



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattilapäivä 1994
Soodakattilan vesikemia**

**TEOLLISUUSVAKUUTUS Oy,
HELSINKI 17.11.1994**

SJO-18711V-01

OHJELMA

EVK/MPS

Otaniemi 11.11.1994

SJO-18711V

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 1994, Soodakattilan vesikemia

AIKA 17.11.1994 klo 8.30 -16.30

PAIKKA Teollisuusvakuutus Oy
Melkonkatu 22 A
00210 Helsinki

OHJELMA

08.30-09.00 Ilmoittautuminen ja aamukahvi

09.00-10.00 Tilaisuuden avaus
(Juha Kouki, Kymin Paperiteollisuus Oy)

Tervetuliaissanat
(Heikki Laurola, Teollisuusvakuutus Oy)

Vesikemiariskit vakuutusyhtiön näkökulmasta
(Pekka Pitkämä, Keskeytysvakuutusosakeyhtiö Otso)

10.00-10.15 Tauko

10.15-11.45 Katsaus markkinoilla oleviin vesikemikaaleihin
(Esa Höglund, Energia-Ekono Oy)

Käänteisosmoosin käyttö lisäveden valmistuksessa
(Risto Sonninen, Imatran Voima Oy)

11.45-13.15 Lounas

13.15-14.30 Ioninvaihtosysteemit lisäveden valmistuksessa ja lauhteenpuhdistus
(Jorma Kiimalainen, Tampereen Prosessi-insinöörit Oy)

14.30-15.00 Kahvi

15.00-16.30 Seuranta-analytiikka
(Sinikka Kurkela, Helsingin kaupungin energialaitos)

Soodakattilan vesikemian hallinta in-line monitoroinnin avulla
(Juha Piippo, VTT Valmistustekniikka)

16.30 Tilaisuuden päätös

OSANOTTAJALUETTELO

EVK/MPS

Otaniemi marraskuu 13, 1994

1(3)

EVK-17961V
Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1994, Soodakattilan vesikemia

Yritys

Osallistujat

LUENNOITSIJAT

Energia-Ekono Oy
Helsingin Kaupungin Energialaitos
Imatran Voima Oy
Keskeytysvakuutusosakeyhtiö Otso
Tampereen Prosessi-insinöörit Oy
VTT, Valmistustekniikka

Esa Höglund
Sinikka Kurkela
Risto Sonninen
Pekka Pitkämö
Jorma Kiimalainen
Juha Piippo

OSANOTTAJAT

A. Ahlström Osakeyhtiö, Varkaus

Ahlström Machinery, Helsinki

Energia-Ekono Oy, Espoo

Enocell Oy, Uimaharju

Lasse Koivisto
Raimo Paju

Sirpa Nikkanen

Petri Nieminen
Mika Salo

Ismo Orava

OSANOTTAJALUETTELO

SJO-18711V, Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1994, Soodakattilan vesikemia

EVK/MPS	13.11.1994	2
Enso-Gutzeit Oy, Heinola	Heikki Sihto	
Enso-Gutzeit Oy, Imatra	Kosti Homanen Seppo Peltola	
Enso-Gutzeit Oy, Varkaus	Lassi Kankala	
Kaukas Oy, Lappeenranta	Juha-Pekka Juuti Hannu Kytö Ari Seppänen Olavi Virtanen	
Kaukas Oy, Voikkaa	Sakari Ahola Hannu Jarva	
Keskeytysvakuutusosakeyhtiö Otso, Helsinki	Esa Ilves Juhani Ingalsuo Bror-Erik Mattsson Esa Penttilä Pekka Pitkämö Tuomas Timonen Jukka Örmälä	
Kymin Paperiteollisuus Oy, Kuusankoski	Onni Aaltonen Lasse Elojärvi Matti Kangas Juha Kouki	
Kymmene Oy, Helsinki	Henrik Diesen	
Laminating Papers Oy, Kotka	Kauko Laitinen Pekka Ruuskanen	
Oy Metsä-Rauma Ab, Rauma	Reijo Kiuru	
Metsä-Sellu Oy, Äänekoski	Osmo Niemitalo	
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	Helena Makkonen Jyrki Rautkorpi Pekka Heikkinen tai Jukka Suutela	
Sunila Oy, Sunila	Tea Sunden	
Tampella Power Oy, Tampere	Kari Haaga Ari Laakso Marko Rautiainen	

OSANOTTAJALUETTELO

SJO-18711V, Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1994, Soodakattilan vesikemia

EVK/MPS

13.11.1994

3

Teollisuusvakuutus Oy, Helsinki

Kyösti Korventausta
Heikki Laurola
Jorma Luhtasela
Seppo Viljakainen

Veitsiluoto Oy, Kemi

Kari Kerttula
Esa Ruonala

Veitsiluoto Oy, Kemijärvi

Antero Raassina

Veitsiluoto Oy, Oulu

Reijo Hukkanen

Wisaforest Oy Ab, Pietarsaari

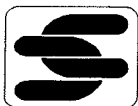
Pertti Nevala
Håkan Sjö
Håkan Stenbacka

Yhtyneet Paperitehtaat Oy,
Joutseno

Tuomo Vesterinen
Jorma Viinikainen

Yhtyneet Paperitehtaat Oy,
Valkeakoski

Erkki Pohja



Pekka Pitkämö
Keskeytysvakuutusosakeyhtiö OTSO

Esitelmä Soodakattilapäivällä 17.11.1994

Vesikemiariskit vakuutusyhtiön näkökulmasta

1. Johdanto

Kattilalaitosten vesikemian hallinta on tullut entistä tärkeämmäksi paineiden ja kattiloiden koon kasvaessa. Vesikemian hallinta raakaveden käsittelystä lisäveden valmistukseen, höyryn puhtauden ja lauhteiden laadun valvontaan on monimutkainen kemiallinen prosessi. Puhtausvaatimuksista voidaan todeta, että mitä korkeampi paine sitä puhtaampaa täytyy kattilaveden ja lisäveden olla.

Vakuutusyhtiön kannalta katsottuna voidaan historiasta todeta, että kattiloiden kokojen ja paineiden kasvaessa 1960-luvulla tulivat veden käsittelyn ongelmat vaurioiden muodossa esille, kohdistuen sekä kattiloihin että myös turbiineihin. Muistamme 1970-luvulta eräät Stal-turbiineja kohdanneet siivistövauriot, jotka johtuivat käytetyn materiaalinjännityskorroosioherkkyydestä alkalisessa ympäristössä. Selviää, yhtenäisiä säännöksiä vesikemian kemian hallintaan ei ollut. 1960-luvun lopulla Otso aloitti laajan, lähes koko Suomen silloisia höyrykattiloita koskevan vesikemiaan liittyvän selvityksen. Vuonna 1968 saatiin myös Ekonon julkaisemat suositukset kattilaveden käsittelylle (DENÅ). Ongelmat vähenivät ja ohjeistosta tuntui olevan selvä, konkreettinen hyöty kattilalaitosten vedenkäsittelyn hallintaan. Tämä näkyi myös vakuutusyhtiöiden tilastoissa.

Tällä hetkellä elämme 1990-lukua ja vesikemia on noista ajoista kehittynyt, vaikkakin eräät lainalaisuudet ja kemikaalitkin ovat säilyneet. Uusia vedenkäsittelykemikaaleja kuitenkin kehitellään ja prosesseja yritetään viedä yksinkertaisempaan suuntaan kemikaalien määrää ja annostelua ajatellen. "Perinteisten" Natriumhydroksidin ja fosfaattien rinnalle vaihtoehtoisiksi on tarjottu mm. polymeeripohjaisia kemikaaleja. Käänteisosmoosi on uusi tulokas Suomessa. Toisaalta ympäristö- ym. terveydelliset seikat ovat johtaneet mm. hapenpoistoon yleisesti käytettävän hydratsiinin käytön väheneeseen. Tilalle on tarjolla kauppanimiltään erilaisia korvikkeita. Lisäksi paineiden kasvaessa kattiloissa, kuten myöhemmin esitelmässä todetaan, on vesikemian laatu tarkistettava verrattuna pienempipaineisiin prosesseihin.

Viime vuosien tilastot ja kokemukset vakuuttajan näkökulmasta ovat kiinnittäneet uudelleen erityisen huomion vesikemian hallintaan kattilalaitoksilla. Näyttää siltä, että tässä muutosten vaiheessa riskejä ei ehkä kaikilta osin ole hallittu ja veden laadusta johtuvia laitevauriota "perinteisten vahinkojen" lisäksi on esiintynyt nimenomaan liittyen muutoksiin vesikemiassa ja muutoksesta aiheutuneisiin seurauksiin.

Toisaalta liikutaan aihepiirissä, joka vaatii onnistuakseen yrityksessä kemiaan perehtynyttä asiantuntijaa. Organisaatioiden pienentyessä teollisuudessa tuntuu siltä, että vesikemian asiantuntemuksen ja koulutuksen ylläpitoon ei ole kaikkialla ehkä satsattu asian tärkeyden vaatimalla tavalla. Tällä voi olla osasy syyntyneisiin ongelmiin.

Suomen Soodakattilayhdistys r.y on myös havainnut "uudet tuulet" ja teemapäivä aiheeseen liittyen on mielestäni osunut kohdalleen paremmin kuin hyvin. Ei liene myöskään sattuma, että viikkoa myöhemmin järjestettävän Sodahuskonferenssin yhteydessä on yksipäiväinen "Matarvattensymposium".

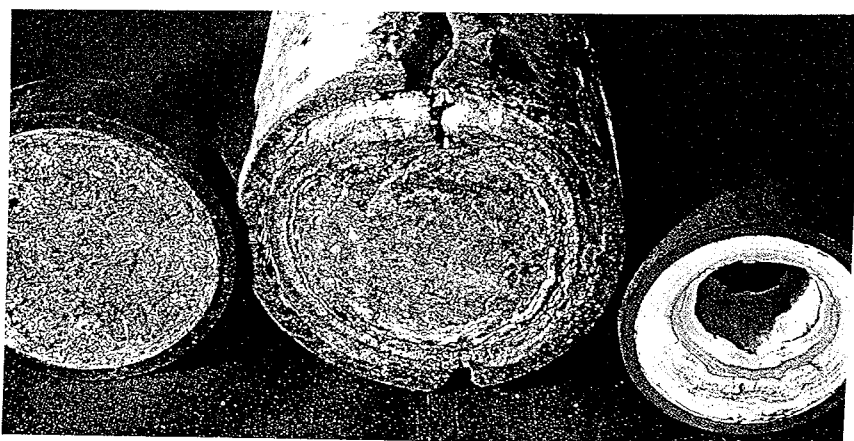
2. Vedenkäsittelyn riskit

Tämä esitelmä toimii alustuksena itse kemian hallintaan liittyviin esitelmiin. Esitelmässä käsitellään tyypillisiä vauriomekanismeja vedenkäsittelyyn liittyen höyrykattilalaitoksilla ja esitetään ennalta ehkäiseviä toimenpiteitä.

2.1 Kerrostumat

Kerrostumat ovat tyypillisin ongelma-alue vesikemiasta puhuttaessa. Kerrostumiahan voi esiintyä kaikkialla kattilassa, missä on vesi tai höyry läsnä. Kerrostuman muodostuminen voi käytön aikana olla erittäin voimakasta.

Kerrostuman aiheuttama olennainen haittatekijä on lämmön siirtymisen heikentyminen putkessa. Kerrostumat estävät putken veden aiheuttamalta jäädytykseltä ja näin lämmön siirto veteen heikentyy ja metallin lämpötila kasvaa. Tällaiset kohdat paljastuvat mm. putken pullistumina. Seuraavassa esimerkki kerrostumista.



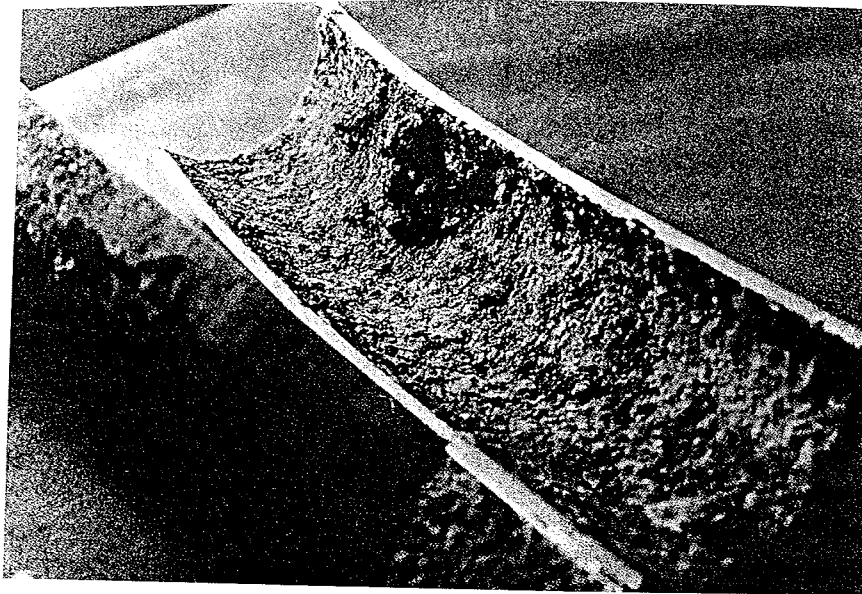
Kuva 1. Esimerkkejä höyrykattilan kerrostuneista putkista

Oikeanpuoleinen putki on esimerkkinä kalsiumkarbonaatista, keskimmaisessä putkessa on kyseessä silikaatteja, fosfaatteja sekä eräitä muita komponentteja. Mielenkiintoista on, että tämän putken vaurio tapahtui kattilan ollessa **valmiustilassa**. Vasemman puoleisessa on kyse alkuainekuparin värjäämästä kerrostumasta, joka on tapahtunut alhaisessa paineessa. Tällöin putki eri repeä, kuten todennäköisesti olisi tapahtunut korkeapaineisessa kattilassa.

Höyrystymisalueen kerrostumat esiintyvät yleisimmin putkissa kuumalla puolella.

Ekonomaiserissa olevat kerrostumat ovat yleensä kulkeutuneet muualta prosessista (mm. epäpuhtaista lauhteista). Kohonneet happipitoisuudet voivat myös aiheuttaa oksidien muodostumista ekoissa ja ne voivat kerrostua ja kulkeutua muualle ekoon. Ekon kerrostumat ovatkin usein rautapitoisia.

Seuraavassa kuvassa erään ekonomaiserin rautaoksidikerrostuma, joka oli peräisin kattilan ulkopuolelta.



Kuva 2. Paksu, hauras rautaoksidikerrostuma ekonomaiserin putkessa

Höyrylieriöissä on usein havaittavissa kerrostumia. Silmämääräinen tarkkailu on mahdollista ja lieriöt ovatkin erinomaisia kohteita tarkkailla veden laatua ja mahdollisten kerrostumien ja epäpuhtauksien esiintymistä kattilassa.

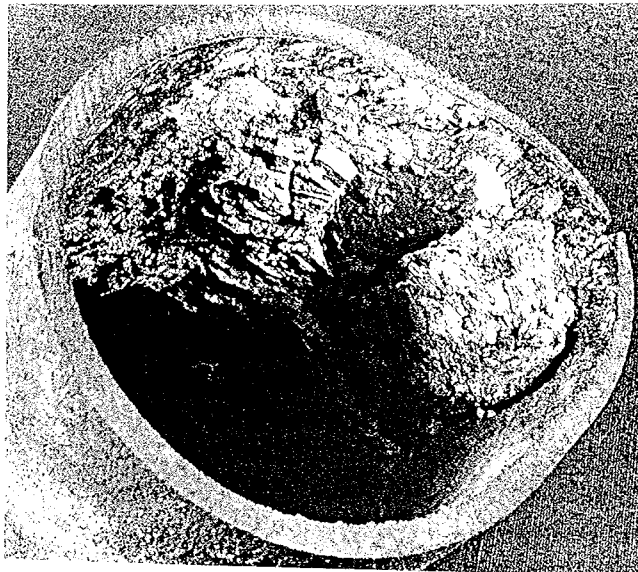
Tulistimissa kerrostumat ovat usein peräisin kattilavedestä, joskus myös peräisin kattilan kohunnasta tai liian korkeasta vedenpinnasta lieriössä. Tällöin kerrostumat esiintyvät tyypillisesti höyryn sisään-tuloalueella tai tulistimen riippuvissa U-käyrissä.

Kerrostumilla tarkoitetaan tässä materiaalia joka kehittyy jossakin ja kulkeutuu toiseen paikkaan. Kerrostumalla ei tarkoiteta korroosiotuotetta, joka kehittyy jossakin, mutta korroosiotuote voi kulkeutua muualle ja keräytyä kerrostumaksi.

Kerrostumat voivat olla peräisin useasta lähteestä : Veden mineraaleista, vedenkäsittelykemikaaleista, korroosiotuotteista kattilassa tai ennen sitä, sekä epäpuhtauksista. Kerrostuman muodostumiseen paikallisesti vaikuttaa mm. lämmön siirtyminen, veden pyörteisyys ja veden koostumus putken seinämällä tai lähellä sitä.

Kerrostumat vaikuttavat heikentävästi kattilaputken lämmönsiirto-ominaisuuksiin ja aiheuttavat näin usein myös putken mekaanisen lujuuden ylittymiseen ylikuumentamisen takia ja halkeamismekanismiin. Jo pienikin määrä kerrostumaa voi aiheuttaa suuren nousun putkeen seinämlämpötilaan Kerrostumien aiheuttama lämmönsiirron heikennys riippuu kattilan putkimateriaalista ja itse kerrostuneesta aineesta (eri aineilla on erilaiset lämmönjohtokyvyt). Esimerkiksi verrattuna magnetiittiin (Fe_3O_4) rautaoksidin Fe_2O_3 lämmönjohtokyky on n. viisi kertaa huonompi. .

