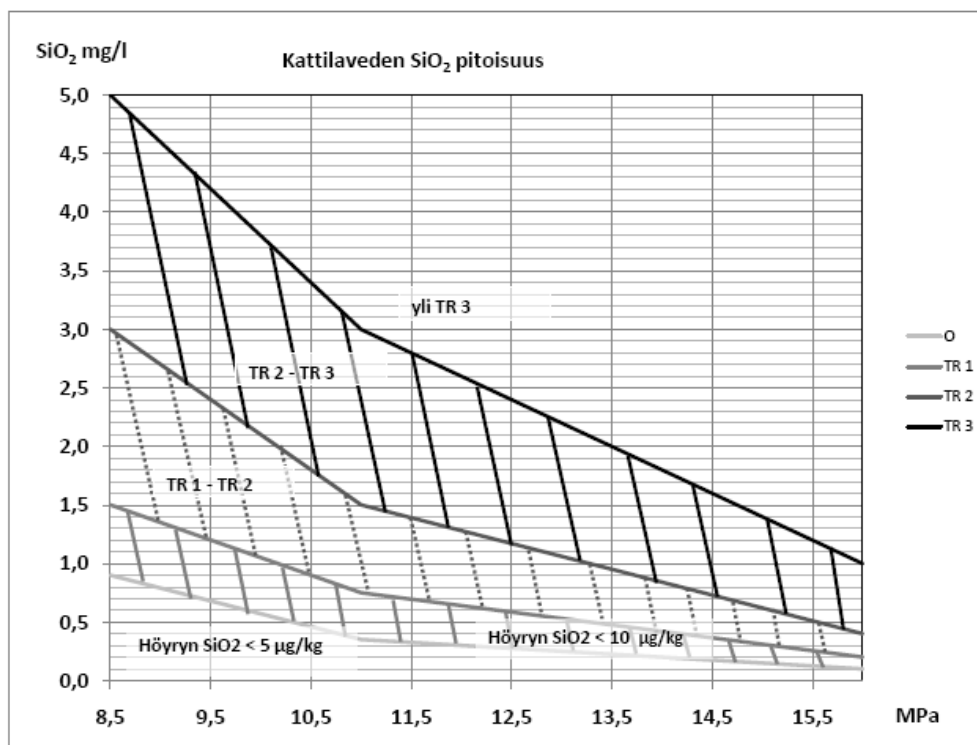
Kattilavesi

Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia

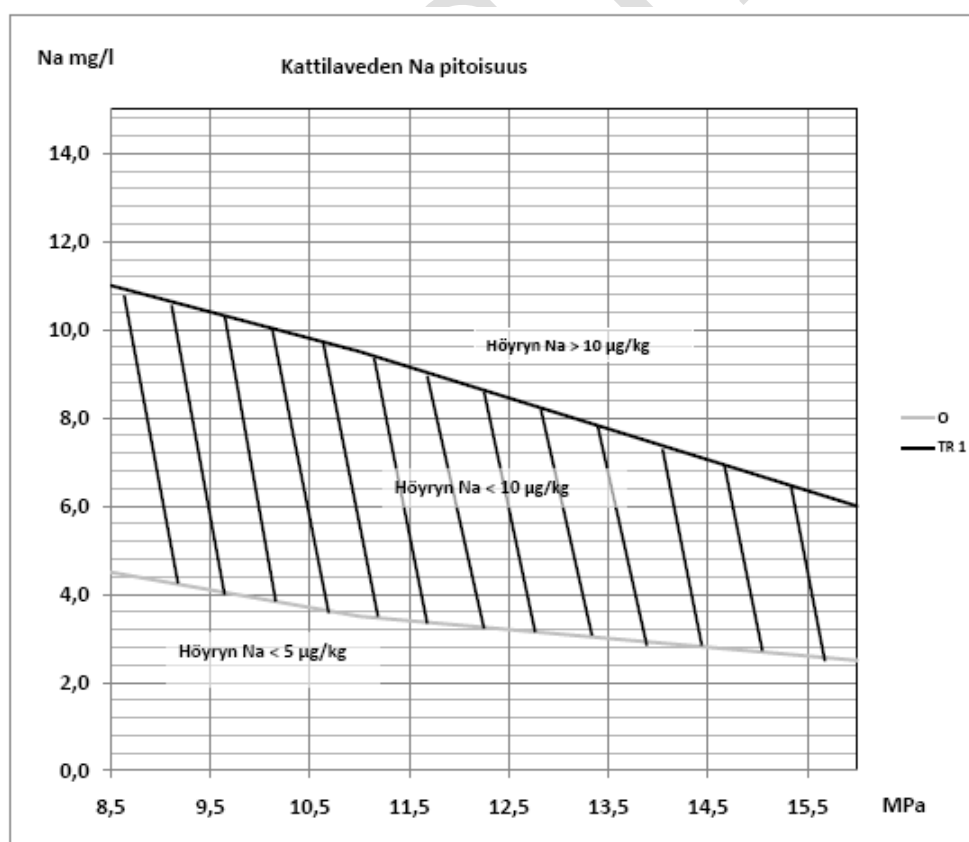
Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9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

(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

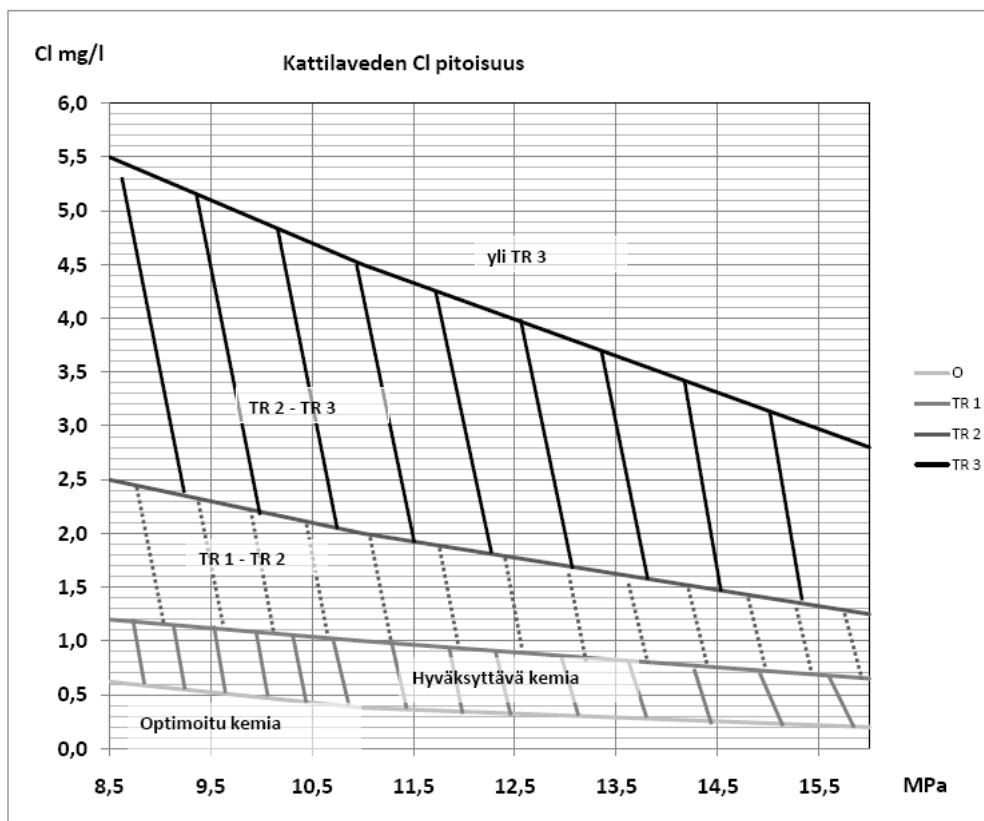
(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.