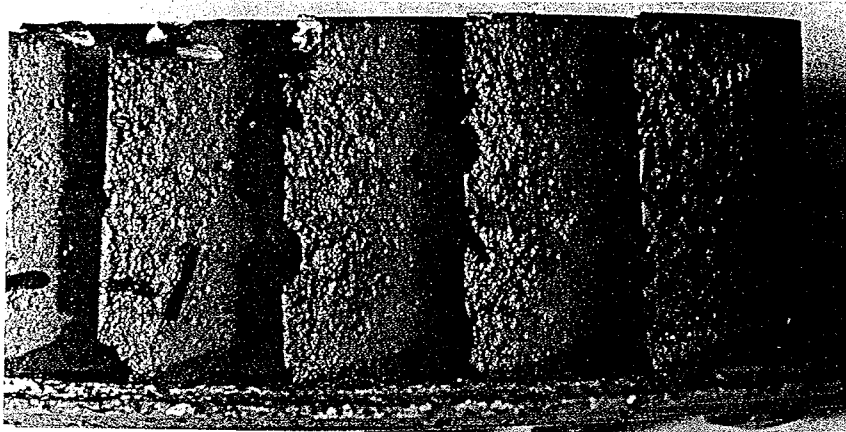
Kuvassa 3 esimerkki Natriumhydroksidin aiheuttamasta putken ylikuumentamisesta eräässä 40 bar kattilassa.



Kuva 3. Esimerkki Natriumhydroksidin kerrostumisesta ja putken ylikuumentamisesta

Paineen kasvaessa kattilassa kerrostuman aiheuttamat haittavaikutukset kasvavat, koska paineen kasvaessa putken ylikuumentaminen on entistä todennäköisempää. Vastaavasti myös veden laatuvaatimukset kasvavat paineen kasvaessa.

Viime kädessä veden käsittelyn ongelmat ovat nähtävissä **turbiinissa**, jossa kerrostumat voivat aiheuttaa tärinää, säröilyä ja materiaalin vaurioitumisia. Seuraavassa kuvassa on erään turbiinin siivistöä, joka on pahasti syöpynyt.



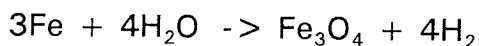
Kuva 4. Korroosio höyryturbiinin siivistössä

Kyseisen vaurion synty on ollut mahdollista, koska turbiiniin on kulkeutunut tulistimien läpi höyryyn liuenneita aineita, ja ne ovat kerrostuneet turbiinin siipien pinnalle. Lisäksi läsnä on ollut klorideja ja fosfaatteja ja hydrolyysi (= aineen hajaantuminen veden vaikutuksesta) aiheutti kyseisen vaurion melko lyhyessä ajassa.

Itse asiassa turbiini on kattilaa kriittisempi komponentti useiden epäpuhtauksien kannalta. Tämä asia ei tunnu aina olevan selvää prosessien käyttäjille. Esimerkiksi kloridien esiintymisen kannalta turbiini on paljon herkempi kuin kattila. On tapauksia, joissa prosessin kattilalle määritellyt suositusarvot eivät olekaan täyttäneet turbiinivalmistajan vaatimuksia, eli turbiini onkin ollut hallitsevana vesikemian tasoa määritettäessä. Turbiinin endoskooppitarkastuksilla yms. sisäpuolisilla tarkastuksilla saadaan siten myös arvokasta tietoa vesikemian tilaa arvioitaessa. Valitettavasti aina silloin tällöin tietooni on tullut tapauksia, joissa turbiinin kerrostumia on vähätelty, syy jäänyt selvittämättä kunnes on oltu vakavamman ongelman edessä.

2.2 Magnetiitti

Rautaoksidaista magnetiitti on hyödyllinen ja olennainen osa kattilaputkien suojausta korroosiota vastaan. Magnetiittihan muodostuu seuraavan reaktion avulla :



Syntyvä metallioksidikerros on suojaava, koska se toimii puskurina metallin ja oksidoituvien ionien välillä, passivoimalla metallin ja estämällä haittaavan korroosion synnyn. Korkeapaine kattiloissa magnetiitti on kaksikerroksinen, joka voidaan tosin havaita vain mikroskooppitarkastelussa. Hyvä magnetiittikerros on sopivan paksuinen (< 100 μm), musta, tiivisrakenteinen ja on tiukasti ja tasaisesti kiinni putken seinä-mässä. Magnetiittikalvon vaurioituminen johtaa vakaviin seurauksiin kattilassa ja myös turbiinissa.

Magnetiittikalvon vaurioituminen voi aiheuttaa kattilassa putken sisäpuolisen korroosiomekanismin. Tällöin kyseessä on yleensä jompikumpi seuraavista :

- 1) Alkalinen korroosio pH:n noustessa rajusti paikallisesti
- 2) Happamien kloridien aiheuttama korroosio

Jälkimmäisen yhteydessä esiintyy usein ns. **vetyhyökkäys**.

2.3 Rautaoksidit ja muut metallit

Rautaoksidit voivat kerrostua pehmeään magnetiitin pinnalle tietyissä olosuhteissa. Kupari kerrostuu joko suorassa kontaktissa raudan kanssa tai pelkistyneenä kuparioksidiksi korroosiossa kehittyneen vedyn vaikutuksesta.

2.4 Suolat

Huonoimmin liukenevat komponentit kerrostuvat ensin kattilan keittopinnoilla. **Kalsiumkarbonaatti** kerrostuu nopeasti, muodostaen hauraan kerrostuman. Sen sijaan kalsiumsulfaatti vaatii kerrostuakseen suuremman konsentraation kuin karbonaatti.

Magnesiumfosfaatti puolestaan muodostaa kovan, lujasti kiinnittyvän kerrostuman. Ne ovat yleensä värittömiä, mutta värjäytyvät rautaoksidien vaikutuksesta punaisiksi, mustiksi tai ruskeiksi.

Liukenemattomia silikaatteja on usein kattilavesissä. Monet silikaateista ovat erittäin kovia ja myös liukenemattomia useimpiin happoihin. Fluorivetyhappo kuitenkin liuottaa silikaatteja. Liiallinen silikaattipitoisuus höyryssä aiheuttaa kovia kerrostumia höyryturbiinin siivistöön ja nämä saattavat irrota vain mekaanisella käsittelyllä. Silikaatit lisäävät siivistön mekaanista rasitusta ja voivat lisätä turbiinin värinöitä.

2.5 Kerrostumien aiheuttamat riskit

Kuten todettua, kerrostumat ovat kaikki ei-toivottuja kattiloissa. Käytännössä tilanne on se, että havaitut ongelmat harvoin johtuvat yksittäisestä komponentista, vaan kerrostumista löytyy monia edellä kuvattuja komponentteja ja ilmiöitä. Mitä vanhempi kerrostuma on, sitä kovempi se yleensä on ja myös kiinnittyy lujemmin putken seinäpintaan. Kerrostumat kielivät puutteista vesikemiassa, polttotekniikassa jne.

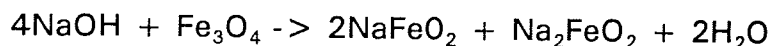
Hitaasti kehittyvät, ylikuumenemisesta johtuvat putkivauriot ovat yleisin kattiloiden vauriomekanismi. Kerrostumat ovat usein osasyynä näihin. Paikallinen ylikuumeneminen aiheuttaa putken pullistuman, joka johtaa aja myötä materiaalin pettämiseen.

Johtopäätös :

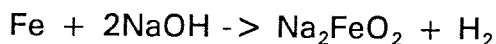
Asianmukainen vedenkäsittely on edellytys kerrostumien estämiseksi ja koko prosessin vesikemian hallinta on avainasemassa. Häiriöt ja muutokset vedenkäsittelyssä tulee minimoida ! Mikäli on havaittavissa tai epäiltävissä häiriöitä, asiaa on ryhdyttävä tutkimaan ennen kuin on liian myöhäistä ja iso vahinko on käsissä !!

2.6. Alkalikorroosio

Alkalikorroosio edellyttää pH:n voimakasta kasvua paikallisesti. Tällöin useimmiten kyseessä on natriumhydroksidin paikallinen väkevöityminen, mikä voi puolestaan johtua esim. kemikaalina käytetyn NaOH:n yliannostuksesta prosessiin. Tällöin natriumhydroksidi hajoittaa magnetiittikalvoa seuraavan reaktion mukaisesti



Kun magnetiitti on hajonnut, natriumhydroksidi voi reagoida suoraan putken raudan kanssa kehittäen vetyä eli



2.7 Vetyhyökkäys

Vetyhyökkäys (vetyhauraus, vetykorroosio) on ehkä pahin höyrykattilaan kohdistuva korroosiomuoto. Ei vähiten siksi, että sen havaitseminen ulkopuolelta tunnetuin tarkastusmenetelmin on erittäin vaikeata, ja vaurioiden selvittäminen edellyttää putkinäytteiden ottamista laajalta alueelta.

Vetyhyökkäys voi syntyä joko alkalisen (vrt. ed. kappale) tai happaman liuoksen korroosion seurauksena. Tyypillisesti vetyhyökkäys kehittyy siten, että ensin putken sisäpinnalle syntyy kerrostuma johtuen vesikemian häiriöistä. Tällöin magnetiittikalvo muuttuu hauraaksi. Kattilaveteen päässeet kloridit (lauhdutinvuodot, lauhteet tehtaalta jne) pystyvät läpäisemään tällaisen kerrostuman ja kloridi muodostaa kerrostuman alle väkevän, happaman liuoksen. Syntyvissä reaktioissa vapautuu vetyä, joka tunkeutuu molekyyleina hiiliteräkseen, korkeammissa lämpötiloissa yhtyen CH_4 -molekyyleiksi. Nämä molekyylit synnyttävät vikakohtiin paineen, joka voi olla jopa 1000 bar !

Vetyhyökkäyksen estämiseksi on

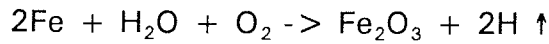
- * estettävä kerrostumien synty
- * minimoitava vapaan natriumhydroksidin määrä kattilavedessä (alkalinen ympäristö)
- * tarkkailtava lauhdutinvuotoja sekä vuotoja lauhteisiin tehdasprosessista
- * hallittava peittausprosessi

2.8 Happikorroosio

Happikorroosio on tavattoman harvinainen koroosiomuoto käytössä olevassa kattilassa, mutta se sijaan valitettavan usein esiintyy **säilönnässä/seisonnassa** olevissa kattiloissa. Happikorroosio voi esiintyä missä tahansa alueella kattilassa, mutta käytännön kokemuksen mukaan todennäköisin esiintymisalue on tulistinputket.

Käytössä olevissa kattiloissa happikorroosio taasen esiintyy tavallisimmin syöttöveden esilämmitimissä.

Happikorroosiolle suotuisat olosuhteet syntyvät, jos putken sisäpinnalla puuttuu paikallisesti magnetiittikerros ja rauta vaikuttaa kattilavedessä olevan hapen kanssa seuraavan reaktion mukaisesti



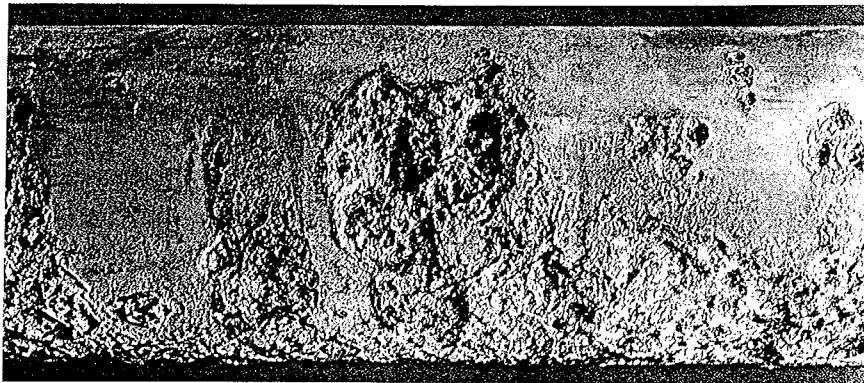
Paitsi että happikorroosio muodostaa putken pintaan pyöreänmuotoisen pistemäisen syöpymän, se aiheuttaa myös toisen tyyppisiä seurausvaikutuksia. Pistemäisyydestä seuraa paikallisia jännitysvaihteluja, joista seuraa puolestaan korroosioväsymissäriä, alkalihaurautta tai muita mahdollisia jännitystilaan liittyviä vauriomekanismeja. Esim. lieriöissä happikorroosio johtaa säröilyyn ja säröjen paikalliseen hiontaan.

Happikorroosion edellytyksenä on

- 1) paljas metallipinta
- 2) Veden aiheuttama kosteus
- 3) liuennutta happea

Parhaiten happikorroosio estetään poistamalla happi kattilavedestä. Korkean happipitoisuuden syynä voi olla kaassunpoistimen vajaatoiminta, hapenpoistokemikaalin liian vähäinen syöttö tai ilmavuodot (lauhdepumpun imupuoli, turbiini, lauhdutin syvelämittin jne).

Kattilan säilönnässä happikorroosion estäminen on koko säilönnän olennaisin tekijä. Säilöntämenetelmiä on useita, mutta perusidea kaikissa on estää korroosio.



Kuva 5. Happikorroosion vaurioittamia kattilaputkia

2.9 Peittaus ja peittauksen riskit

Peittauksella tarkoitetaan kattilaputkistojen sisäpuolista puhdistamista kemiallisesti. Uusille kattiloille tehdään ennen varsinaista peittausta ns. rasvanpoistokäsittely. Suomessa ei ole viime aikoina sattunut vakavia vaurioita peittaukseen liittyen mutta riskit ovat aina olemassa. Peittauksen yhteydessä tapahtuneet vahingot johtuvat yleensä tahattomista poikeamista hyväksi havaituista menetelmistä. Tällöin riskeinä voivat olla inhibiittorin hajoaminen lämmön vaikutuksesta, väärin kemikaalien tai väkevyyden valinta, liian suuret lämpötilat tai epätäydellinen neutralointi. Paras keino välttää vauriot on riittävä peittauksen valvonta, asiantuntevan peittaajan käyttö sekä oikea peittausmenetelmä.

3.0 Laadun tarkkailu

Vesikemian hallinta edellyttää tunnetusti jatkuvaa seuranta. Tätä tehdään mm. laboratoriossa tehtävillä päivittäisillä analyyseilla mm. veden, höyryn ja lauhdeiden sisältämistä epäpuhtauksista. Perinteisesti on-line mittauksilla on toteutettu pH:n ja johtokyvyn seuranta.

Kiertojen sulkeutuessa, laitoskokojen kasvaessa ja vesikemian monimutkaistuessa uusien vaikutteiden seurauksena on yhä tärkeämpää saada jatkuvatoimisesti tietoa vesikemian tilasta. Vastaavasti mittalaitteet ja analysaattorit ovat kehittyneet viime vuosina vastaamaan uusiin haasteisiin.

Silikometri on yleistymässä ja isommissa soodakattilalaitoksissa se onkin jo käytössä. Silikaatti kulkeutuu molekyylirakenteensa takia herkästi höyryn mukaan ja näytteenotavalla silikometrillä voidaan "ennustaa" kattilavedestä silikaattien määrä höyryssä. Tällä ehkäistään parhaiten kovien kerrostumien muodostuminen (ks. kohta 2.4). Vaihtoehtona on tietysti tihennetty silikaattien näytteenotto ja analysointi laboratoriossa.

Kuten aikaisemmin on todettu, vapaan natriumhydroksidin määrä vesissä tulee minimoida. Natrium aiheuttaa kerostumia mm. turbiiniin, jossa seurauksena on mm. alkalihaurautta. On-line natriumanalysaattori on yleistymässä natriumin tarkkailuun. Kyseessä on näytteenottava analysaattori ja sen käytöstä mm. natriumvuotojen tarkkailuun prosessissa on hyviä kokemuksia.

Lopuksi : koko vesikemian hallinta tarkkailuineen, mittauksineen ja näytteineen perustuu siihen, että mukana olevat henkilöt **ymmärtävät** mitä tarkkaillaan ja miksi. Tämän vuoksi katson, että vesikemian koulutus ja valistus on yhtä tärkeätä henkilöstölle kuin mikä muu tahansa koulutus. Toivon seminaarin osallistujien ottavan tämän huomioon !

JÄLKIANNOSTUS JA ULOSPUHALUS

Sisällys

1. Johdanto	2
2. Jäännöshapen poisto	2
3. Kerrostumia ehkäisevät kemikaalit	3
4. Alkalointi	4
5. Kalvoa muodostavat amiinit	5
6. Jälkiannostuslaitteet	5
7. Ulospuhallus	5

Liitteet:

1. Kemikaaliannostuksen periaatekaavio
2. Eri kemikalointitapojen vertailua (Matala- ja korkeapainekattilat)
3. Eri kemikaalien ominaisuuksia (am. Power-lehden mukaisesti)
4. Neutraloivien amiinien ominaisuuksia
5. Katsaus markkinoilla oleviin/ käytettäviin voimalaitosten jälkiannostus-kemikaaleihin

JÄLKIANNOSTUS JA ULOSPUHALUS

1. Johdanto

Normaalisti pelkällä lisäveden ja lauhteen puhdistuksella ja kaasunpoistolla ei veden laadun suhteen päästä haluttuun tulokseen, vaan veteen joudutaan lisäämään erilaisia kemikaaleja halutun ominaisuuden tai vaikutuksen saamiseksi.

Jälkiannostelulla pyritään korjaamaan ja täydentämään vedenkäsittelylaitokselta saatavan veden ominaisuuksia syöttövedelle asetettavia laatuvaatimuksia vastaaviksi.

Kattilaveden ohjearvoja ylläpidetään jatkuvalla ulospuhalluksella.

2. Jäännöshapen poisto

Useimmissa korroosiotapahtumissa hapen läsnäolo on edellytys korroosioprosessin etenemiselle. Tämä koskee teräksen, ammoniakkin ja kuparipronssien sekä kloridien alkuunpanevaa austeniittisten terästen korroosioprosesseja. Tästä syystä pyritään pitämään vesi/ höyryjärjestelmän happipitoisuus mahdollisimman matalana.

Optimaalisissa olosuhteissa päästään mekaanisin kaasunpoistokeinoin n. 0,010 mg/kg jäännöshappipitoisuuteen. Mikä tahansa kaasunpoistohäiriö saattaa nostaa jäännöshappipitoisuuden huomattavasti korkeammalle tasolle.

Jäännöshapen poistossa käytetään yleisesti hydratsiinia tai natriumsulfiittia. Niitä käytetään aktivoituna muodossa reaktion nopeuttamiseksi. Natriumsulfiitti, jota käytetään ainoastaan matalapainelaitoksissa, muodostaa hapen kanssa sulfaattia siten lisäten kattilaveden suolapitoisuutta. Lisäksi se korkeammissa paineissa hajoaa muodostaen rikkidioksidia ja rikkivetyä. Sulfiittia käytettäessä suositeltava maksimipaine on 40 bar.

Hydratsiini sitoo happea muodostaen vettä ja typpikaasua. Kattilassa se hajoaa (alk. 270 - 300 °C) ja muodostaa ammoniakkia ja typpeä. Jos hydratsiinia halutaan höyryyn, tulee sitä annostella myös matalapainehöyryyn.

Tavallisesti annostellaan hydratsiinia kaasunpoiston jälkeen syöttövedeen, jotta syöttövesisäiliössä olevan veden pH nousisi. Syöttövedessä ylimää-

rän tulisi olla 0,1 - 0,2 mg/kg N_2H_4 .

3. Kerrostumia ehkäisevät kemikaalit

Tavallisesti keskipainelaitoksissa laitoksissa (varsinkin jos suolanpoistoa ei ole) käytetään fosfaattia tai natriumpolyakrylaattia. Vesi sisältää pehmennyksen jälkeen jäännöskovuutta. Kattilassa kovuussuolat väkevöityvät ja vaikealiukoiset kalsiumsuolat saostuvat. Fosfaatit muodostavat kovuuden kanssa yhdisteitä (kalsiumhydroksiapatiittia), jotka eivät muodosta kerrostumia, vaan poistuvat lietteenä ulospuhalluksen avulla.

Fosfaatin annostelu tapahtuu syöttövesipumppujen painepuolelle tulistetun höyryn jäähdytysveden ulosoton jälkeen. Annostelemalla syöttöveden kovuuden kanssa reagoivia kemikaaleja, kuten fosfaattia, ylläpidetään kattilavedessä puskurikapasiteettia kovuusvuotojen varalta.

Kattilan käytön varmentaminen pitämällä korkeakuormitteiset kiehutuspaketit puhtaina ja toisaalta turbiinin pitäminen puhtaana suolakorroosion oireita ovat kaksi vaatimusta, jotka fosfaattiannostusta käytettäessä sopivat huonosti yhteen.

Fosfaatin taipumus "hide-out"-ilmiöön vaikuttaa epäedullisesti höyryn puhtauteen, sillä kattilavesipisaroiden mukana siirtyy myös fosfaattia höyryyn.

Tavanomaisen fosfaattiannostuksen haittojen pienentämiseksi on varsinkin USA:ssa siirrytty PO_4 -pitoisuuden ja pH-arvon yhdistettyyn valvontaan tavoitteena estää vapaan lipeän esiintyminen kattilavedessä.

Usein pH-arvon noustessa on jouduttu annostelemaan dinatriumfosfaattia (Na_2HPO_4) tai jopa mononatriumfosfaattia (NaH_2PO_4).

Fosfaatin kanssa annostellaan erityisesti Ruotsissa paljon natriumpolyakrylaattia. Polyakrylaatti toimii dispersioaineena ja partikkeleiden yhteenkasvamisen esteenä. Tällöin epäpuhtaudet ja fosfaattisaostumat pysyvät hienona lietteenä, joka pohjapuhalluksessa poistuu. Ennen polyakrylaatin annostuksen aloittamista voi olla syytä peitata kattila. Polyakrylaattia käytetään paineluokkaan n. 70 bar asti.

Fosfaatin tilalle voidaan annostella kompleksinmuodostajia. Näitä ovat esim. EDTA ja NTA. Fosfaatteihin verrattuna kelaattien etu on siinä, että kovuudenmuodostajien kanssa syntyvä reaktiotuote (kompleksi) on vesiliukoinen ja kattila pysyy siten puhtaampana.

Kelaattisyötöllä on kuitenkin todettu olevan eroosio-korroosiota edistäviä vaikutuksia kattilaputkistoissa. Kelaattisyötön varjopuolena on sen konsentraatiovalvonnan hankaluus, jolloin ylisyyttö saattaa johtaa magnetiittikalvon liukenemiseen. Vähäistenkin happimäärien on todettu eräissä

tapauksissa lisäävän kelaattien käytön aiheuttamaa korroosiota. Tästä syystä kelaatteja käytetään vähän ja niitä on korvattu polyakrylaatilla.

4. Alkalointi (neutraloivat yhdisteet)

Vesi-höyry systeemin alkaloimiseksi voidaan syöttää mm. seuraavia orgaanisia kemikaaleja:

Ammoniakki
Aminometylpropanoli (AMP)
Etanolamiini
Butanolamiini
Sykloheksyyliamiini
Morfoliini

Edellämainitut ovat haihtuvia alkalisia amiiniyhdisteitä (sisältävät NH_2 -ryhmiä), jotka liukenevat lauhteeseen. Annostelu tapahtuu syöttö-veisäiliöön tai syöttövesipumppujen imupuolelle.

Orgaanisilla amiineilla on huomattavasti parempi jakaantumiskerroin kuin ammoniakilla. Jakaantumiskertoimella tarkoitetaan aineen höyryfaasin konsentraatiota jaettuna vesifaasin konsentraatiolla. Ammoniakilla se on n. 10 kun taas morfoliinilla n. 1.

Morfoliinia voidaan käyttää n. 400 °C:seen asti. Mikäli lauhteenkäsittely sisältää K-vaihtimen tulee varoa morfoliinin käyttöä irreversiibelin saastumisvaaran johdosta.

Ammoniakki on halvin, mutta sillä on monta haittaa kuten

- voimakas epämiellyttävä haju
- korrodoi kuparia ja messinkiä
- epäedullinen jakaantumiskerroin

Sykloheksyyliamiinia ja morfoliinia on käytetty pitkän aikaa. Sykloheksyyliamiini on vahva alkali, mutta sillä on melko epäedullinen jakaantumiskerroin, n. 4. Morfoliinilla on hyvä jakaantumiskerroin, mutta se on heikko alkali. Em. aineiden seoksella saadaan tulosta parannettua. AMP ja butanolamiini ovat alifaattisia amiineja ja ne ovat sekä ympäristö- että työhygienian puolesta parempia, niillä on hyvä jakaantumiskerroin, heikko haju ja ne ovat vahvoja alkaleja.

Neutraloivat amiinit eivät yleensä aiheuta ongelmia kuparikorroosion suhteen.

Monikomponenttituotteita on markkinoilla useita. Niissä käytetään edellä mainittujen kemikaalien lisäksi mm. tanniineja ja polyamiineja. Eräänä ongelmana näitä tuotteita käytettäessä on annostelun säätäminen eri komponenttien osalta. Onkin parempi annostella kukin kemikaali erik-

seen, jolloin valvonta on yksinkertaisempaa ja pystytään paremmin pitämään halutut tasot vesi-höyry-piirissä.

Neutraloivat amiinit eivät suojaa hapen aiheuttamalta korroosiolta.

5. Kalvoja muodostavat amiinit

Kalvoja muodostavat amiinit tarjoavat tehokkaan menetelmän etenkin lauhdejärjestelmien korroosiosuojaksi. Tarkoituksena on estää metallipinnan ja syövyttävän lauhteen välistä kontaktia muodostamalla kiinnitarttuva vettä hylkäävä kalvo. Muodostunut kalvo on yleensä hyvin ohut, n. 10 Å, eikä huononna lämmönjohtavuutta. Tähän tarkoitukseen sopivat amiinit omaavat pitkän hiiliketjun ja korkean molekyylipainon. Tästä syystä ne ovat heikosti haihtuvia, eikä niillä ole hiilidioksidia neutraloivaa vaikutusta. Näitä ovat mm.:

- oktadekyyliamiini
- heksadekyyliamiini
- dioktadekyyliamiini
- dodekyyliamiini

Edellä mainitut amiinit kuuluvat kaikki monoamiinien ryhmään, joiden molekyyli sisältää yhden amiiniryhmän.

Polyamiinit puolestaan sisältävät useita amiiniryhmiä, josta syystä ne tarttuvat lujemmin metallipintaan kuin monoamiinit. Polyamiinien väitettään kestävän 500 °C lämpötilan ja 100 bar:n paineen. Kuten monoamiineilla, suojaava kalvo muodostuu lähinnä vesifaasissa tai lauhtumisen yhteydessä, ei siis puhtaassa höyryfaasissa.

Amiinien syötön kanssa täytyy olla varovainen, koska ne voivat varsinkin vanhoissa lauhdejärjestelmissä irroittaa rautaoksidikerrostumia pyrkiesään alla olevaan puhtaaseen metallipintaan. Tällä tavoin irronneet oksidit saattavat aiheuttaa pahoja tukkeutumia lauhdejärjestelmässä. Mikäli halutaan käyttää tällaisia amiineja vanhoissa lauhdejärjestelmissä olisi yleensä ensin neuvoteltava asiasta alan asiantuntijoiden kanssa.

Markkinoilla esiintyy eri kauppanimillä kalvoa muodostavien polyamiinien ja haihtuvien neutraloivien amiinien seoksia.

6. Jälkiannostuslaitteet

Jälkiannostusjärjestelmään sisältyvät tavallisesti annostelusäiliöt, annostelupumput sekä tarvittavat putkistot ja venttiilit, liite 1.

7. Ulospuhallus

Veden höyrystyessä jää suurin osa syöttöveden sisältämistä suoloista kattilaveteen. Kattilaveteen pyrkii näin ollen rikastumaan haitallisia aine-

ta, joiden maksimipitoisuudet pyritään rajoittamaan kullekin kattilalle asetettujen ohjearvojen mukaisesti. Kattilaveden ulospuhalluksen avulla voidaan estää näiden suolojen liiallinen väkevoityminen kattilaveteen.

Ulospuhalluksen tehtävä on myös poistaa lietettä ja kiinteätä ainetta kattilavedestä. Ulospuhallus voi olla sekä jatkuvaa, lieriöstä tapahtuvaa, että ajoittaista pohjapuhallusta.

Jatkuvan ulospuhalluksen suuruuden määrää se analyysiarvo, joka ensiksi saavuttaa ohjearvonsa. Useimmiten kysymykseen tulee johtokyky, $HK_{8,2}$ -arvo, silikaattipitoisuus ja permanganaatinkulutus.

Mikäli jokin edellämainituista saavuttaa maksimiarvonsa toisia huomattavasti aikaisemmin, voidaan harkita myös veden puhdistamista tämän epäpuhtauden suhteen, jos se on taloudellisesti ja teknillisesti mahdollista.

Ulospuhallusmäärä %:na syöttövesimäärästä voidaan laskea seuraavasta kaavasta:

$$U = \frac{K_s}{K_k} \cdot 100 \%$$

U = ulospuhallusmäärä % syöttövesimäärästä

K_s = aineen pitoisuus syöttövedessä

K_k = aineen pitoisuus kattilavedessä

Ulospuhallusmäärä voidaan arvioida parhaiten analysoimalla natriumkloridi ja silikaatti syöttövedessä ja kattilavedessä. Johtokyvyn arvoja voi käyttää, mikäli johtokyky on mitattu neutraloidusta näytteestä.

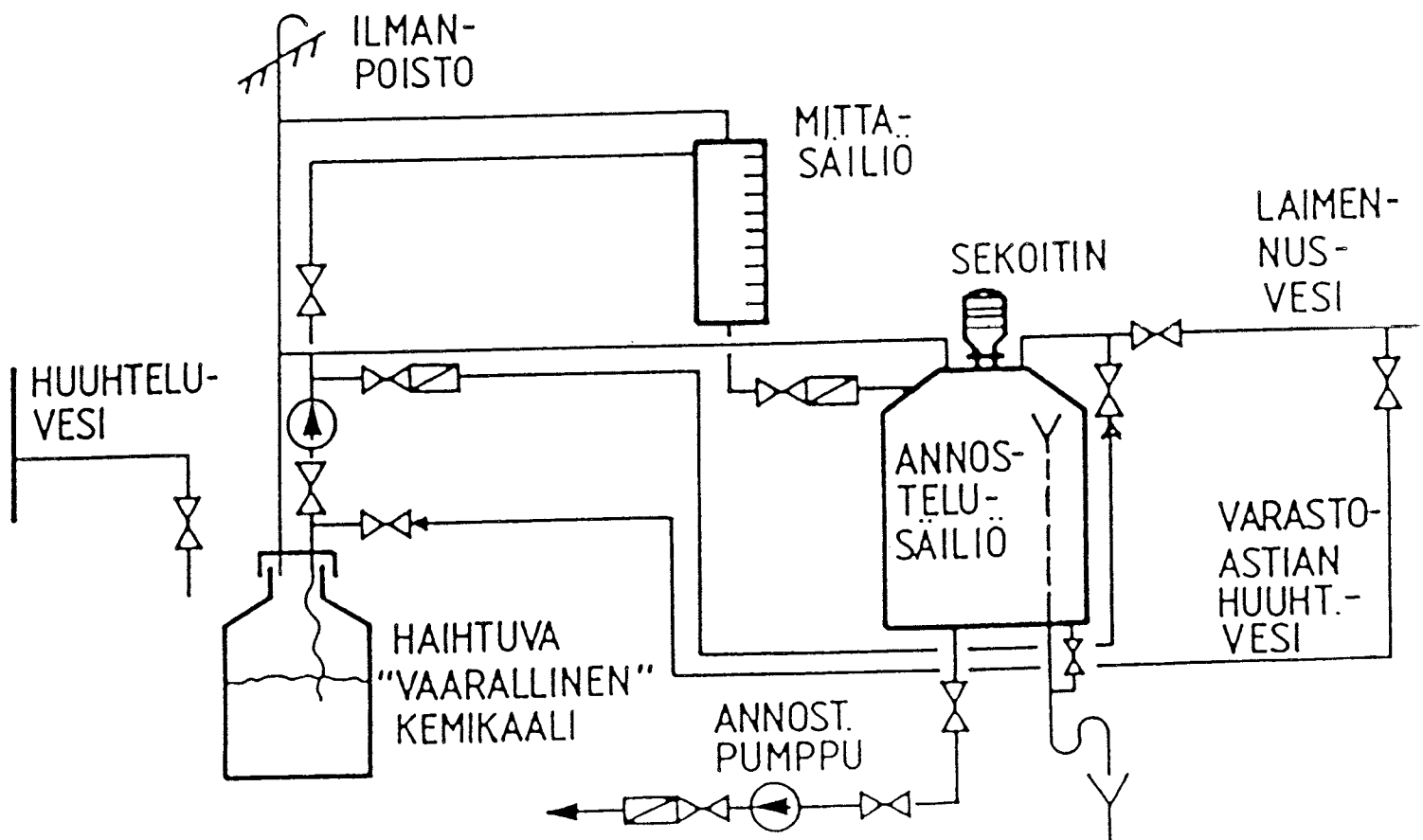
Jos syöttövesi on vähäsuolaista, antaa edellä mainittu kaava epätarkan tuloksen, koska aineiden pitoisuudet ovat pieniä.

Jatkuvan ulospuhalluksen energia otetaan usein talteen lämmönvaihtimen avulla ja siirretään lisäveteen. Jos paine on korkea ja määrä suuri, voidaan vesi ensin paisuttaa ja höyry johtaa esim. syöttövesisäiliöön. Jos kattilaveden laatu on hyvä ja suolapitoisuus pieni voidaan vesi palauttaa varastosäiliöön ennen suolanpoistoa, jos sellainen on olemassa.

Ajoittaista puhallusta käytetään poistamaan lietettä kattilan niistä osista, jonne sitä voi kertyä, esim. jakokammioista.