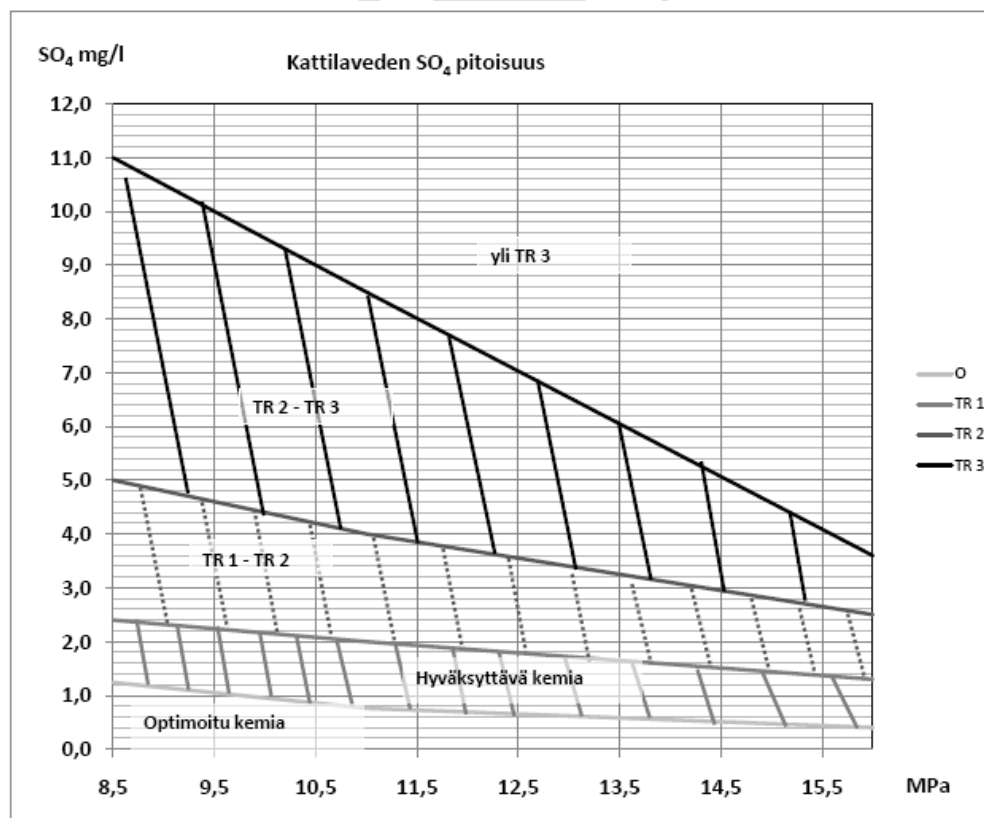
Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 11. Kattilaveden Cl pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 12. Kattilaveden SO₄ pitoisuus kattilapaineen funktiona.

Syöttövesi

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

(1) Käytettävässä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂
(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muutuu aminiainnastun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on tehty ETX:lla.
(3) Optimoitu, puhasteen veteen ja lauhdepuhdistukseen perustuva syöttövesikemiasa ei annostella hapenpoistokemikaalia.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniakkij/organinen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Opdmoitu vesikemia (O)		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
				ammoniakkij organinen amiini	ammoniakkij organinen amiini	ammoniakkij organinen amiini	ammoniakkij organinen amiini	ammoniakkij organinen amiini	ammoniakkij organinen amiini
pH		8,9 - 9,2		8,8 - 9,3		8,5 -8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02		0,03	0,04	0,06	0,1	0,12	
SiO ₂	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100		200	400	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	< 5		10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5		10		20		-	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1		3		5		-	

(1) Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilioksidi, CO₂
(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Esitety TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden
alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

Lauhde

Taulukko 14.Lauhteiden ohjearvollinen vähimmäispuhtausvaatimus.

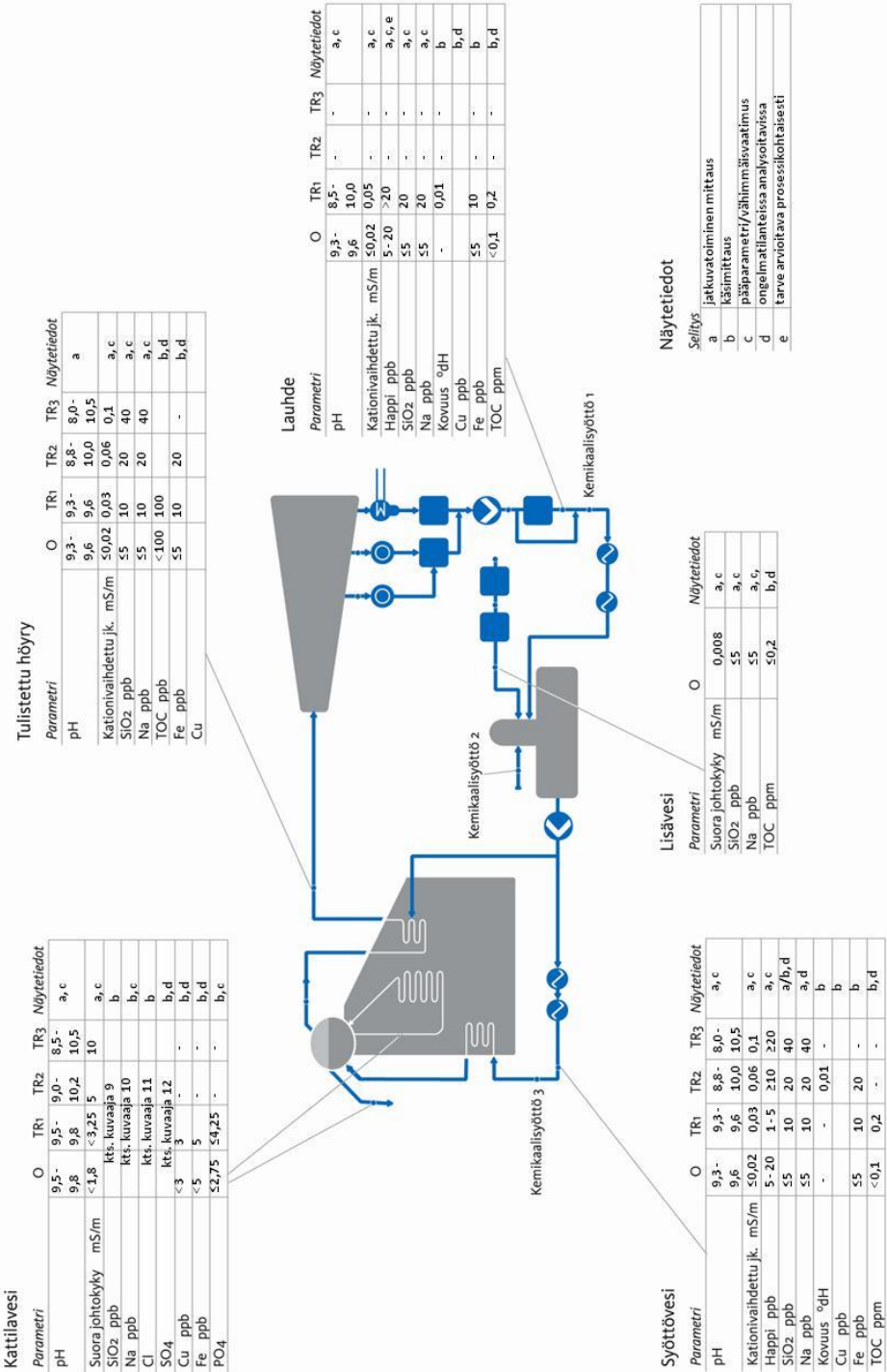
Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