Kirjallisuutta:

1. ETY:n Voimalaitoksen vedenkäsittelyn perusteet- kurssi
2. Power, June 1993



Haihtuvan kemikaalin anostelun periaatekaavio

MATALAPAIN EKATTILAT

*Edut**Haitat*

Karbonaatti a) Karbonaattisaostuma voidaan poistaa järjestelmästä (oikeissa olosuhteissa) b) Ei reagoi orgaanisten yhdisteiden kanssa aiheuttaen kiinnittyviä kerrostumia	a) Vaatii polymeerin saostuman jälkihoitoon b) Vaatii huolellisen valvonnan c) Menetelmä rajoittunut matalapainekattiloihin
Kelaatti a) Saavutetaan optimiolosuhteet lämmönsiirron suhteen, mikäli syöttövesi on korkealaatuista b) Poistaa vähitellen olemassa olevaa lietettä ja kerrostumia c) Edellä olevasta syystä estää kerrostuvien aineiden kiinnittymisen metallipinnoille	a) Vapaiden kelaattien ja orgaanisen aineksen määrityksen/ kontrollin vaikeus voi johtaa yliannostukseen ja siitä seuraavaan korroosiotason nousuun b) Ei reagoi raudan ja kuparin kanssa normaaleissa kattilaveden pH-olosuhteissa c) Hapen läsnäolo kattilavedessä johtaa huomattavaan korroosioon d) Vaatii täydellisen kovuuden poiston syöttövedestä
Orgaaninen kemikalointi a) Kattilaveden kovuus muunnetaan poistettavaan muotoon ja poistetaan ulospuhalluksen avulla b) Menetelmällä pystytään käsittelemään melko suuria kiintoainepitoisuuksia c) Kattilan lämmönsiirrolle saavutetaan optimiolosuhteet, mikäli syöttöveden laatu on hyvä d) Kattilaveden lietteen käsittely ehkäisee kerrostumien muodostumisen	a) Kerrostumien poistuminen kemikaloinnin käyttöönottovaiheessa saattaa olla hallitsematonta, liian nopeaa b) Kuparin (korroosiotuotteen) poistaminen saattaa aiheuttaa ongelmia normaaleissa kattilaveden pH-olosuhteissa c) Vaatii täydellisen kovuuden poiston syöttövedestä
Perinteinen fosfaattiannostus a) Kattilaveden sisältämä kovuus voidaan ulospuhaltaa b) Menetelmällä pystytään käsittelemään suhteellisen suuria kiintoainepitoisuuksia	a) Öljy tai orgaaninen saostuma muodostavat vaikean kerrostuman b) Saattaa johtaa emäksiseen haurastumiseen
Koordinoitu fosfaatin syöttö a) Emäksinen korroosio voidaan välttää b) Saavutetaan alhainen kiintoainepitoisuus ja hyvä höyrylaatu	a) Mikäli korroosiotuotteita on läsnä raudan ja fosfaatin välisestä reaktiosta saattaa aiheutua ns. fosfaatin piiloutumista (hide-out-ilmiö)

KORKEAPAINEKATTILAT

*Edut**Haitat*

Koordinoitu fosfaatin syöttö ($\text{Na}/\text{PO}_4 = 2,6-2,8$) a) Lipeä haurastuminen voidaan välttää b) Saavutetaan alhainen suolapitoisuus ja korkealaatuista höyryä	a) Mikäli korroosiotuotteiden jäämiä on läsnä, raudan ja fosfaatin kemialliset reaktiot saattavat aiheuttaa fosfaatin piiloutumisen (hide-out ilmiön) b) Saavutetaan vähäinen puskurikapasiteetti lauhdevuotoja tai suolanpoistolaitoksesta tulevia epäpuhtauksia vastaan
Fosfaatti tasapainossa a) Fosfaatin piiloutumisilmiö voidaan välttää b) Kattilan kemiallisen puhdistuksen (=peittauksen) tarve vähenee	a) Ei saavuteta puskurikapasiteettia kovuusvuotoja vastaan
Haihtuvien kemikaalien syöttö a) Saadaan korkealaatuista höyryä	a) Vaatii lauhteenkäsittelyn joko vety (H^+)-tai ammonium (NH_4^+)-muodossa b) Ei anna puskurointisuojausta lauhteenkäsittelylaitoksen vuotoihin
Happikäsittely a) Pidentää kattilan kemiallisen puhdistuksen väliä ja saattaa poistaa puhdistustarpeen kokonaan b) Pienillä ammoniakkipitoisuuksilla pidennetään lauhteenkäsittelyn ajojaksoja	a) Vaatii ultrapuhdasta syöttöveden b) Lauhteenkäsittelylaitteet oltava vety (H^+)-muodossa c) Ei anna puskurointisuojausta lauhteenkäsittelylaitoksen vuotoihin d) Kattilalaitoksen käynnistysten tai kemikaalisytön häiriötilanteissa saatetaan joutua käyttämään haihtuvien kemikaalien syöttöä (AVT)

Kemikaali	Käyttötarkoitus	Kommentit
Natriumhydroksidi (lipeä)	Nostaa alkaliteettia ja pH:ta, saostaa magnesiumia	Ei sisällä karbonaattia, ehkäisee CO ₂ -muodostumisen höyryssä, pH:n säätö parantaa kalsiumsaostumista
Natriumkarbonaatti	Nostaa alkaliteettia ja pH:ta, saostaa kalsiumin karbonaattimuodossa	Halpa, helpompi käsitellä kuin lipeä, osa karbonaatista hajoaa CO ₂ :ksi joka siirtyy höyryyn
Natriumfosfaatti	Saostaa kalsiumin hydroksiapatiitiksi	Reaktio vaatii riittävän korkean alkaliteetin ja pH:n
Natriumaluminaatti	Saostaa kalsiumin ja magnesiumin	Muodostuu saostumalietettä
Kelaatit (EDTA, NTA)	Estää kerrostumia muodostaen lämpökestäviä liuenneita komplekseja	Ehkäisee kerrostumia metallipinnoille, saattavat hajota korkeissa paineissa, käytettävä happivapaata vettä
Tanniinit, tärkkelykset (hiilihydraatit), ligniini johdannaiset, hiilimetyyli selluloosa (CMC)	Syöttövesi linjan kerrostumien ehkäisy, kiteet muodostavat lietettä, joka ei kiinnity helposti metallipinnoille	Orgaanisia dispergointiaineita, käytetään usein natriumkarbonaatin ja fosfaatin kanssa. Ehkäisee lipeäaurastumista
Polymeerit/ kopolymeerit	Dispergoi lietettä, ehkäisee korroosiotuotteiden kerrostumista	Saostuvien aineiden kiderakenteen vääristymällä ehkäistään niiden kiinnittyminen metallipinnoille. Voidaan käyttää fosfaatti-, karbonaatti- tai kelaattikemikalointien yhteydessä

Kemikaali**Käyttötarkoitus****Kommentit**

Natriumsulfiitti	Ehkäisee happikorroosiota	Reagoi jäännöshapen kanssa muodostaen natriumsulfaattia. Saattaa hajota korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Katalysoidussa muodossa tehokkaampi
Hydratsiini/ hydratsiini johdannaiset	Ehkäisee happikorroosiota	Reagoi jäännöshapen kanssa muodostaen tyypeä ja vettä; saatavana katalysoidussa muodossa, hydratsiini mahdollisesti karsinogeeninen
Ammoniakki	Säätää syöttöveden pH:ta	Haihtuvien alkalien ajotavassa (AVT) ja alhaisessa fosfaattipitoisuudessa nostaa kattilaveden pH-arvoa
Kalvoa muodostavat amiinit (oktadekyyliamiini jne)	Ehkäisee paluulinjojen korroosiota muodostamalla kalvon metallipinnoille	Suojaa happi- ja hiilidioksidikorroosiota vastaan. Pieni, jatkuva annostus säilyttää kalvon
Neutraloivat amiinit (sykloheksyyliamiinit morpholiini jne)	Ehkäisee paluulinjojen korroosiota säätämällä lauhdelinjojen pH:ta	Antaa suojan neutralisoimalla hiilihapon joka on muodostunut hiilidioksidista
Vaahdonestoaineet (polyglykolit, silikonit, polyamidit)	Vähentävät pyrkimystä vaahdonmuodostukseen kattiloissa, joissa on korkea kiintoainepitoisuus	Käytetään tavallisesti yhdessä muiden kerrostumia ehkäisevien ja dispergoivien kemikaalien kanssa
Natriumnitraatti	Ehkäisee lipeähaurastumista	Käytetty vesissä, joilla saattaa olla haurastavia ominaisuuksia

Jälkiannostuskemikaalit

Neutraloivien amiinien ominaisuuksia

Amiini	Emäksis.- vakio *)	Molekyyli- paino	Jakaantumiskerroin paineluokan mukaan					Terminen stabiilisuus
			0 bar	7 bar	35 bar	63 bar	84 bar	
Aminometyylipropa- noli (AMP)	63	87	0,1	1,5	0,8	0,5	0,3	melko hyvä
Ammoniakki	16	17	10	7,5	4,9	4,4	3,1	erin- omainen
Sykloheksyyliamiini (CHA)	457	99	4,0	7,5	6,8	6,2	4,6	hyvä
Dietyyliamino- etanoli (DEAE)	63	117	1,7	3,4	3,8	3,3	2,5	melko hyvä
Dimetyyliamino- etanoli (DMAE)	18,2	89	1,0	2,4	1,9	1,6	1,3	hyvä
Dimetyyli-isopropa- noliamiini (DMIPA)	40	103	1,7	3,8	3,5	3,3	3,0	melko hyvä
Metoksyylipropy- leeniamiini (MOPA)	125	89	1,0	2,2	1,9	1,6	1,3	hyvä
Morfoliini	2,1	107	0,3	1,1	1,1	1,1	1,1	hyvä

*) = yksiköt 10^{-6}

KATSAUS MARKKINOILLA OLEVIIN/ KÄYTETTÄVIIN VOIMALAITOSTEN JÄLKIANNOSTUSKEMIKAALEIHIN

<i>Kemikaali</i>	<i>Myyjä</i>	<i>Käyttötarkoitus</i>
Hydratsiini, N_2H_4 (ns. peruskemikaali, Levoxin, Liozan)	Suomen Bayer Oy, Oy Mercantile Ab	jäänöshapen sidonta, ns. haihtuva kemikaali
Hydratsiinin kovalenttinen addukti (Elimin-Ox)	Suomen Nalco Oy, Prosessi-Insinöörit Oy	jäänöshapen sidonta, haihtuva kemikaali
Erytorpiinihappo (Sur-Gard, Prosess-sarja, Enerix, Mitco)	Suomen Nalco Oy, Prosessi-Insinöörit Oy, Chemextra Oy, Drew Mitco Oy	jäänöshapen sidonta, elintarviketeollisuus (FDA-hyväksyntä)
Sulfiitit, Na_2SO_3 (ns. peruskemikaali, Rasant, Mitco)	Mercantile, Algol, Drew Mitco Oy, Alipa Oy...	jäänöshapen sidonta (< 40 bar), haihtumaton kemikaali
DEHA, Dietyylihydroksyyliamiini (Boilex 500-sarja)	Chemextra Oy	jäänöshapen sidonta, haihtuva kemikaali
MEKOR, Metyylietyliketoksiimi (Boilex 500-sarja, Mekor 70)	Chemextra Oy, Drew Mitco Oy	jäänöshapen sidonta, haihtuva kemikaali
Tanniinipreparaatit (Prosess-sarja)	Prosessi-Insinöörit Oy	jäänöshapen sidonta
Amiinijohdannaiset (Azamina RD-sarja)	Oy Enerkem Ab	jäänöshapen sidonta, alkalointi
Ammoniakki, NH_3 (ns. peruskemikaali)	Kemira, Oy Algol Ab, Bang & Co...	alkalointi (haihtuva)
Morfoliini	Telko Oy...	alkalointi (haihtuva)
Lipeä, NaOH (ns. peruskemikaali, Hydro-X, Prosess X)	Kemira, Oy Algol Ab, Oy Mercantile Ab, Hyxo Oy, Prosessi-Insinöörit Oy...	alkalointi (haihtumaton)
Fosfaatit (ns. peruskemikaali, mono-, di- ja trinatriumfosfaatti)	Telko Oy, Oy Algol Ab, Bang & Co...	alkalointi, jäänöskovuuden sidonta
Amiiniseokset (Ivamin, Ivamol, Mitco-sarja)	Oy Chemec Ab, Drew Mitco Oy	alkalointi (neutraloivat amiinit), kalvoa muodostavat amiinit
Hydrokinoni (Cor-Trol, Magni-Form, Powerline)		jäänöshapen sidontaan, hydratsiinin katalysaattori
Kelaatit (NTA, EDTA)	Oy Algol Ab, Bang & Co...	kerrostumien ehkäisy
Polymeerit (polyakrylaatit, akryyliamidit, maleaatit...)	Monikomponenttikemikaalit, osana edellä mainittuja	kerrostumien ehkäisy (dispergointi)
Orgaaniset fosfonaatit (AMP, HEDP...)	Monikomponenttikemikaalit, osana edellä mainittuja	kerrostumien ehkäisy (jäänöskovuus)



KÄÄNTEISOSMOOSIN KÄYTTÖ VEDEN VALMISTUKSESSA

1 YLEISTÄ

Käänteisosmoosi on saavuttanut vakiintuneen aseman vedenkäsittelytekniikassa. Sen suurin käyttöalue on juomaveden valmistus merivedestä ja murtovedestä. Sitä on käytetty lähes 20 vuotta meriveden suolanpoistossa mm. Lähi-Idässä ja Välimeren alueella. Vuoden 1989 aikana koko maailmassa käänteisosmoosilla valmistettiin juomavettä merivedestä n. 13500000 m³/d. Kyseinen vesimäärä on n. 270 kertaa suurempi kuin Turun kokoisen kaupungin päivittäinen veden kulutus /1/.

Juomavesituotannon lisäksi käänteisosmoosia on käytetty menestyksellisesti mm. erikoispuhtaan veden valmistuksessa elektroniikkateollisuuden ja lääke-teollisuuden tarpeisiin, elintarvike- ja panimoteollisuudessa sekä teollisuuden prosessivesien valmistuksessa.

Aivan viime vuosiin saakka käänteisosmoosin käyttö voimalaitoslisäveden valmistuksessa on ollut varsin vähäistä. Sitä on pidetty vuosikausia ns. "ikuisena tulevaisuuden tekniikkana". Aikaisemmin käytetyt puolisynteettiset käänteisosmoosikalvot eivät olleet riittävän kestäviä. Tämän takia kalvomoduuleja jouduttiin vaihtamaan kohtuuttoman usein ja laitteistojen käyttökustannukset eivät olleet kilpailukykyisiä tavanomaiseen ioninvaihtotekniikkaan verrattuna.

1980-luvulla markkinoille tuli uusia täysin synteettisiä kalvomateriaaleja, jotka ovat sekä kemiallisesti että mekaanisesti riittävän kestäviä voimalaitossovellutuksiin. Niiden hinta-/laatusuhde on aikaisempiin kalvotyyppeihin verrattuna selvästi parempi ja tämän takia käänteisosmoosista on tullut kilpailukykyinen voimalaitoslisäveden valmistusmenetelmä.

2 TOIMINTAPERIAATE SEKÄ PERUSKÄSITTEITÄ

2.1 Toimintaperiaate

Käänteisosmoosi perustuu koulubiologiasta tuttuun osmoosi-ilmiöön: Kun puhdas vesi ja suolapitoinen vesi erotetaan toisistaan puoliläpäisevällä kalvolla (kalvo läpäisee vettä, mutta ei läpäise vesiliukoisia suoloja), eri nesteiden välinen pitoisuusero pyrkii luonnon tasapainoperiaatteen mukaisesti tasoittumaan (kuva 1). Tällöin vesimolekyylit siirtyvät puhtaan veden puolelta kalvon läpi suolaisen

Postiosoite
☐ 01019 IVO
☐ 00019 IVO

Katuosoite
☐ Rajatorpantie 8 VANTAA
☐ Malminkatu 16 HELSINKI
☐ Annankatu 34 HELSINKI

Puhelin
(90) 856 11
Telefax
(90) 566 6235

Telex
124608 voima fi

veden puolelle ja laimentavat sitä. Ajavana voimana on osmoottinen paine. Puhtaan veden siirtyminen kalvon läpi suolaisen veden puolelle jatkuu niin kauan kunnes syntyy tasapainotila.

Käänteisosmoosi on käänteinen ilmiö edellä kuvatulle osmoosi-ilmiölle. Käänteisosmoosissa syöttöliuos, esim. suolapitoinen vesi, paineistetaan (paine = osmoottinen paine + kalvon virtausvastus). Tällöin vesi alkaa virrata puoliläpäisevän kalvon läpi puhtaan veden puolelle. Koska veteen liuenneet suolat ja muut epäpuhtaudet eivät läpäise kalvoa, puhtaan veden puolelle virtaa jatkuvasti uutta vettä. Liuenneet suolat ja muut epäpuhtaudet poistetaan järjestelmästä.

Käänteisosmoosi on veteen liuenneiden aineiden erotusmenetelmä, jossa puoliläpäisevän kalvon avulla laimeista vesiliuoksista voidaan poistaa suoloja sekä pienimolekyyllisiä epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä kuten esim. kolloidisia epäpuhtauksia (silikaatti, humus, kolloidinen rauta ja mangaani), joiden molekyylipaino on kuitenkin yli 50.

Kuvissa 2 ja 3 verrataan käänteisosmoosin ja muiden veden käsittelyssä käytettyjen puhdistusmenetelmien erotuskykyä.

2.2. Peruskäsitteitä

Käänteisosmoosissa kalvon läpäisemää osaa syöttövirtauksesta kutsutaan permeaatiksi (kuva 4). Syöttövirtauksessa olevat suurimolekyylliset aineet eivät läpäise puoliläpäisevää kalvoa ja ne poistetaan prosessista konsentraattina eli rejektinä. Teoreettisesti kalvon läpäisevät aineosat valikoituvat sen mukaan, mikä on kunkin aineosan läpäisy nopeus kalvomateriaalissa. Suodatuksessa vain nopeat aineosat ehtivät siirtyä kalvon läpi ja hitaat aineosat jäävät kalvoa läpäisemättömään konsentraattiin. Vedenkäsittelysovellutuksissa vesi on kalvoa läpäisevä nopea komponentti ja veteen liuenneet suolat ovat hitaita komponentteja, jotka voidaan poistaa rejektinä.

Kalvon läpäisy-/pidätyskykyä kuvataan rejektiolla, joka lasketaan seuraavasti:

$$R = (1 - C_p/C_s) \times 100 \quad (1)$$

jossa

R = rejektio %

C_p = kalvoa läpäisevän virtauksen pitoisuus

C_s = syöttövirtauksen pitoisuus

Tavanomaisissa teollisuussovellutuksissa permeaatin osuus on n. 75-80 % alkuperäisestä syöttövirtauksesta.