Lisävesi

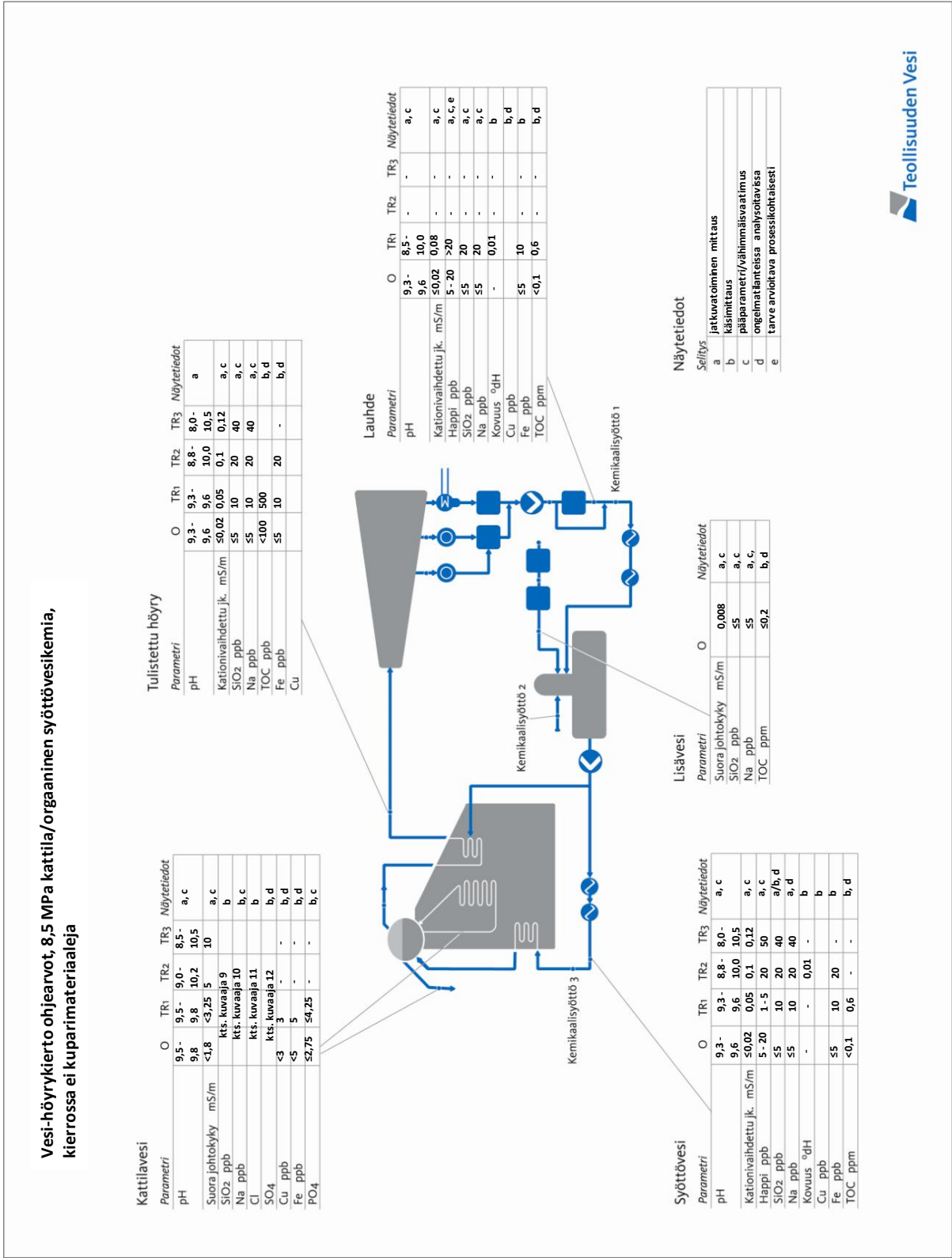
Taulukko 15. Lisävesi.

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

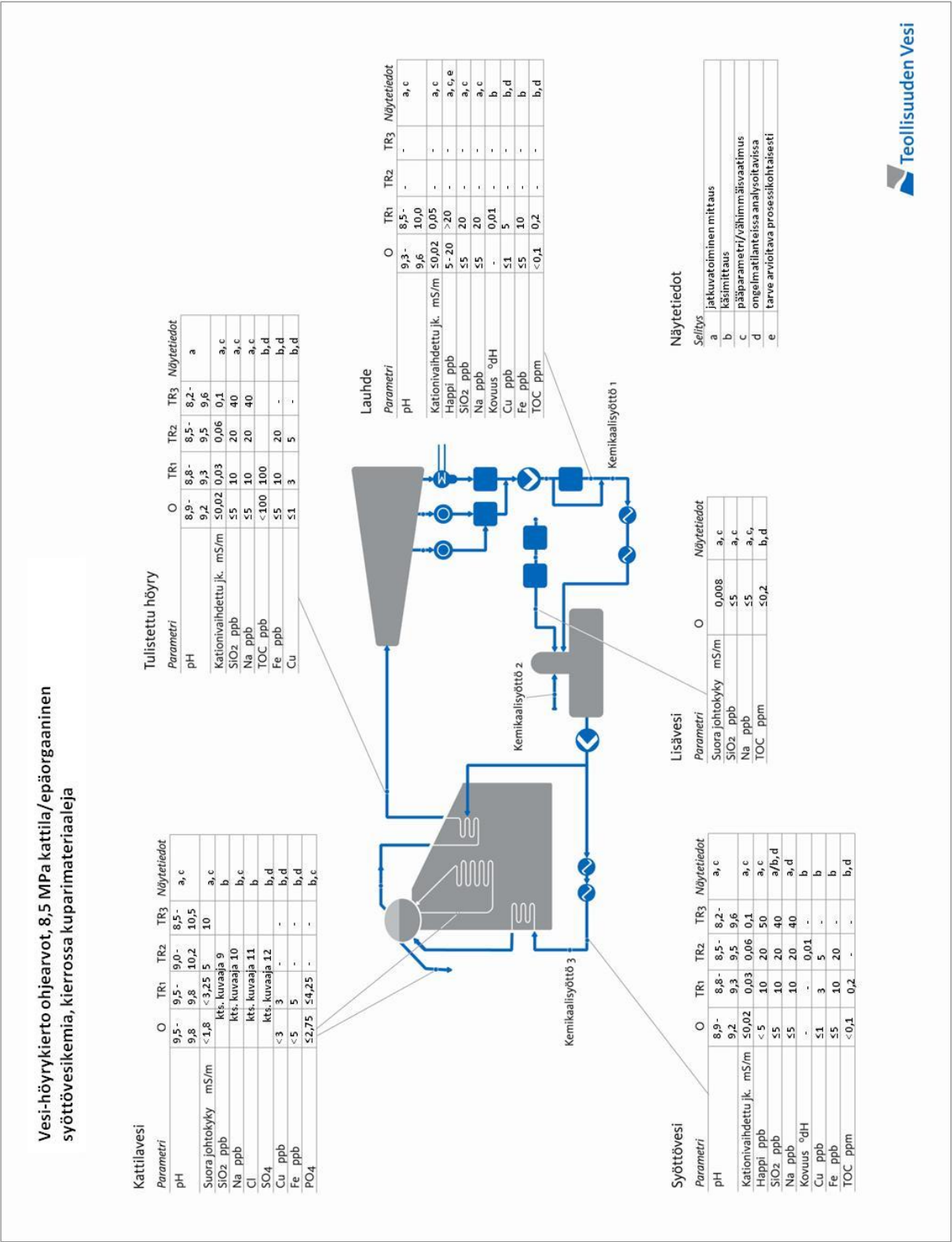
Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



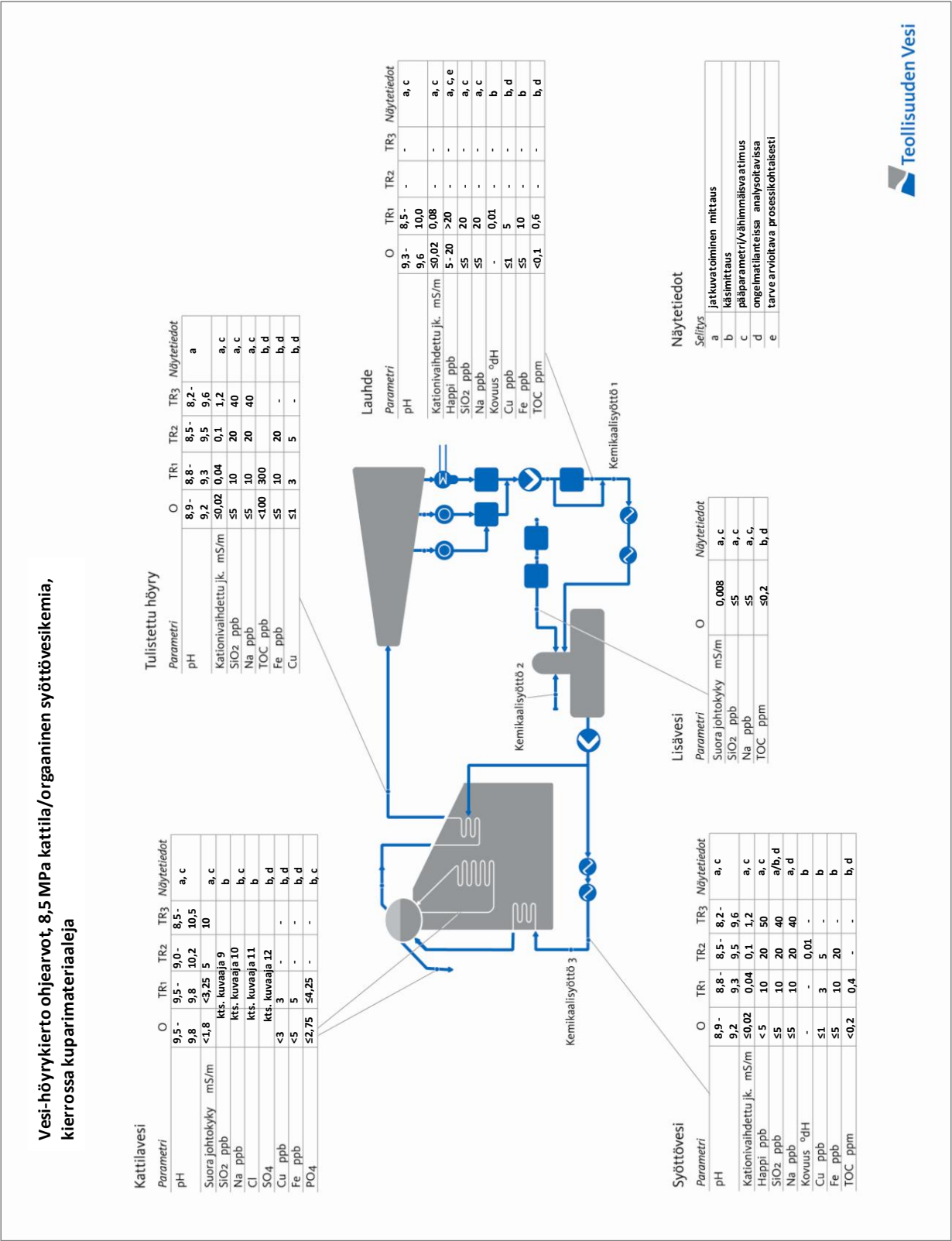
Kuva 13. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.



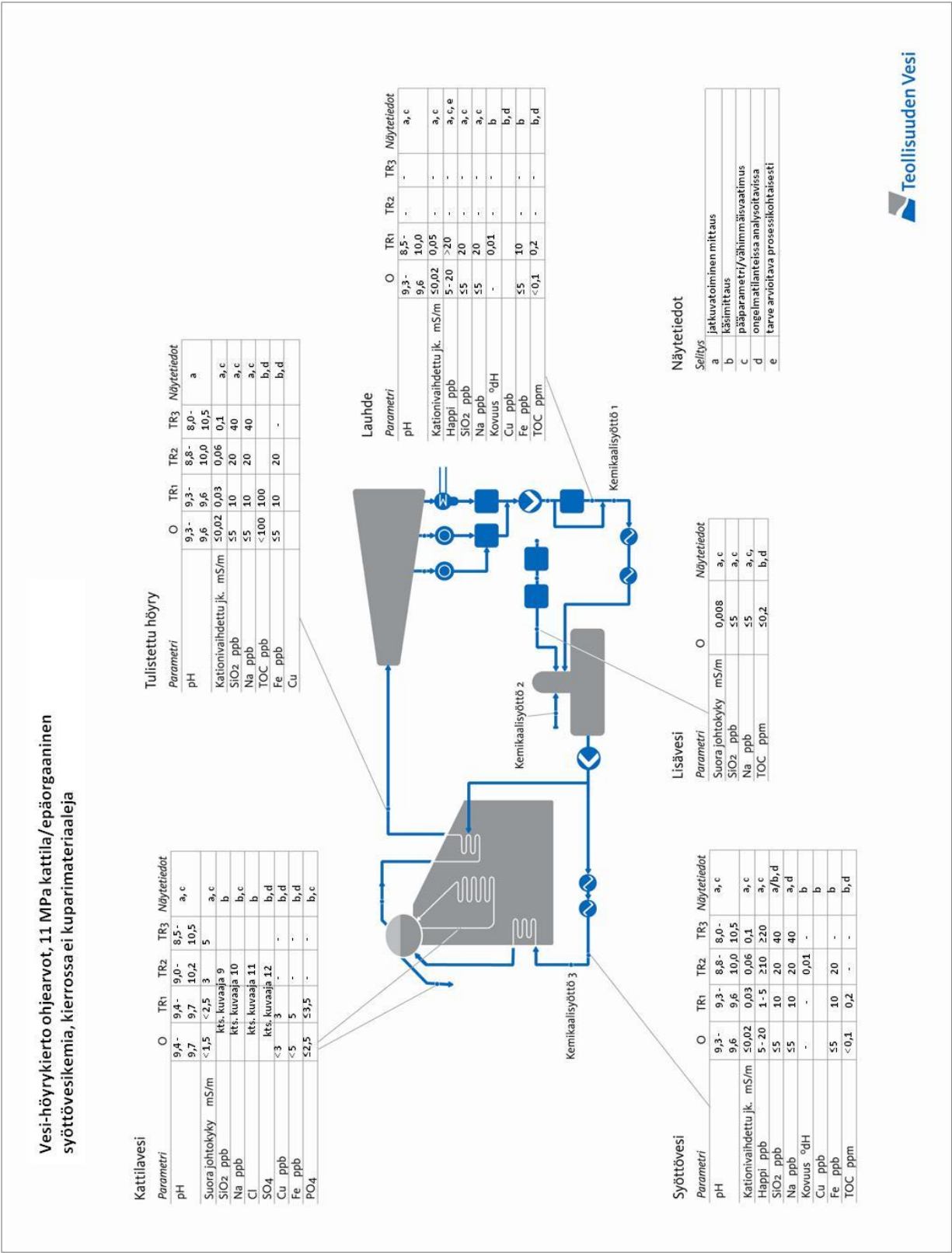
Kuva 14. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.