3

KALVOT , KALVOMODUULIT JA MODUULIEN KYTKENTÄ

3.1 Kalvot

Aikaisemmin käänteisosmoosikalvot valmistettiin lähes yksinomaan selluloosa-asetaatista (CA-kalvot). CA-kalvojen suurimpana puutteena oli niiden rajoitettu pH-kestävyys ja herkkyys monille kemikaaleille, esim. kloorille, sekä kalvojen kokoonpuristuvuus pitkäaikaisessa käytössä. CA-kalvot ovat varsin halpoja, mutta niitä joudutaan uusimaan kohtuuttoman usein.

Nykyiset täysin synteettiset kalvomateriaalit ovat syrjäyttäneet CA-kalvojen valta-aseman. Uusia kaupallisia kalvomateriaaleja ovat mm. aromaattiset polyamidit (PA) ja polybentsimidatsoli (PBI). Kehittyneimmät kalvotyypit ovat epäsymmetrisiä kalvoja ja monikerroskalvoja eli kompositiokalvoja. Em. kalvotyypit ovat tavanomaisia CA-kalvoja kestävämpiä ja kalvokustannukset jäävät tämän takia kohtuullisiksi.

Epäsymmetriset kalvot (kuva 5) valmistetaan siten, että kalvolle tulee epäsymmetrinen rakenne. Kalvon ulkopinnalla on ohut tiivis kerros, ns. nahka, joka määrää kalvon erotuskyvyn ja muut ominaisuudet. Tiiviin pintakerroksen alapuolella on huokoinen tukirakenne, joka ei vaikuta kalvon erotusominaisuuksiin.

Monikerroskalvoissa (kuva 6) huokoisen tukirakenteen päälle polymeroidaan erittäin ohut selektiivinen kerros (paksuus 20-25 nm). Ohut pintakerros on yleensä polyamidia ja runko-osa lähes aina polysulfonia. Molemmat em. kalvokerrokset kiinnitetään tukevan kankaan pinnalle. Kalvotyypin etuna on erittäin hyvä veden läpäisevyys ja hyvä liuenneiden aineiden pidätyskyky. Ensimmäisiin CA-kalvoihin verrattuna veden läpäisykykyä ilmaiseva Lp-arvo (Lp=hydraulinen läpäisevyys) on n. 100-kertainen.

3.2 Kalvomoduulit

Käänteisosmoosilaitoksen perusyksikkö on kalvomoduuli, jossa itse erottuminen tapahtuu. Kalvomoduulit ovat tietyn kalvopinta-alan suuruisia yksiköitä, joista voidaan koota suurempia kokonaisuuksia kytke-mällä moduuleja rinnan tai sarjaan. Kaupallisessa käytössä olevat moduulit jaetaan rakenteensa puolesta seuraaviin pääryhmiin:

- spiraalimoduulit eli ns. kääretorttumoduulit
- levymoduulit
- onttokuitumoduulit
- putkimoduulit

Voimalaitoksen lisäveden valmistuksessa käytetään pääsääntöisesti spiraalimoduuleja ja tämän takia seuraavassa tarkastellaan pelkästään ko. moduulityypin rakennetta.

Spiraalimoduulissa (kuva 7) kalvo asennetaan kahden verkkomaisen virtausohjaimen väliin ja kierretään tämän jälkeen kääretorttua muistuttavaksi spiraaliksi, joka työnnetään moduuliputken sisään. Syöttövesi johdetaan kalvopintojen väliseen tilaan ja veden virtaus tapahtuu aina kalvon pituussuuntaan. Paineen vaikutuksesta suurin osa syöttövedestä tunkeutuu kalvon läpi ja permeaatti kerätään kokoojaputkeen. Kalvon pinnalla on jatkuva vakiovirtaus, joka saadaan verkkomaisen välilevyn avulla turbulenttiseksi (ns. crossflow kalvosuodatus). Tämän takia epäpuhtaudet eivät saostu kalvopinnoille, vaan virtaavat väkevöityneen rejektin mukana viemäriin. Spiraalimoduulin halkaisija on tapauskohtaisesti 100-200 mm ja pituus 1000 mm. Tavallisissa vesilaitossovelluksissa kolme moduulia asennetaan samaan moduuliputkeen sarjaksi.

3.3 KytKentä

Tavallisissa vesilaitossovelluksissa sekä suurissa meriveden suolanpoistolaitoksissa käytetään yleisesti ns. kerran läpi -kytkentää (kuva 8). Syöttövesi pumpataan sarjaan kytkettyjen suodatusvaiheiden läpi. Vaiheiden lukumäärä vaihtelee syöttöveden laadusta riippuen tapauskohtaisesti. Kussakin vaiheessa puhdas vesi otetaan talteen permeaattina ja rejekti eli kalvoa läpäisemätön jae johdetaan seuraavaan suodatusvaiheeseen. Kunkin vaiheen jälkeen rejektin pitoisuus kasvaa ja virtausnopeus pienenee.

4 KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET VOIMALAITOKSILLA

4.1 Yleistä

Uusien kestävämpien kalvomateriaalien ansiosta käänteisosmoosin käyttö voimalaitoslisäveden valmistuksessa on yleistynyt etenkin Yhdysvalloissa. Käänteisosmoosin käyttö on vakiintunut lähinnä seuraaviin sovellutuksiin:

- veden esikäsittely ennen varsinaista ioninvaihtoa
- veden jälkikäsittely varsinaisen ioninvaihton jälkeen
- täyssuolanpoistolaitoksen uusimisen tai laajentamisen yhteydessä täydentämään tai osittain korvaamaan jo käytössä olevaa ioninvaihtolaitosta

Käänteisosmoosin avulla ei voida saavuttaa 100 % suolanpoistoa. Käänteisosmoosikalvoissa on aina jonkin verran neulamaisia reikiä ja valmistusvikoja ja tämän takia käänteisosmoosin erotusaste on suolatyyppistä riippuen n. 70-99 %, mikä ei yleensä täytä nykyisille voimalaitoskattiloille asetettuja lisäveden laatuvaatimuksia. Voidaan todeta, että voimalaitoslisäveden valmistuksessa käänteisosmoosia voidaan käyttää lähinnä täydentämään (esikäsittelemään tai jälkipuhdistamaan) ioninvaihtoon perustuvaa täyssuolanpoistoprosessia.

4.2 Käänteisosmoosin käyttö ennen ioninvaihtoa

Käänteisosmoosi soveltuu hyvin täyssuolanpoistolaitokselle syötettävän veden esisuolanpoistoon. Käänteisosmoosiprosessin avulla vedestä poistetaan tavallisesti n. 95-99 % veteen liuenneista suoloista. Käänteisosmoosin jälkeen lähes suolaton vesi johdetaan edelleen sekaioninvaihtimille, joissa loput veteen jääneistä suoloista poistuvat. Yhdistetyllä käänteisosmoosi + ioninvaihtokäsittelyllä saadun lisäveden laatu täyttää ohjearvosuositusten mukaiset laatuvaatimukset.

Seuraavassa tarkastellaan kahta esimerkkitapausta:

A. Käänteisosmoosi + sekaioninvaihto

Suomalaisen laitetoimittajan valmistaman käänteisosmoosilaitteiston syöttövirtaus on 12 m³/h, josta permeaattina saadaan 8 m³/h ja rejektinä 4m³/h. Osa rejektistä johdetaan kierrätyssäiliön kautta takaisin käänteisosmoosiprosessiin (kuva 9).

Kytkentä:

Hiekkasuodatin - aktiivihiilisuodatin - mekaaninen esisuodatin (patruunasuodatin) - kolme sarjaankytkettyä käänteisosmoosiyksikköä. Käänteisosmoosin jälkeen lähes suolavapaa vesi jälkikäsitellään sekaioninvaihtimella.

Tuoteveden laatu:

Käänteisosmoosiprosessin jälkeen tuoteveden suolapitoisuus oli n. 1,3 % syöttöveden alkuperäisestä suolapitoisuudesta. Esim. veden kovuus laski 0,45 mmol/l:sta 0,0007 mmol/l ja silikaattipitoisuus laski 2,2 mg/l:sta 0,025 mg/l:aan.

B. Käänteisosmoosi + pehmennyssuodatin

Kevään 1992 aikana Sucros Oy:n voimalaitoksella Kantvikissa poistettiin nykyiset pehmennyssuodattimet. Suomalaiselta laitetoimittajalta on tilattu uusi käänteisosmoosilaitteisto, jonka kapasiteetti on 14 m³/h. Ennen hankintapäätöstä tarkasteltiin kahta vaihtoehtoista vesilaitosratkaisua: tavanomainen ioninvaihtoon perustuva täyssuolanpoistolaitos (kytkennällä aktiivihiilisuodatin - kationinvaihdin - anioninvaihdin) ja käänteisosmoosilaitos - pehmennyssuodatin. Hankintapäätös tehtiin taloudellisin perustein, sillä ioninvaihdettuun veteen verrattuna käänteisosmoosilla valmistetun lisäveden laskennallinen kuutiohintaa on n. markan halvempi.

Kytkentä:

Aktiivihiilisuodatin - patruunasuodatin - käänteisosmoosilaitteisto - pehmennyssuodatin. Vesilaitoksen raakavetenä käytetään jokivettä, joka saostetaan omalla vesilaitoksella.

Tuoteveden laatu:

Käänteisosmoosin jälkeen permeaatin laatu ei täytä kovuuden osalta voimalaitoksen kattilapaineluokan (30 bar) mukaisia lisäveden laatuvaatimuksia. Jäännöskovuuden eliminoinniseksi käänteisosmoosin jälkeinen pehmennyssuodatus on välttämätöntä.

C. Pehmennyssuodatin + käänteisosmoosi

Kuvassa 10 esitetään kaaviokuvia erilaisista laitekytkennöistä.

4.3 Käänteisosmoosin käyttö ioninvaihtimien jälkeen

Käänteisosmoosi soveltuu myös ioninvaihdetun veden jälkikäsittelyyn. Seuraavassa tarkastellaan erästä esimerkkitapausta.

Ringhalsin ydinvoimalaitoksella Ruotsissa vesilaitoksen raakavetenä käytetään järvivettä. Veden suolapitoisuus on alhainen ja vedessä on runsaasti orgaanisia kolloidisia yhdisteitä. Puutteellisen veden esikäsittelyn takia orgaaniset kolloidiset yhdisteet kulkeutuivat veden mukana täyssuolanpoistolaitokselle.

Täyssuolanpoistolaitoksen kukin ioninvaihtosarja rakentuu seuraavasti: kationinvaihdin - heikko anioninvaihdin - vahva anioninvaihdin - sekaioninvaihdin. Osa orgaanisesta kolloidisesta aineksesta kulkeutui sellaisenaan ioninvaihtosarjojen läpi lisä

vesisäiliöön ja edelleen syöttöveden mukana höyrystimiin, joissa se hajosi termisesti orgaanisiksi hapoiksi. Tämän takia höyrystimen syöttöveden epäsuora sähkönjohtavuus nousi 0,1 uS/cm:stä 0,3 uS/cm:iin.

Ongelman poistamiseksi Ringhalsin voimalaitoksella tarkasteltiin seuraavia vaihtoehtoisia ratkaisumalleja:

- vesilaitokselle rakennetaan uusi tehokkaampi veden esikäsittelylaitos
- täyssuolanpoistolaitoksen modifiointi, jolloin ioninvaihtosarjoja täydennetään pulverimaista ioninvaihtohartsia käyttävillä precoat-suodattimilla
- ioninvaihdettu vesi jälkikäsittelään ultrasuodatuksella
- ioninvaihdettu vesi jälkikäsittelään käänteisosmoosilla

Selvitystyön ja pilot-kokeiden jälkeen päädyttiin käänteisosmoosivaihtoehtoon, kuva 11.

KytKentä:

Ioninvaihdettua vettä johdetaan lisävesisäiliöstä käänteisosmoosilaitteiston läpi erikoispuhtaan veden säiliöön, josta vesi johdetaan Ringhalsin voimalaitoksen 3 ja 4 yksikön tarpeisiin. Lisäksi osa erikoispuhtaasta vedestä kierrätetään käänteisosmoosilaitteiston läpi takaisin erikoispuhtaan veden säiliöön.

Käänteisosmoosilaitteistossa käytetään Filmtec BW 30-8040 monikerroskalvoja (vrt. kuva 12) ja suodatuskapasiteetti on 15 m³/h 5° C:ssa.

Käyttökokemukset:

Käänteisosmoosin vaikutuksesta orgaanisten aineiden pitoisuutta kuvaava TOC-arvo (TOC = total organic carbon) laski 400 ppb ---> 10 ppb (ppb = ug/l). Lisäksi käänteisosmoosin vaikutuksesta erikoispuhtaan veden kloridi- ja sulfaattipitoisuus laski alle luotettavan havaitsemisrajan.

4.4 Käänteisosmoosin edut ja haitat

Tavanomaiseen ioninvaihtoon perustuvaan täyssuolapoistoon verrattuna käänteisosmoosilla saavutetaan merkittäviä etuja:

- käänteisosmoosilaitteisto on helpompi asentaa ja sitä on helpompi laajentaa
- rakenne on kompakti ja laitteisto vaatii pienemmän tilan
- laitteisto sopii hyvin mm. perusparannusprojekteihin
- laitteiston käyttö, huolto ja valvonta on yksinkertaisempaa
- käänteisosmoosilaitteiston investointikustannukset ovat yleensä alhaisemmat
- ei vaadi elvytyksiä, tarvitaan ainoastaan määräaikainen kalvojen pesu sopivalla pesuliuksella. Ei tarvita suuria neutralointilaitteita.
- ei synny happamia ja emäksisiä elvytysjätevesiä, joten menetelmä on ympäristöystävällisempi

Käänteisosmoosilla on myös omat haittansa ja rajoituksensa:

- vaatii ehdottomasti erittäin tehokkaan veden esisuodatuksen
- kalvojen saostumisongelmien estämiseksi syöttövedeen joudutaan usein annostelemaan polyfosfaattia tai jotakin muuta kovuuden poistokemikaalia
- veden kemialliset olosuhteet (pH ja lämpötila) täytyy pitää mahdollisimman muuttumattomina (standardiarvoina esim. pH n. 8 ja lämpötila n 25° C ja ylärajoina pH esim. 11 ja lämpötila esim. 45° C)
- käänteisosmoosi poistaa parhaimmillaan n. 99 % veden sisältämistä suoloista. Tämän takia käänteisosmoosi vaatii aina jonkinasteisen ioninvaihtokäsittelyn ennenkuin vesi täyttää voimalaitoslisävedelle asetetut laatuvaatimukset
- käänteisosmoosissa permeaattina saadaan keskimäärin 75-80 % syöttövedestä, loppuosa vedestä tuhlautuu rejektinä (lisää raaka-vesikustannuksia)
- tarvittava paine on usein 10-30 bar
- kalvojen rajoituksia murtovedelle ja vesijohtovedelle on esitetty kuvassa 12.

5

YHTEENVETO

Nykyisten käänteisosmoosikalvojen hinta-/laatusuhde on siinä määrin hyvä, että käänteisosmoosilla voidaan täydentää tavanomaisen ioninvaihtoon perustuvan suolanpoistolaitoksen toimintaa. Se soveltuu joko ioninvaihtoon menevän veden esikäsittelyyn tai ioninvaihdetun veden jälkikäsittelyyn. Lisäksi jo olemassa olevia täyssuolanpoistolaitoksia voidaan helposti laajentaa käänteisosmoosilaitteiston avulla.

Käänteisosmoosilla ei voida saavuttaa täydellistä 100 % suolanerotusta. Tämän takia voimalaitoslisäveden valmistuksessa käänteisosmoosia täytyy yleensä aina täydentää jonkinasteisella ioninvaihtokäsittelyllä.

Käänteisosmoosi ei ole yleisratkaisu kaikkiin voimalaitoslisäveden ongelmiin. Käänteisosmoosin toimintaan vaikuttavat mm. seuraavat seikat:

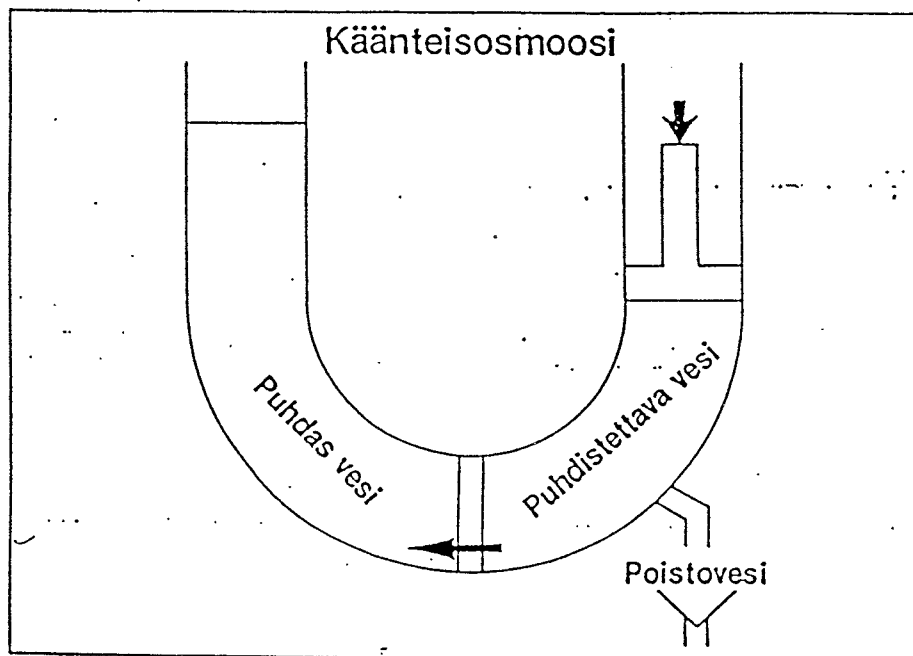
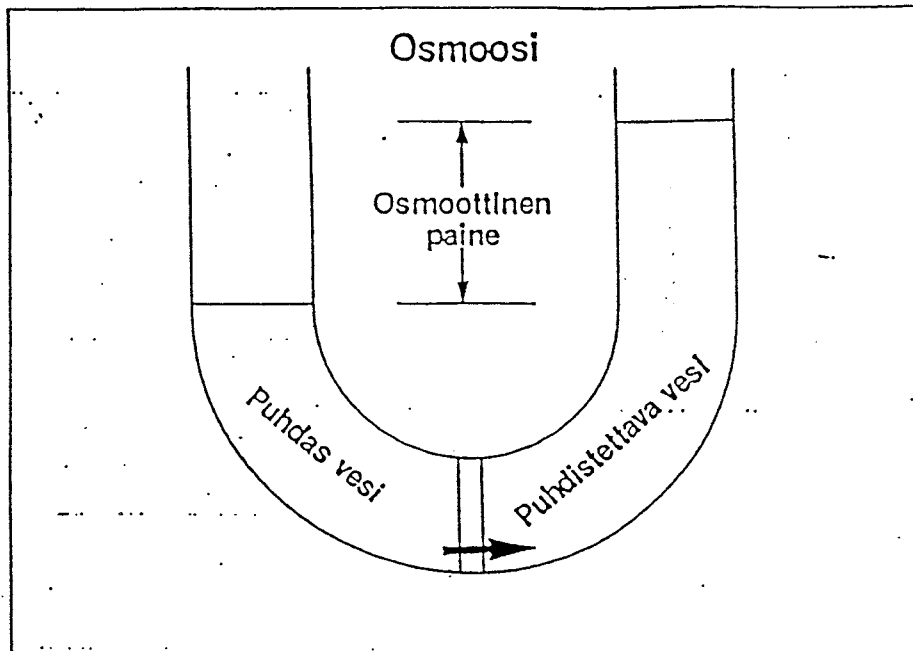
- puhdistettavan veden suolapitoisuus. Se soveltuu suolapitoisten vesien suolanpoistoon, mutta vähäsuolaisten vesien käsittely ei ole aina taloudellista.

- puhdistettavan veden kolloidisten aineiden (humus, silikaatti, rauta ja mangaani) pitoisuus. Se soveltuu runsaasti kolloidisia aineita sisältävien vesien käsittelyyn. Mikäli veden kolloidisten aineiden pitoisuus on alhainen, käänteisosmoosi ei välttämättä ole taloudellisin ratkaisu.

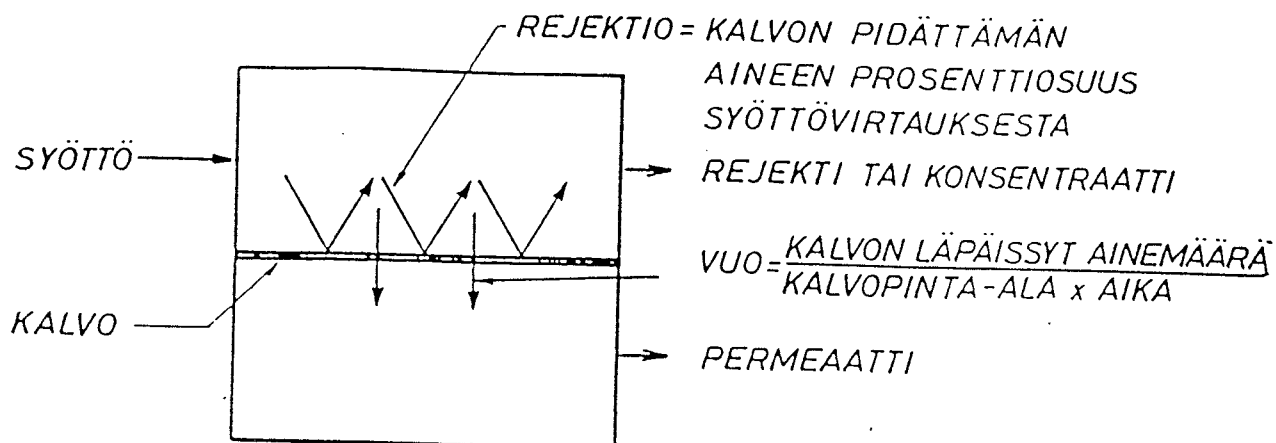
Johtopäätöksenä voidaan todeta, että käänteisosmoosin taloudellinen ja menestyksellinen käyttö edellyttää aina tapauskohtaisia esiselvityksiä ja laskelmia.

KIRJALLISUUSVIITTEET

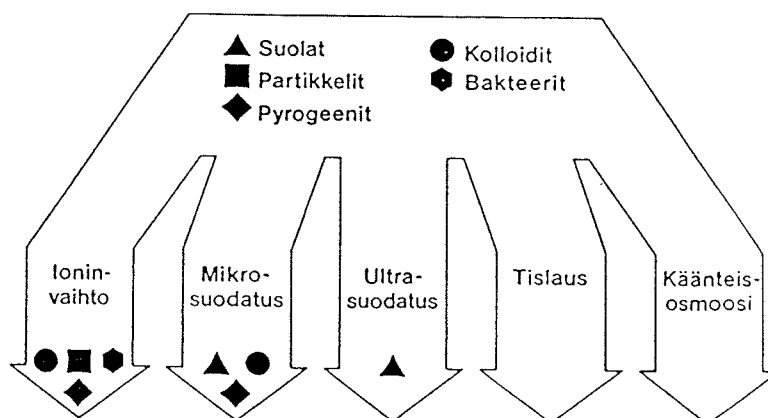
1. Tunnetko kalvotekniikan mahdollisuudet vedenkäsittelyssä? Separtec Oy, esiteaineisto, 1991.
2. BC-suojelulääkintä, vuosien 1987-90 tilannekatsaus, Pääesikunnan lääkintäosasto, 1991, 106 s.
3. Filtration Report, Chemical Engineering, May 23, 1988, 92 s.
4. Sonninen R., Kalvotekniikan soveltamismahdollisuudet Suomen teollisuudessa, Imatran Voima Oy, tutkimusraportti IVO-A-05/86, 1986, 70 s.
5. Separtec Oy:ltä saatua aineistoa, Raisio, 1991.
6. Water Treatment Handbook, fifth edition, Degremont Company, John Wiley & Sons Inc., 1979, 1186 s.
7. Laatikainen M., Valkaisujätevesien puhdistus kalvotekniikalla, Julkaisu 7, Lappeenrannan Teknillinen Korkeakoulu, Kemiantekniikan laitos, 1984, 154 s.
8. Halldin R., Omvänd osmos inom spädmatarvattentekniken erfarenheter från Ringhalsverket, Nordel Kemimöte 15.-16.5.1990.
9. Filmtec Membranes, Products and Specification Guide, The Dow Chemical Company, G171-108-E-691, esiteaineisto, 1991.



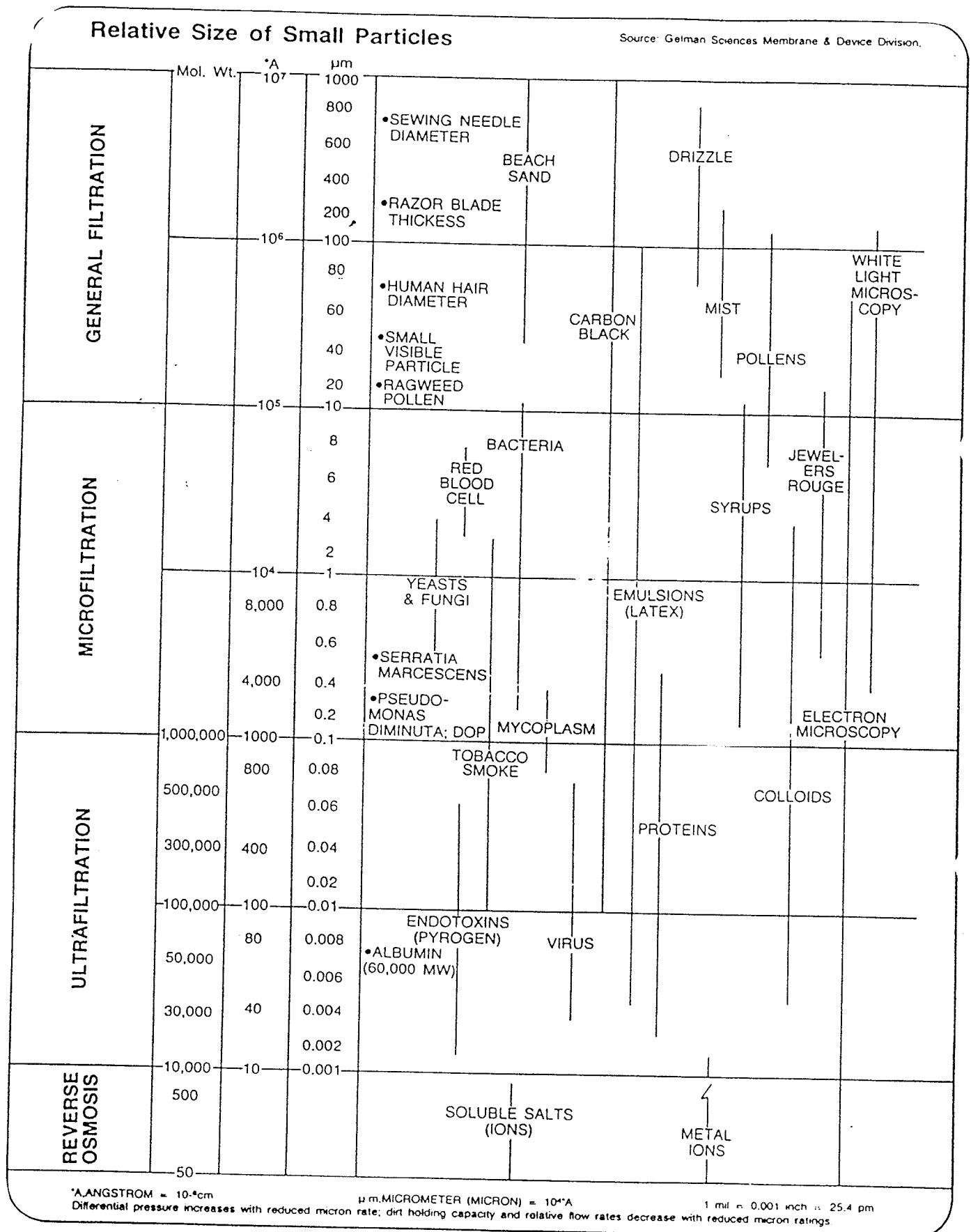
Kuva 1. Osmoosin ja käänteisosmoosin vertailu.



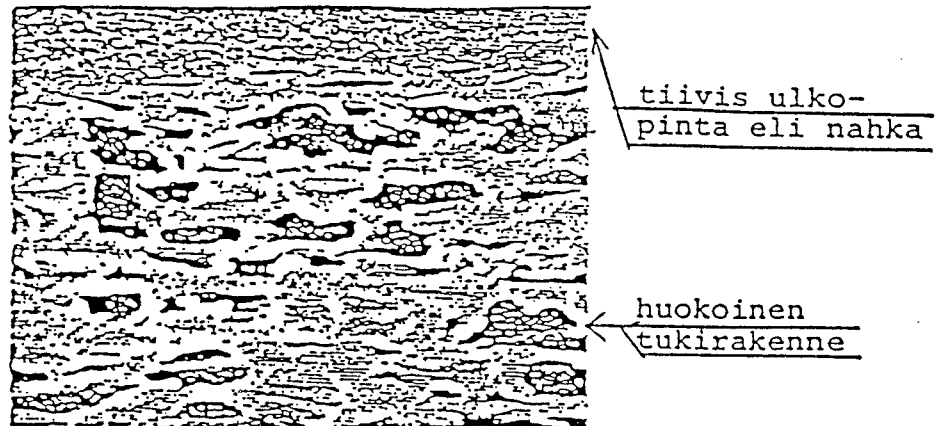
Kuva 4. Kaaviokuva käänteisosmoosista /4/.



Kuva 2. Vedenpuhdistuksessa käytettyjen tekniikkojen vertailu /2/.

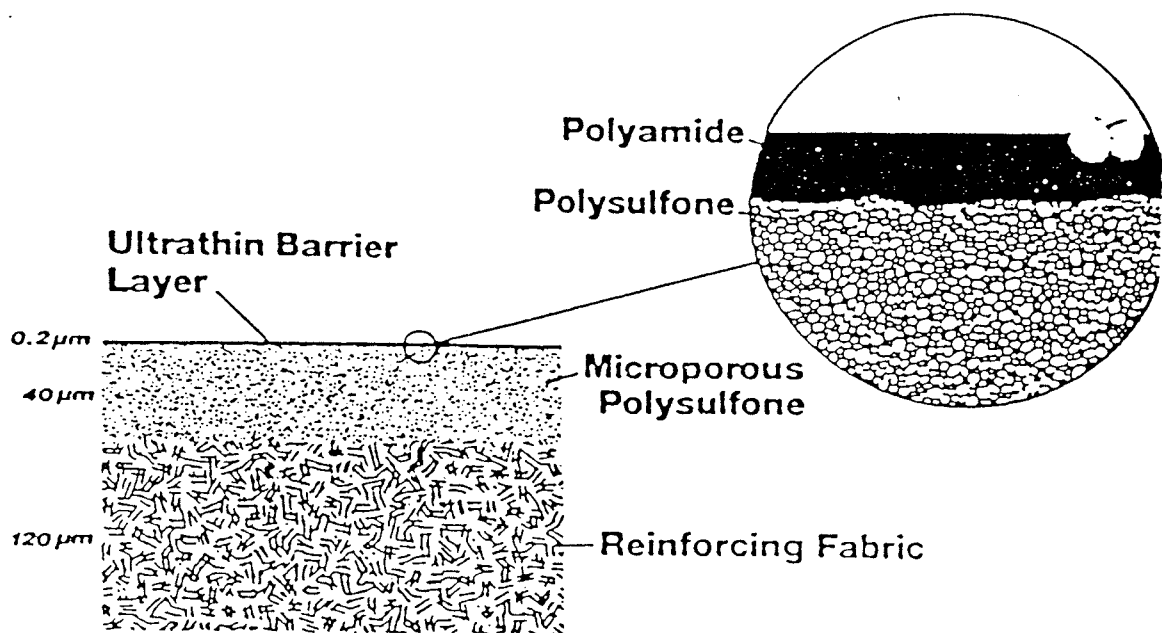


Kuva 3. Erilaisten suodatusmenetelmien kyky poistaa partikkeleja /3/.

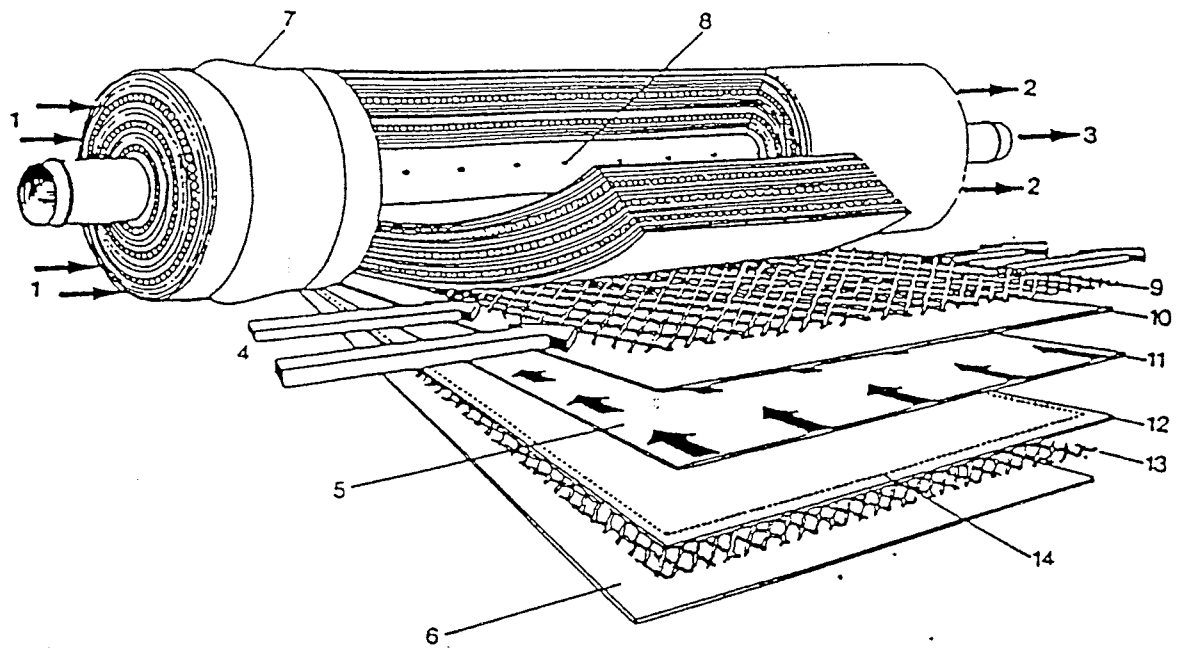


Kuva 5. Rakennekuva epäsymmetrisestä käänteisosmoosikalvosta /5/.