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

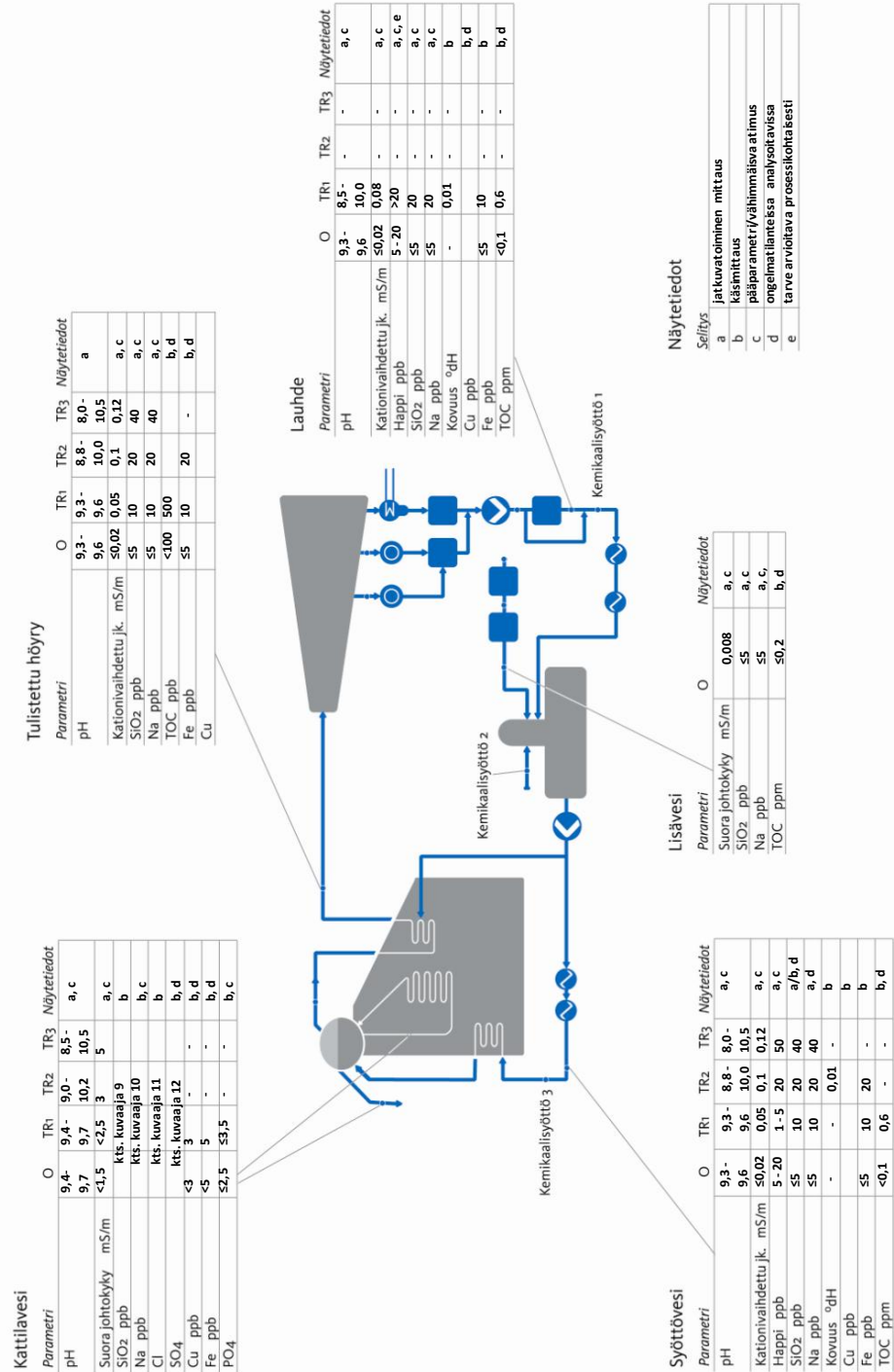


Kuva 16. Vesi-höyrykierto ohjeartot, 8,5 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