SCHEMATIC CROSS-SECTION OF THIN-FILM
COMPOSITE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

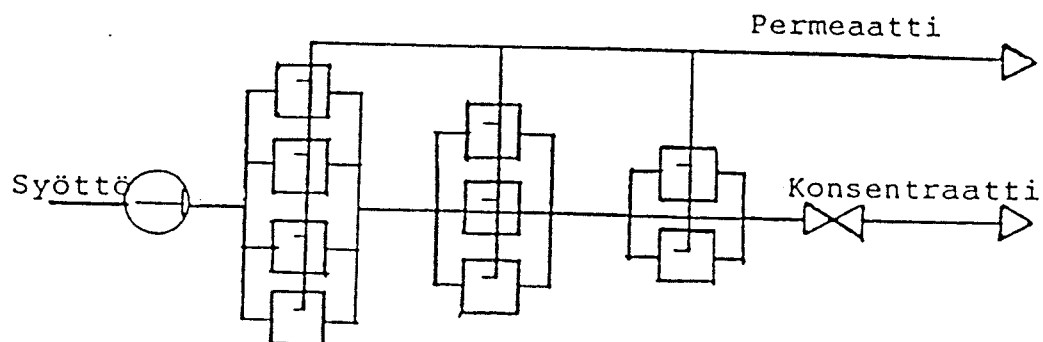


Kuva 6. Rakennekuva monikerroskalvosta /5/.

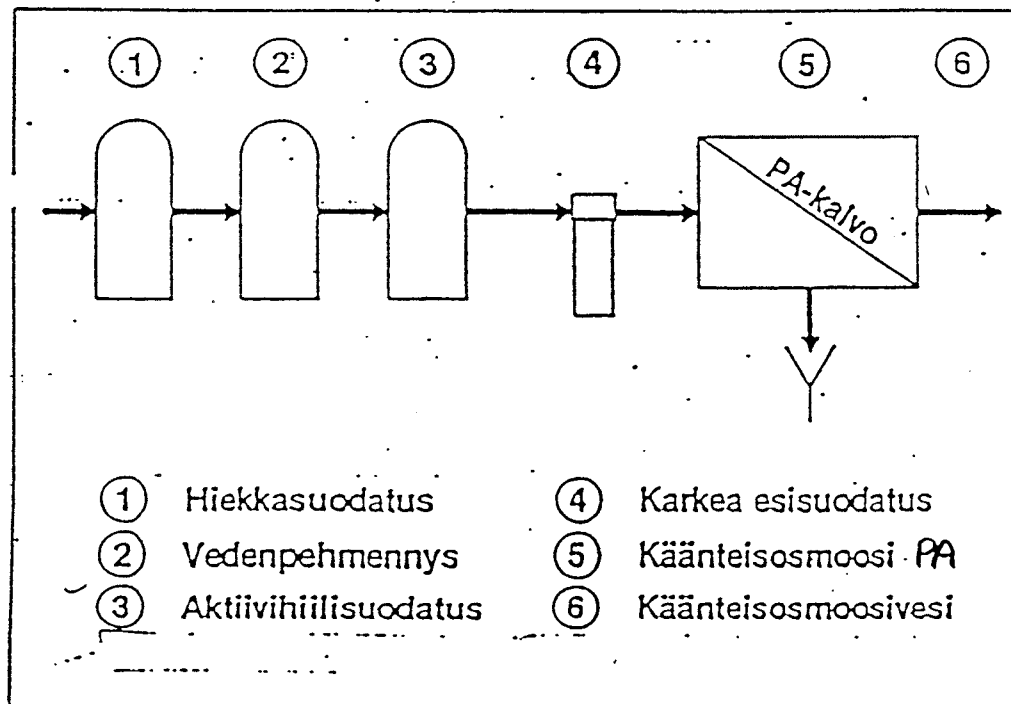
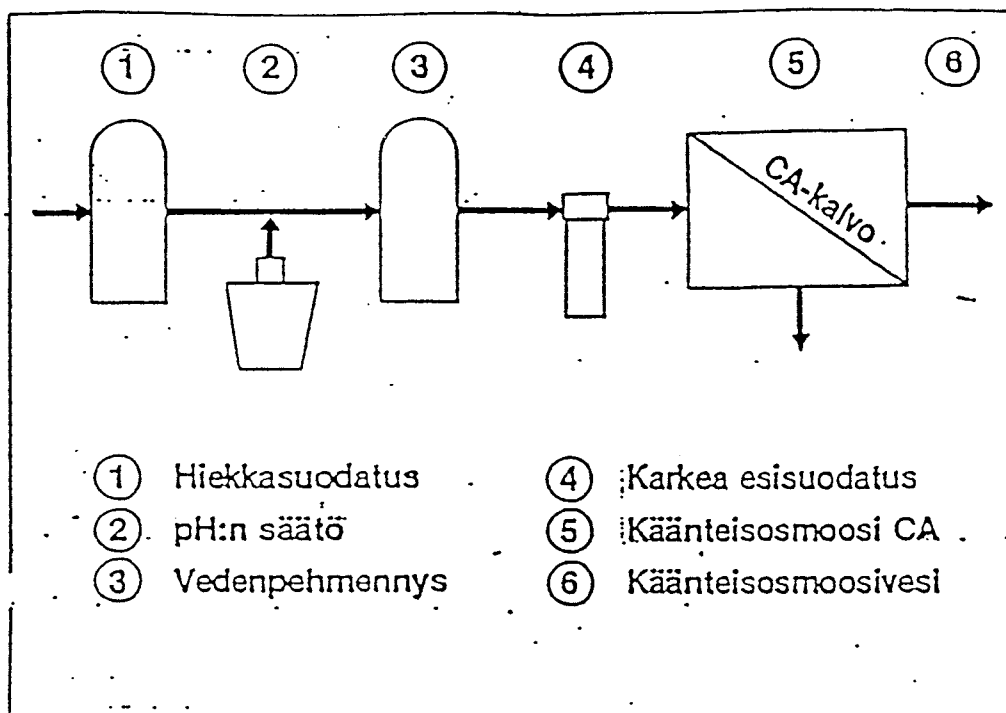


Kuva 7. Spiraalimoduuli /6/.

1. syöttövesi
2. rejekti
3. permeaatin poisto
4. syöttöveden virtaussuunta
5. permeaatin virtaussuunta
6. suojakerros
7. moduulin ja ulkokuoren välinen tiiviste
8. permeaatin huokoinen keräilyputki
9. verkkomainen välilevy
10. kalvo
11. permeaatin kerääjä
12. kalvo
13. verkkomainen välilevy
14. kahta kalvoa yhdistävä sauma



Kuva 8. Kaaviokuva jatkuvatoimisesta kerran läpikytkenästä /7/.

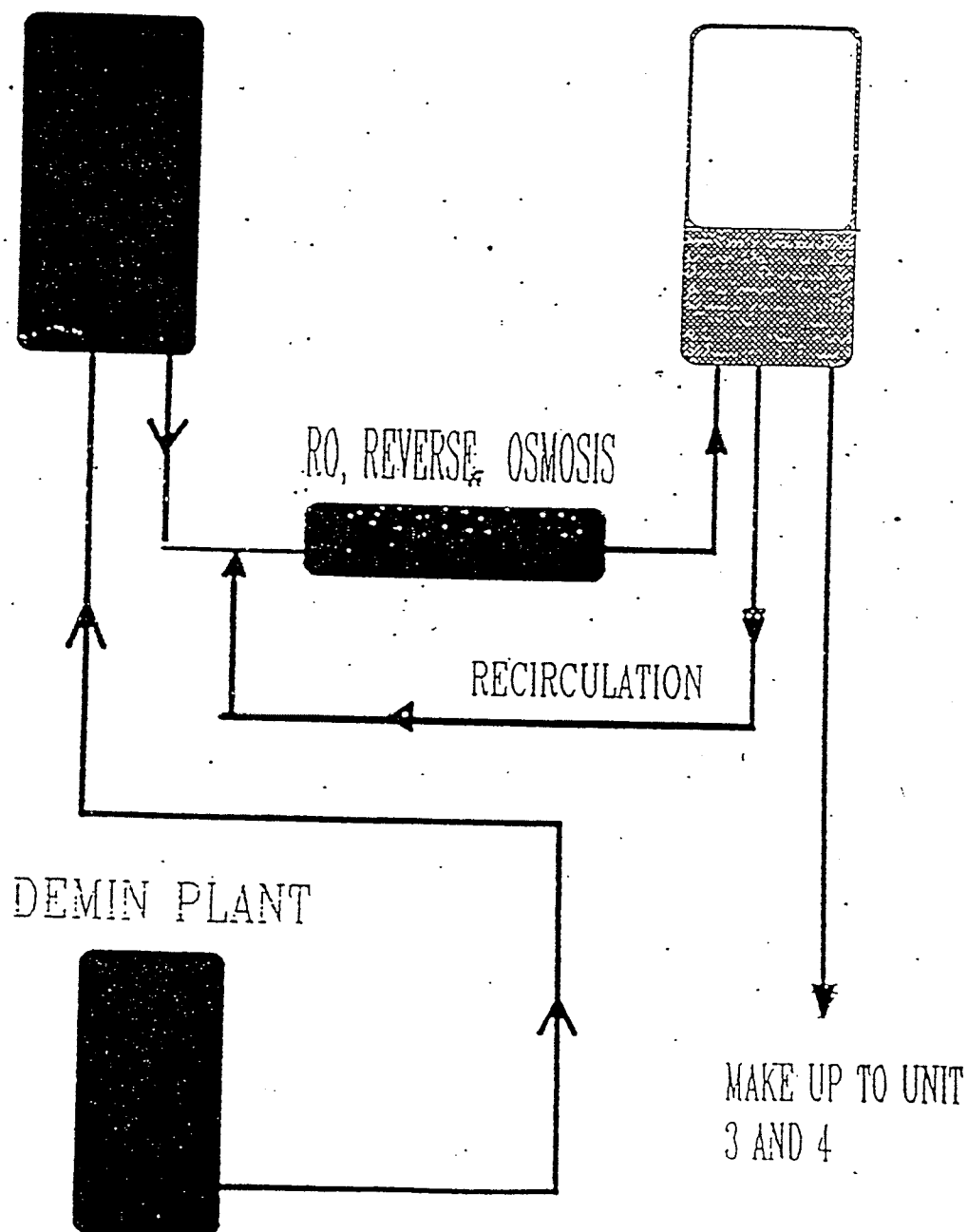


Kuva 10. Kaaviokuvia yhdistetystä pehmenyysuodatuksesta ja käänteisosmoosista /5/.

REVERSE OSMOSIS AT RINGHALS NUCLEAR POWER PLANT

DEMIN WATER STORAGE TANK.

RO-PROCESSED WATER



Kuva 11. Kaaviokuva voimalaitoksen lisäveden jälkikäsittelyyn käytetystä käänteisosmoosikytkennästä /8/.

DLP / Risto Sonninen

10.11.1994

Brackish water elements

MODEL NUMBER	BW30-2514	BW30-2521	BW30-2540	BW30-4014	BW30-4021	BW30-4040	BW30-8040
--------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

PHYSICAL CHARACTERISTICS for spiral wound, composite thin film polyamide

Element Length (mm)	356	533	1016	356	533	1016	1016
Element Diameter (mm)	61.0	61.0	61.0	99.1	99.1	99.1	200.7
Product Water Tube Ø (mm)	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	28.6
PWT Protusion (mm)	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	25.4	-
Shipping Weight (kg)	0.5	0.9	2.2	2.2	2.7	5.0	16.0

OPERATING LIMITS

Max. Oper. Pressure (bar)	41	41	41	41	41	41	41
Max. Oper. Temperature °C	45	45	45	45	45	45	45
Max. Feed Turbidity (NTU)	1	1	1	1	1	1	1
Free Chlorine Tolerance (mg/l)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
pH range-service	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11
Max. Feed Flow (l/min.)	23	23	23	60	60	60	265
Max. Feed SDI	5	5	5	5	5	5	5
^{1/2} Product Water Flow Rate (m³/d)	0.6	0.95	2.3	1.7	3.0	6.8	28
² Min. Salt Rejection (%)	96	96	96	96	96	96	96
² Typical Salt Rejection (%)	98	98	98	98	98	98	98

STANDARD CONDITIONS at 25°C, pH = 8

Feed Concentration (mg/l NaCl)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Feed Pressure (bar)	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
Recovery (%)	5	8	15	5	8	15	15

¹ Flow rates for individual elements may vary ±15%.² Product water flow and rejection are based on standard conditions.

Tapwater elements

MODEL NUMBER	TW30-1512	TW30-1812	TW30H-1812	TW30-2013	TW30-2026	TW30-2514	TW30-2521	TW30-2540	TW30-4014	TW30-4021
--------------	-----------	-----------	------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

PHYSICAL CHARACTERISTICS for spiral wound, composite thin film polyamide

Element Length (mm)	298	298	298	330	660	356	533	1016	356	533
Element Diameter (mm)	36.8	44.5	44.5	45.7	45.7	61.0	61.0	61.0	99.1	99.1
Product Water Tube Ø (mm)	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
PWT Protusion (mm)	22.1	22.1	22.1	30.0	30.0	30.5	30.5	25.4	27.9	27.9
Shipping Weight (kg)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.9	0.9	1.8	1.8	1.8

OPERATING LIMITS

Max. Oper. Pressure (bar)	8.6	8.6	8.6	21	21	21	21	21	21	21
Max. Oper. Temperature °C	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Max. Feed Turbidity (NTU)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Free Chlorine Tolerance (mg/l)	0	0	0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
pH range-service	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11	2 - 11
Max. Feed Flow (l/min.)	7.5	7.5	7.5	11	11	11	11	11	38	38
Max. Feed SDI	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
^{1/2} Product Water Flow Rate (m³/d)	0.04	0.06	0.09	0.4	0.8	0.6	0.95	2.3	1.7	3.0
² Min. Salt Rejection (%)	90	90	90	96	96	96	96	96	96	96
² Typical Salt Rejection (%)	95	95	95	98	98	98	98	98	98	98

STANDARD CONDITIONS at 25°C, pH = 8

Feed Concentration (mg/l NaCl)	250	250	250	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Feed Pressure (bar)	3.6	3.6	3.6	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
Recovery (%)	15	15	15	5	10	5	8	15	5	8

¹ Flow rates for individual elements may vary ±15%.² Product water flow and rejection are based on standard conditions.

Kuva 12. Moduuleja murtovedelle sekä vesijohtovedelle /9/.

FM Jorma Kiimalainen
Tampereen Prosessi-Insinöörit Oy

Suomen Soodakattilayhdistys ry
17.11.1994

LISÄVEDEN VALMISTUS IONINVAIHDOLLA

Johdanto

Lisävesi soodakattiloille valmistetaan tänä päivänä - miten huomenna, se on toinen asia - ioninvaihtolaitoksilla.

Tietämissäni tehtaissa ei vettä puhdisteta vain soodakattilalle, vaan sama lisävesi "ruokkii" myös voimakattiloita, joissa poltetaan hiiltä, turvetta, haketta jne.

Jos kumminkin pitäydymme soodakattilassa, niin voitaneen ajatella, että paperi- ja sellutehtaiden voimalaitoksilla vedenkäsittelyn laatu ja tärkeys painotetaan soodakattilan mukaan.

Kemiallisena, energiaa tuottavana, suhteellisen hitaasti alasajettavana reaktorina, kiinnitetään soodakattilan vesikemiaan enemmän ja enemmän huomiota, koska vesipuolen hoidon ja valvonnan laiminlyönneistä saattaa seurata suuria ja korvaamattomia vahinkoja.

Jos painotetaan päivän teemaa - soodakattila - niin lisäveden valmistus on vasta edeltävä toimenpide, jonka jälkeen eri välivaiheiden kautta tullaan kattilaan. Kattilan syöttövesi muodostuu prosessista palaavasta lauhteesta ja lisävedestä. Sellutehtailla on lauhteiden palautus 65 - 80 %:a, joten hävikkejä korvaavan lisäveden laatu on huomioitava.

Lisävesilaitoksen toiminta peilautuu syöttöveteen ja sitä kautta kattilaveden välityksellä höyryyn. Ja jos tullaan takaperin - turpiinit ennenkaikkea sanelevat höyryn laadun, joka laatuvaatimus voidaan täyttää pitämällä kattilaveden puhtaus paineluokkaa vastaavana.

Kattilaveden laatua voidaan säätää vain

- ulospuhalluksella ja sen määräsäädöillä
- hoitamalla lisävesilaitos ja lauhteenkäsittely hyvin.

Lisäveden valmistus ioninvaihdolla

Ioninvaihto tarkoittaa sananmukaisesti vedenkäsittelylaitokselle tulevassa vedessä olevien liuenneiden epäpuhtausionien (eli kationien (+) ja anionien (-)) vaihtumista vety- (H^+) ja hydroksyyli- (OH^-) ioneihin, veden virratessa ioninvaihtohartsikerroksesta läpi.

Ioninvaihtohartsit, jotka muistuttavat ulkonäöltään lähinnä kalan mätiä, jaetaan kationinvaihto- ja anioninvaihtohartseihin.

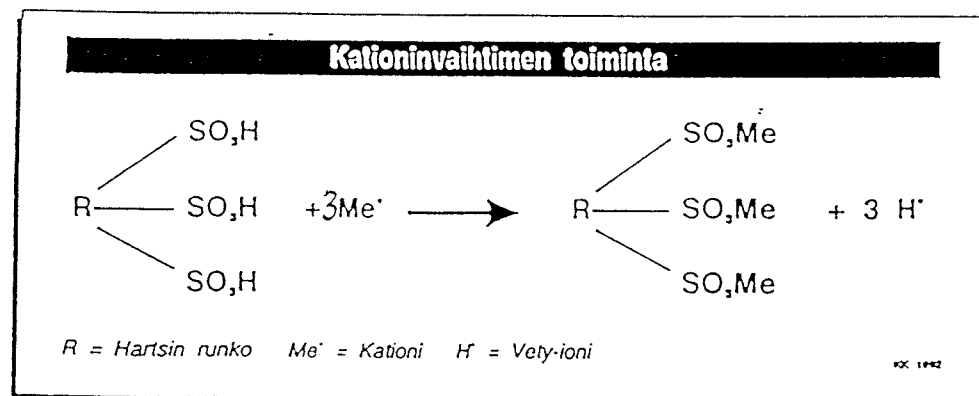
Kationinvaihtohartsit

Hartsit jaetaan vahvoihin ja heikkoihin kationinvaihtohartseihin.