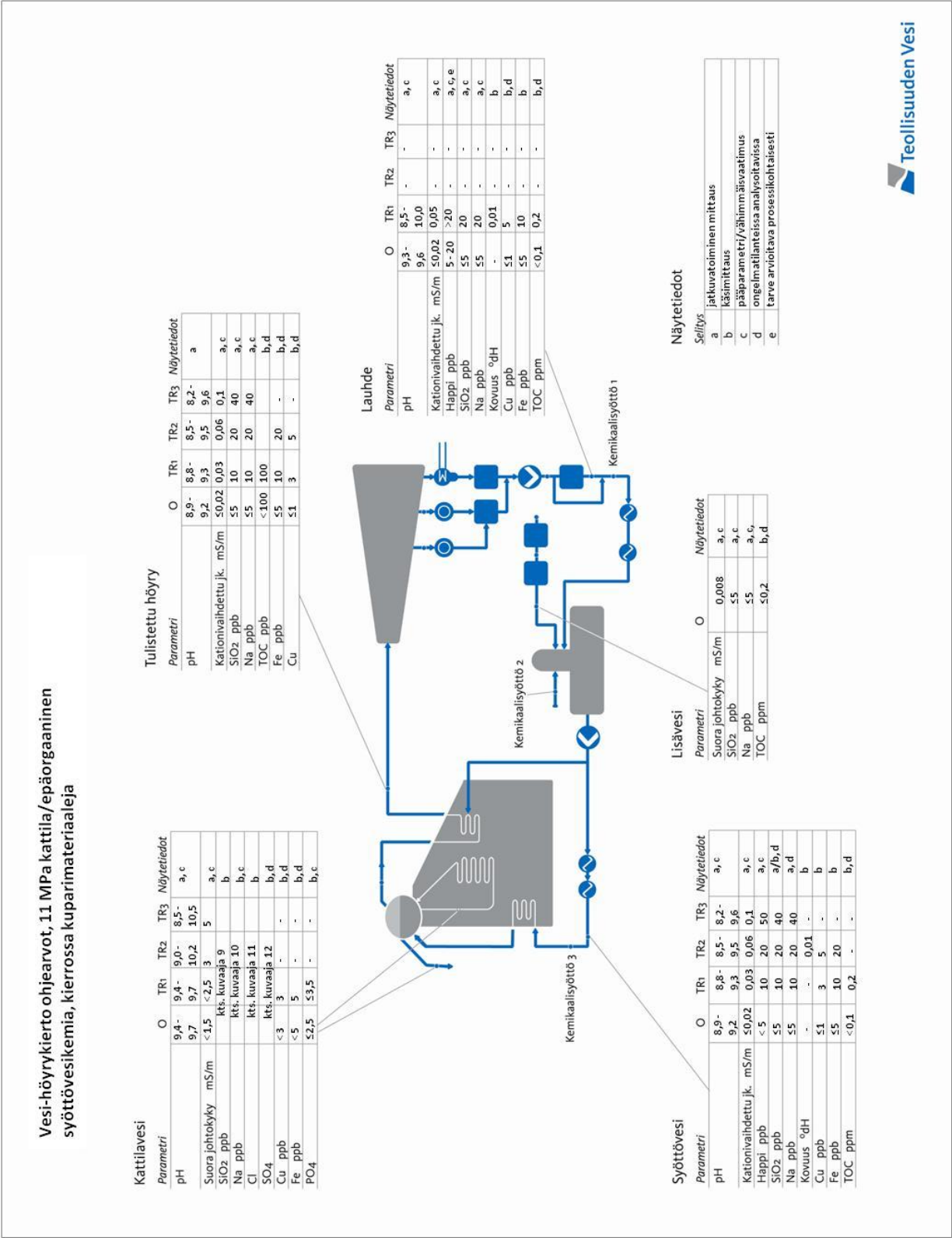


Kuva 17. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

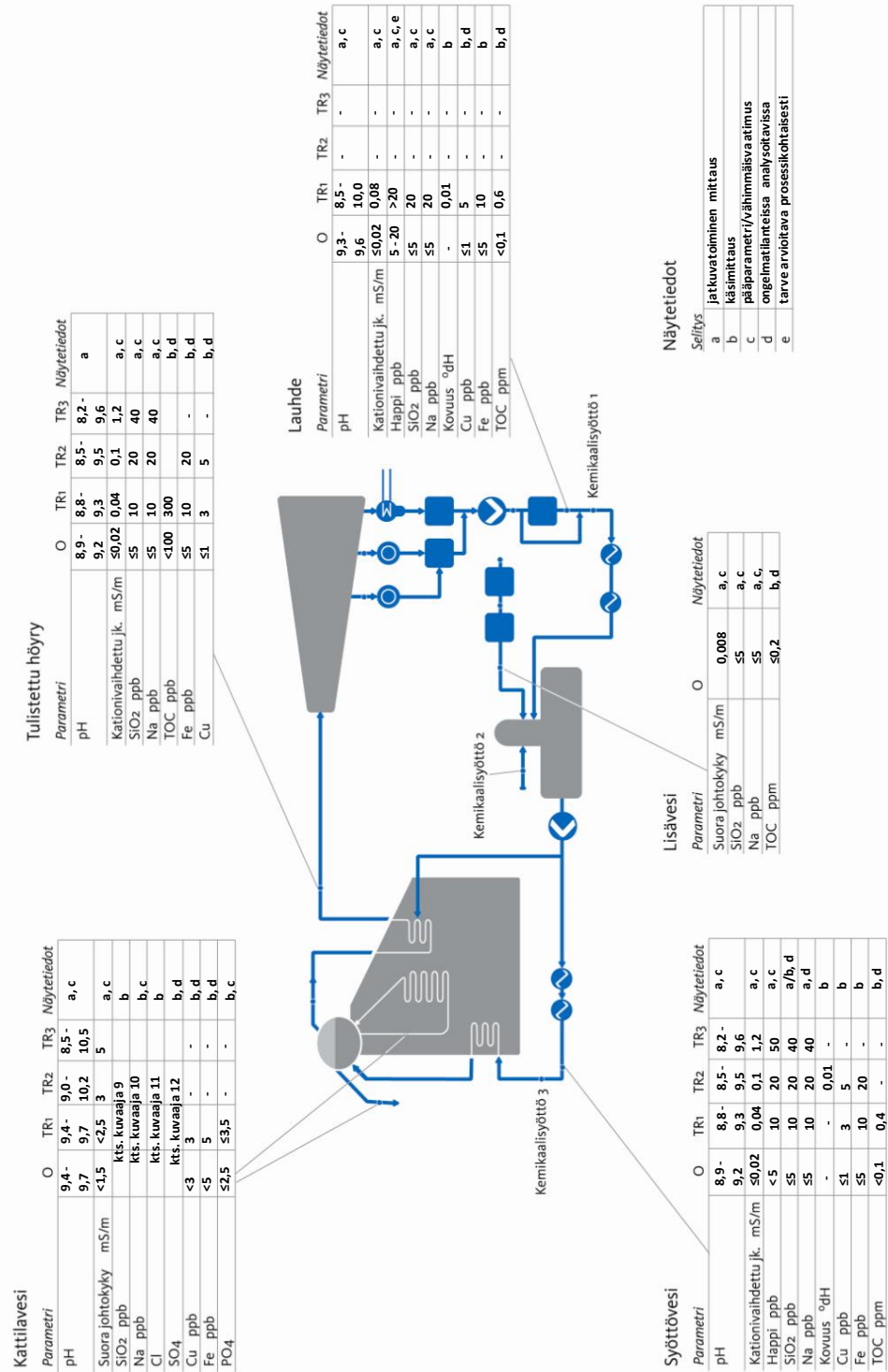


Kuva 18. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

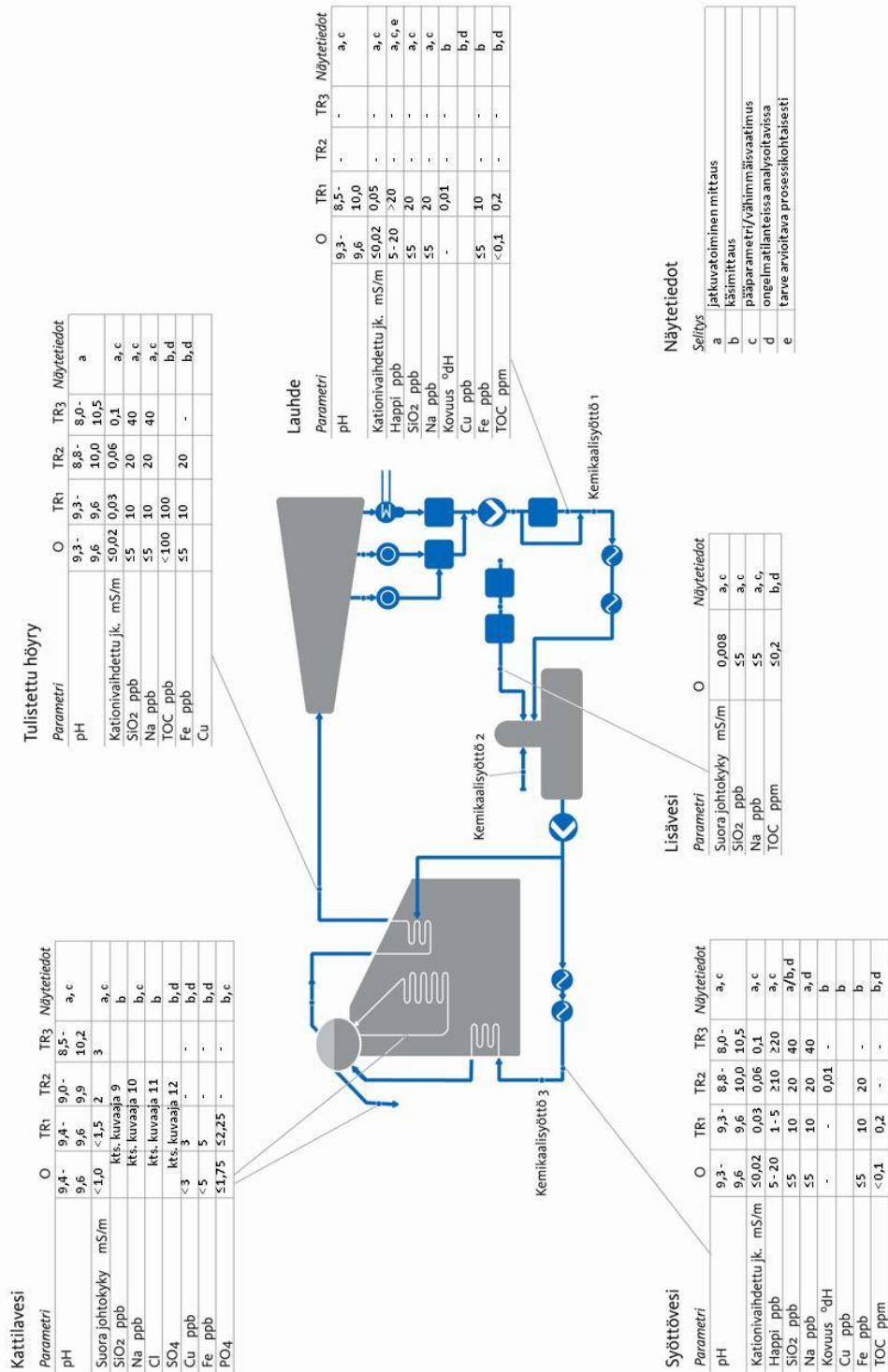


Kuva 19. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

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

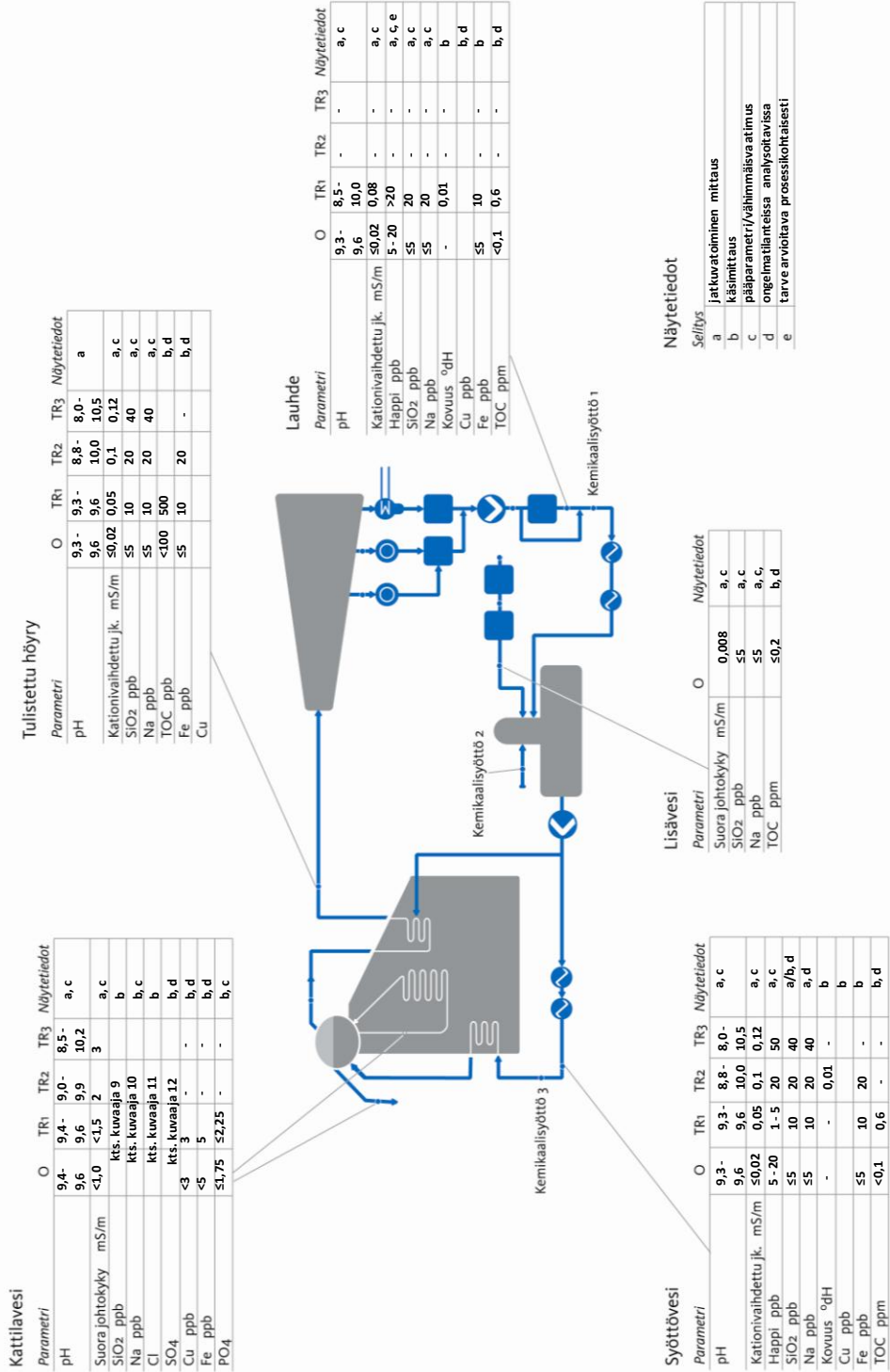


Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja

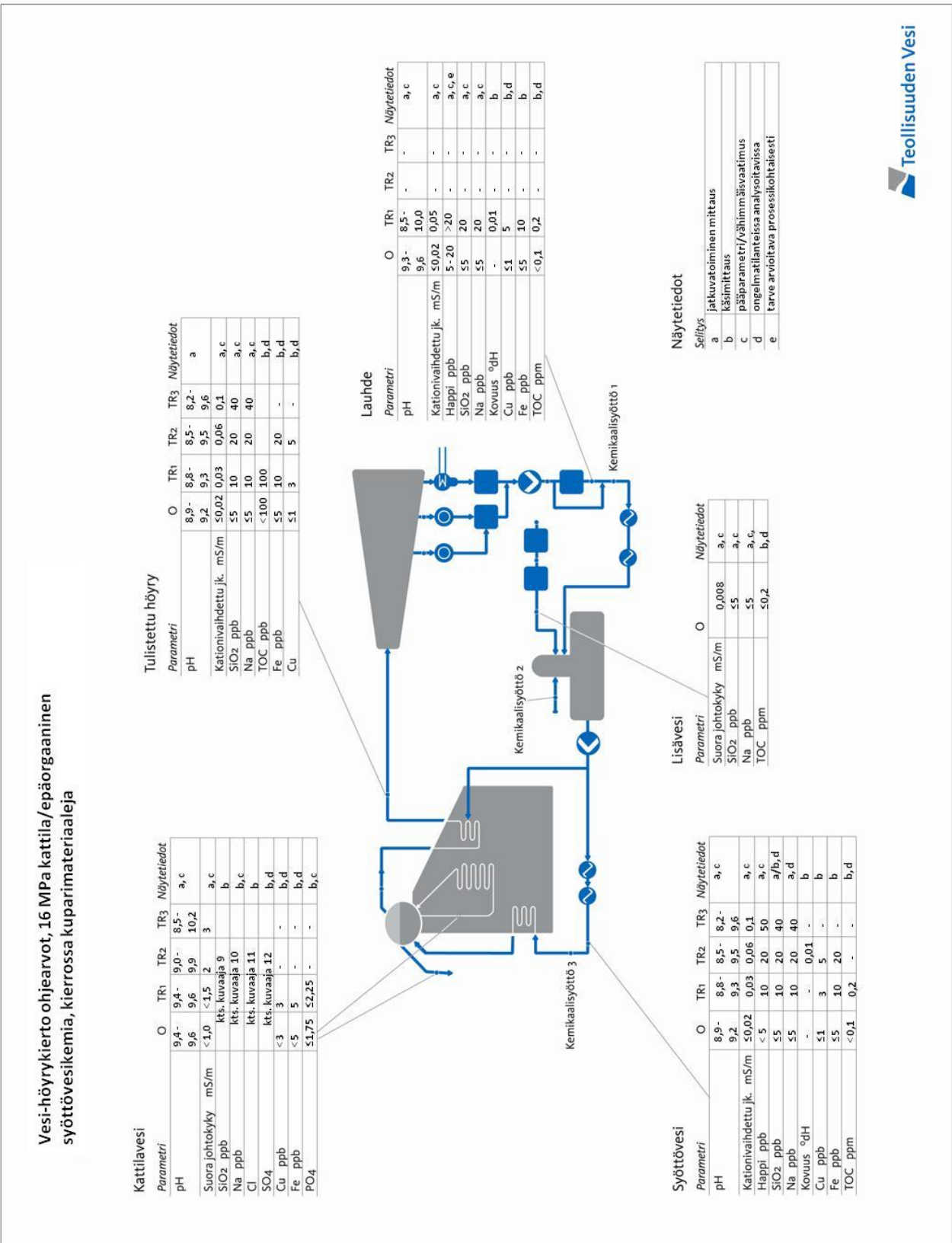


Kuva 21. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

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

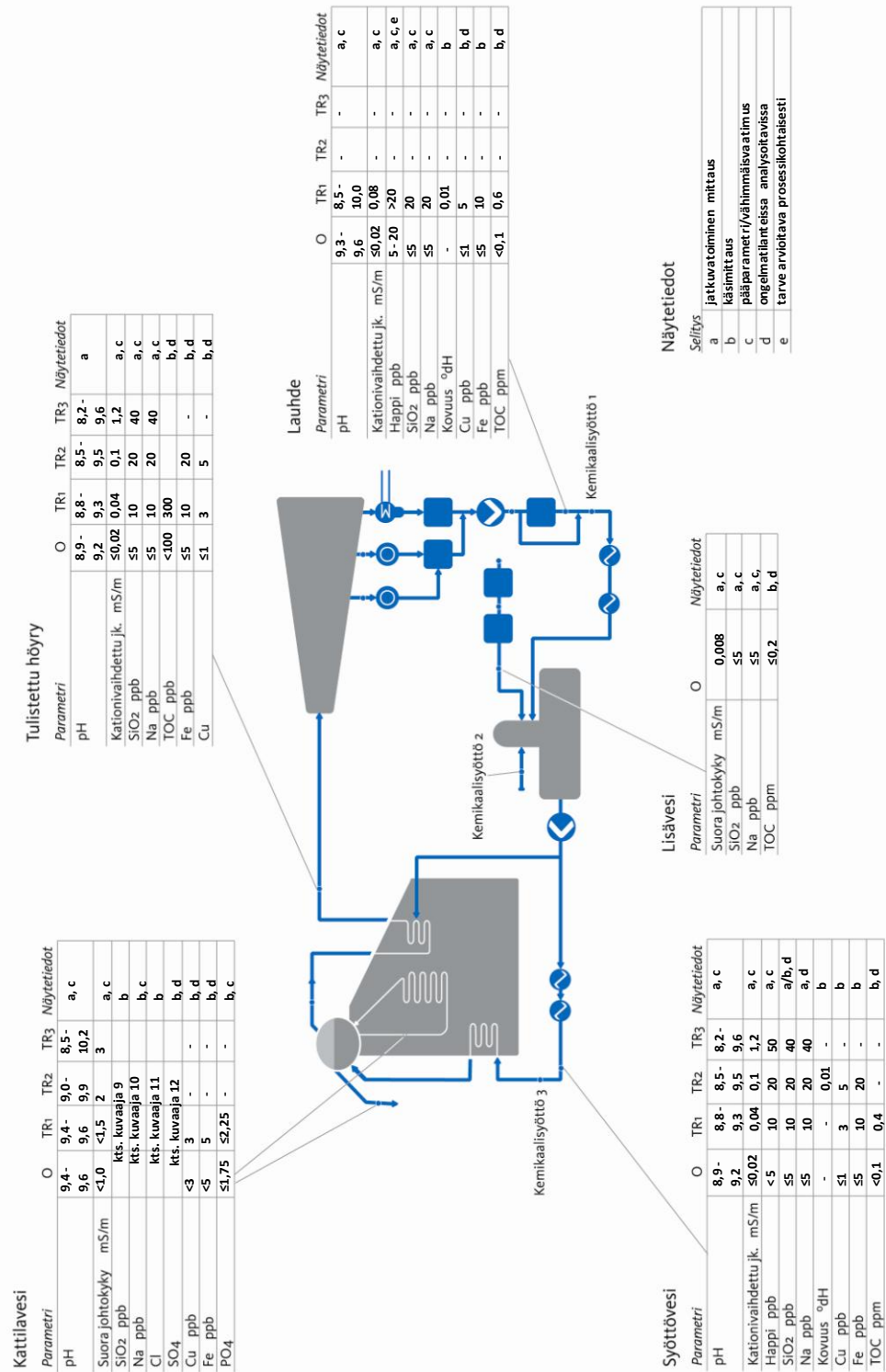


Kuva 22. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.



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

Vesi-höyrykierto ohjeavot, 16 MPa kattila/orgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 24. Vesi-höyrykierto ohjeavot, 16 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

LIITE 6

**Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta
projektiehdotus**

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilan TLJ-järjestelmiä rakennettaessa on tullut yhä yleisemmäksi tehdä lukitukset happipitoisuuden alarajasta. Lukitusten tarkoituksena on estää vajaasta ilmamäärästä aiheutuva savukaasuräjähdyks palamattomien (vety ja hiilimonoksidi) savukaasukomponenttien seurauksena Lukituksista on aiheutunut kattilan käytettävyyden laskua ja lukituksia on jouduttu muuttamaan suunnittelemattomasti.

On tunnettua ettei savukaasuräjähdyksistä voi tapahtua olemattomassa tai hyvin matalassa happipitoisuudessa. Esimerkkinä raakaöljyä kuljettavissa tankkilaivoissa turvallisen happipitoisuuden raja-arvona pidetään 8 % happipitoisuutta säiliöiden kaasutilassa.

Työn yhteydessä selvitetään turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja ja niiden riippuvuus muista prosessiarvoista kuten lämpötilasta, vesihöyry ja hiilidioksidipitoisuudesta savukaasussa. Rajojen valvonta, mahdollinen laskenta prosessiarvoista ja tehdään ehdotukset TLJ järjestelmien rakentamisen ohjeistuksesta. Ohjeistuksessa huomioidaan myös pikapysäytys ja pikatyhjennys jälkitilanteen hoito.

2 Toteutus

Työ suoritetaan tehtävään valitun tutkijan toimesta. Soodakattilayhdistys antaa tutkijan käyttöön nykyiset TLJ ohjeistukset.

3 Organisointi

Työ suoritetaan kestoisuustyöryhmän alaisuudessa. Selvittävänä on saada tutkija palkattua Oulun yliopistosta.

4 Kustannukset ja rahoitus

Työn arvioitu kustannukset ovat 15 000€. Rahoitus kokonaisuudessaan Soodakattilayhdistys.

5 Aikataulu

Työ suoritetaan kokonaisuudessaan vuoden 2011 aikana.

LIITE 7

Muiden työryhmien kuulumiset

OTR KUULUMISET



TAPAHTUMAT

[Soodakattilapäivä 19.10.2011](#)

[SKYREC-seminaari 20.10.2011](#)

- Sokos hotel Presidentti

[50-vuotisjuhla ja ICRC 2014](#)

- Tampere-talosta varattu ma 9.6.2014 - to 12.6.2014
- Ke 11.6 SKY 50v-juhla.
- Pe 13.6 jää mahdollisuus järjestää excursioita

ATR KUULUMISET



ATR PROJEKTIT

Määräaikaistestausprojektin jatko, Pöyry/BMS

- Parhaat käytännöt/menetelmät testausvälin pidentämiseksi
- Seisokin aikaisen testauskuorman vähentäminen
- Kommentoitavana työryhmällä

Turva-automaatiosuosituksen päivitys

- Käännös saatu FMGlobalilta
- Kommentoitavana työryhmällä

Selvitys: UPS-kytkennät tehtailla

- Gruvön tehtaalla Ruotsissa sattunut UPS-vika (staattinen vaihtokytkin hajosi) -> 30 min blackout
- Tehdään yhdistyksen suositus UPS-kytkennästä
- Oma työryhmä perustettu tekemään vikapuu-analyysi neljästä eri UPS-kytkentävaihtoehdosta. Ensimmäinen kokous 9.9
- Henri Tonder (UPM), Markku Toots (Metso), Juha Honkamaa (Pöyry), Pekka Tarvainen (Inspecta)

YTR KUULUMISET



YTR PROJEKTIT

BAT/BREF-dokumenttiluonnoksen kommentointi / NOx-asiat

- Ruotsissa alhaisemmat NOx-päästöt kuin Suomessa
- Yhdistyksen lausunto lähetetty Michael Suhrille 22.12
- Suhr saanut potkut kesällä (dokumentti myöhässä), uusi tekijä Gabriele Klein

Ammoniakki / natriumsyanaattiprojekti, ÅA

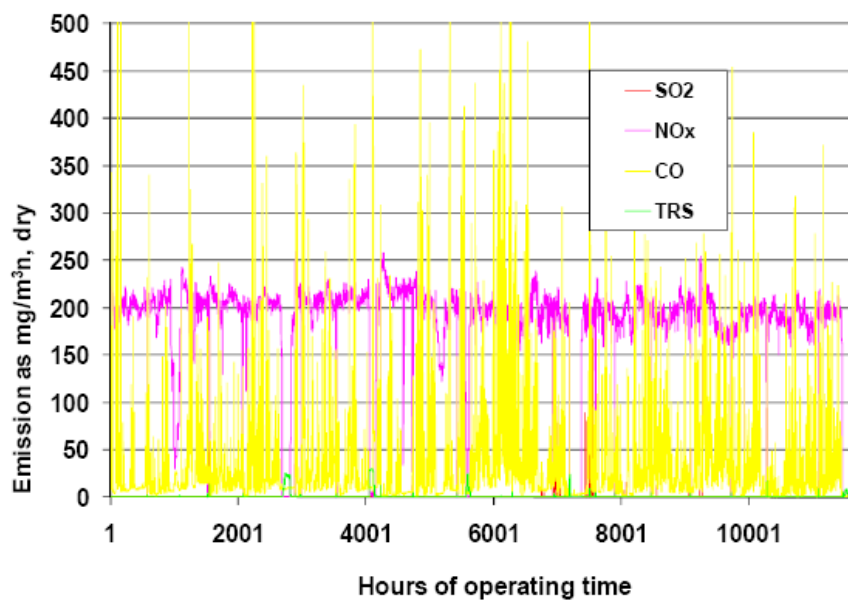
- Tehdasmittaukset tehty Kymillä vko 48 2010
- Uudet mittaukset tehty 23.5.2011, lauhteiden analysoinnit epäonnistui aikaisemmista näytteistä

Päästötaason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta, LUT

- Työssä selvitetään ilmapäästöjen ajallista vaihtelua
- Datan käsittely menossa, tiedot saatu Imatralta, Kymiltä, Joutsenosta

Konsentraatio mittausaikana

Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



EkV

LTR KUULUMISET

LTR/SKYREC projektit

Pulp mill optimal steam pressure levels, LUT

- Selvitetään mahdollisuudet ja keinot soodakattiloiden rakennusasteen nostamiseen sellutehtaan modernisoinnin yhteydessä
- Loppuraportti kommentoitavana

Dew point measurements, ÅA

- Selvittää matalin taloudellinen savukaasu loppulämpötila
- Land-sondi happokastepisteen mittaukseen
- Savukaasuista analysoidaan SO₂/SO₃
- Korroosiosondi viikon ajan savupiipussa
- Mittaukset Heinolassa (tehty keväällä 2011) ja Raumalla (vko 37)

Mustalipeän viskositeetti, VTT

- 90-luvulla tehty laaja selvitys mustalipeistä (LIEKKI 2-ohjelmassa) ja nyt tehdään viskositeettikäyrät ja selvittää, onko tilanne jotenkin muuttunut 15 vuodessa.
- Muutamalta tehtaalta puuttuu vastaus, laitetoimittajille annettu mahdollisuus lähettää omia näytteitään jotta tilatut mittaukset saadaan tehtyä.