Vahvat kationinvaihtohartsit poistavat vedestä kaikkien liuenneiden suolojen kationit.

Heikot kationinvaihtohartsit poistavat Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ jne. ionit, jotka ovat maaperän bikarbonaateista peräisin.

Suomessa käytetään yleensä yhtä kationinvaihdinta sarjaa kohti. Se sisältää vahvaa hartsia. Jos bikarbonaatteja on paljon, voidaan vaihtimeen lisätä myös heikkoa hartsia vahvan joukkoon.



Kationinvaihdon periaate

Kationit sitoutuvat hartsipalloissa oleviin aktiivisiin kohtioihin kemiallissähköisin voimin. Samalla kohtioista vapautuu vety-ioneja (H^+) veteen, joka näin muuttuu happameksi. Veden pH on kationinvaihtimen jälkeen n. 3 - 4.

Siis: kationinvaihtimeen menevistä sulfaateista tulee rikkihappoa, klorideista suolahappoa, karbonaateista ja bikarbonaateista hiilihappoa jne.

Kationinvaihtimen elvytys

Suolanpoistolaitoksen yksiköt mitoitetaan käsiteltävän veden analyysin mukaan. Tällöin määritellään hartsien määrät, elvytysvälit ja tuotetun veden laatu.

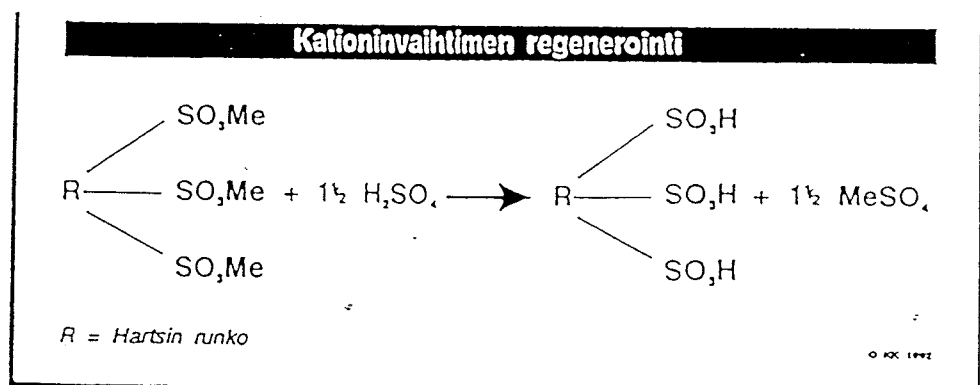
Kun vettä on johdettu mitoitusjakson määrä kationinvaihtimen läpi, huomataan johtokykymittarista sähkönjohtavuuden laskua, joka indikoi suolavuodon alkaneen. Eli - vaihtimen tehollinen kapasiteetti on käytetty loppuun ja se on elvytettävä uuteen käyttökuntoon.

Elvytys suoritetaan laimealla rikki- tai suolahapolla (väkevyys 4 % max.).

Elvytys tapahtuu johtamalla happoliuosta massapatjan läpi

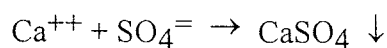
- samaan suuntaan kuin ajojakson aikana vesikin menee = myötävirtaelvytys
- vastakkaiseen suuntaan kuin vesi ajojaksossa = vastavirtaelvytys

Nykyisin uusissa laitoksissa käytetään lähes yksinomaan vastavirtaelvytystä, sillä näin saavutetaan parempi elvytystulos ja veden laatu on pidempään kelvollista, kuin jo vanhanaikaiseksi käyneessä myötävirtaelvytyksessä.



K-vaihtimen elvytys

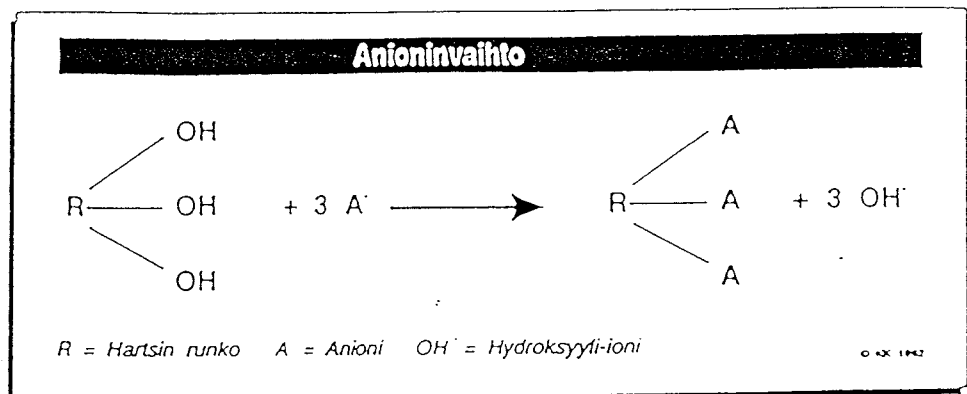
On huomattava käytettäessä rikkihappoa (H_2SO_4) elvytyskemikaalina, että sen väkevyys ei saa ylittää 4 %:a. Jos happo on väkevämpää, muodostuu massasta irtoavasta kalsiumista sekä rikkihapon sulfaatti-anionista vaikealiukoista kalsiumsulfaattia eli kipsiä.



Muodostuva kipsi sitoo hartsipalloja toisiinsa sekä tukkii pallojen huokosia. Näin vaihtimen kapasiteetti laskee ja massapeti kanavoituu.

Anioninvaihto

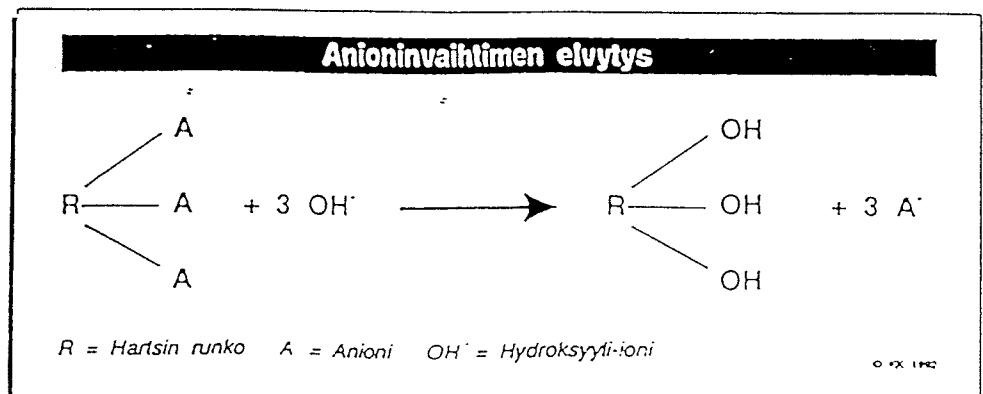
Kationinvaihtimesta tuleva hapan vesi johdetaan anioninvaihtimiin (A₁ ja A₂), joista heikko vaihdin (A₁) vaihtaa vahvojen- eli mineraalihappojen anionit massassa sitoutuneena oleviin hydroksyyli-ioneihin (OH⁻) ja vahva vaihdin (A₂) vaihtaa heikkojen happojen anionit OH⁻-ioneihin. Kationinvaihtimesta irronneiden H⁺-ionien kanssa OH⁻-ionit muodostavat vettä.



Anioninvaihdon periaate

Anioninvaihtimien elvytys

Kun anioninvaihtimien kapasiteetti on loppuunkäytetty elvytetään ne sarjassa (A₂-A₁) 30-40 °C lämpöisellä natriumhydroksidilla (NaOH), jonka väkevyys on n. 4 %:a.



Anioninvaihtimien elvytys

Sekavaihdin

Anioninvaihtimien jälkeen vesi on puhdasta, mutta mahdollisten vuotojen varalle käytetään sarjan viimeisenä yksikkönä useimmissa laitoksissa sekavaihdinta (MB = mixed bed). Tässä vaihtimessa on sekaisin vahvaa kationinvaihto- ja anioninvaihtohartsia. MB-vaihdin on vain ns. poliisisuodin, jolle ei lasketa sarjaa mitoitettaessa kapasiteettia.

Kationi- ja anionihartsit erotetaan elvytyksessä ominaispainoeron perusteella kahdeksi eri kerrokseksi. Kevyempi anionihartsi on ylempänä ja raskaampi kationihartsi alakerroksena. Joissakin tapauksissa käytetään vielä inerttihartsia pieni määrä. Tämän ominaispaino on em. hartsien välillä ja näin se asettuu välikerrokseksi ja ehkäisee elvytyskemikaalien sekoittumisen väärään hartsiin.

Anionihartsi elvytetään laimealla NaOH:lla ja kationihartsi laimealla H₂SO₄:llä tai HCl:llä.

Täyssuolanpoistolaitosten kytkentöjä

Soodakattilalaitoksilla on yleensä kaksi tai kolme erillistä rinnankytkettyä vaihdinsarjaa. Ne ovat niin mitoitettuja, että kukin sarjan vaihtimista ehtyy suunnilleen samanaikaisesti, joten sarja otetaan kaikilta yksiköiltään elvytykseen (MB:tä lukuunottamatta).

MB-vaihtimia ei yleensä ole samaa määrää kuin sarjoja, vaan harvoin elvytettävänä on niitä yksi tai kaksi laitoksellaan.

Jossain vedenkäsittelylaitoksella on rakennettu aikoinaan kahden sarjan välille ns. ristiinkytkenät, jolloin on mahdollista ajaa vaihtimia sekaisin molemmista sarjoista (kuva). Käytännössä en tiedä kenenkään näin tehneen, sillä pitemmän päälle näin tehtäessä syntyy elvytysten kanssa sekamelska.

Useissa laitoksissa käytetään ioninvaihtosarjojen edessä humussuotimia (Scavenger). Ne muistuttavat ioninvaihdinta, mutta hartsina on makrohuokoinen anioninvaihtohartsi, joka suodattaa humusta mekaanisesti. Humussuodin "elvytetään" alkaalisella ruokasuolaliuoksella.

Yleisin kytkentämalli soodakattilalaitoksilla on

Sc - K1 - A1 - A2 - MB

Viime aikoina on Suomessa tullut markkinoille soodakattiloidenkin lisävedenvalmistukseen uudenlainen täyssuolanpoistosysteemi. Siinä on joitakin olennaisia etuja vanhoihin laitoksiin verrattuna.

Tämän sarjan kytkentä on

$$(Sc) \dots K_1 - A_1 / A_2 - K_2$$

Ajovirtaus tapahtuu alhaalta ylöspäin ja elvytysvirtaus vastavirtaan eli ylhäältä alas. Tällöin massa ei liiku elvytyksessä ja näin saadaan optimaalinen vastavirtaelvytys.

A₁ ja A₂-hartsit ovat samassa suotimessa päällekkäin.

K-vaihtimissa on kaksi suutinvälipohjaa, joiden välissä massat ovat. Tästä ns. floating bed -systeemistä johtuen, ajojakson aikana hartsi nousee ylävälipohjaa vasten. Massa ei liiku eikä kulu hankautumalla. Samoin A₁ / A₂ -vaihtimissa.

Tässä systeemissä käytetään seulottua massaa, jossa hartsipallot ovat samankokoisia ja pakkautuvat optimaalisesti toistensa lomiin.

Suutinpohjilla jaettaessa käyttövesi, elvytysliuokset ja huuhteluvedet, saadaan tulppamainen virtaus, joka tekee toiminnat tehokkaiksi. Tällaisen sarjan edut konventionaaliseen rakenteeseen verrattuna ovat edustajan/valmistajan mainoksen mukaan

- lyhyt elvytysaika
- alhainen kemikaalien ja omakäyttöveden kulutus
- tuotetun veden hyvä laatu
- yksinkertainen rakenne

Em. seikat on Suomessa eräässä soodakattiloiden vedenvalmistuslaitoksessa todettu paikkansapitäviksi.

Kun tarkastellaan em. sarjan kytkentää ja mietitään vuotosuotimena käytettävän K₂-vaihtimen tehtävää - joka valmistajan mukaan ottaa kiinni K₁:stä vuotavan Na⁺:n - ollee tämä ratkaisu yksinkertaisempi, kuin käyttää MB-suodinta vuotojen varalle.

Yksinkertaisempi tämä on käyttää, mutta kriittisesti ajatellen valmistajan mainitsema "erittäin alhainen Na-vuoto" ei ole mielestäni soodakattiloissa, jotka ovat lieriökattiloita, kovinkaan suuri etu - läpivirtauskattiloissa asia on toinen.

Kun tarkastellaan miten ionit kiinnittyvät hartseihin ja nimenomaan kuinka suurilla voimilla havaitaan, että

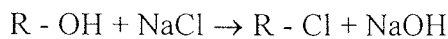
- kationeista kiinnittyy K₁ -vaihtimeen kaikkein heikoimmin Na⁺ ja K⁺.

Meidän kaliumköyhissä vesissä vain Na⁺ on merkitsevä.

- Anioneista jää A2-vaihtimeen SiO₂ heikoimmalla voimalla ja irttaa helposti massasta.

Ajettaessa vettä sarjan läpi, alussa ioninvaihto tapahtuu hyvin, mutta sarjan alkaessa ehtyä ilmenee vähitellen K₁:n jälkeen Na⁺-vuotoa. Tämä Na⁺ on esim. ruokasuolasta peräisin eli veden mukana menee A1-vaihtimeen NaCl:a.

A1-vaihtimessa tapahtuu



Vapautunut NaOH kohottaa veden pH:ta ja sähkönjohtavuutta. Alkaalinen vesi virtaa A2-vaihtimeen, josta irttaa NaOH:n vaikutuksesta löyhästi kiinnioleva SiO₂ eli veden silikaattipitoisuus kohoaa.

Kun vesi viedään vuotosuotimena olevaan K2-vaihtimeen jää sen hartsiin NaOH:n natrium kiinni, mutta silikaatti ei. Nyt vesi on natriumvapaata, joten kohta, ennen kattilalieriötä, voidaan aloittaa trinatriumfosfaatin syöttö. Silikaatti, joka jää veteen aiheuttaa hankaluuksia myöhemmissä kattilaprosessivaiheissa.

Huomioitavaa on, että käytettäessä em. kytkentää vedenkäsittelyssä on A2-vaihtimen jälkeen ehdottomasti asennettava jatkuvatoiminen silikometri, koska SiO₂ ei näy johtokykymittauksissa.

Täyssuolanpoistolaitoksen käytöntarkkailusta

Kationinvaihdin:

- Mitataan sähkönjohtavuutta jatkuvatoimisella mittarilla. Johtavuuden lasku indikoi ehtymistä.
- Analysoidaan negatiivinen m-arvo. Tason laskiessa ~ 20 %:a alkuperäisestä, on vaihdin laitettava elvytykseen.
- Seurataan Na⁺-pitoisuutta.

A1-vaihdin (heikko anioni):

- Mitataan pH:ta ja johtavuutta. Näiden alkaessa laskea A1-vaihdin tulee elvyttää.

A2-vaihdin (vahva anioni):

- SiO₂-analyysit
Silikometrillä seurataan silikaattitasoa ja sen noustessa elvytetään A2-vaihdin.
- Johtokykymittaus
Johtokyvyn nousu ilmaisee elvytystarpeen, jos silikaatin vuoksi elvytystä ei ole täytynyt jo aiemmin suorittaa.

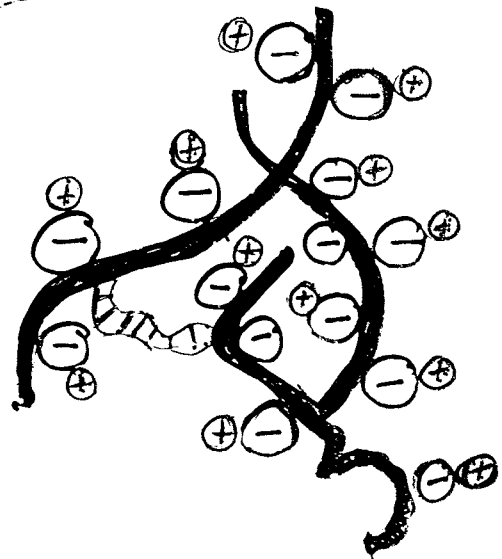
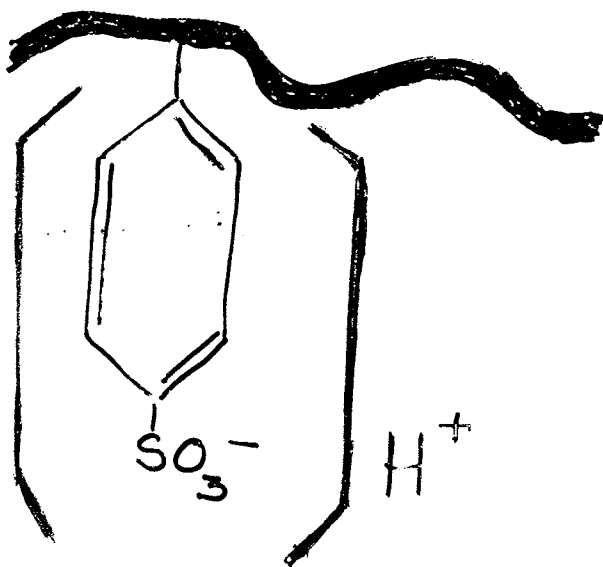
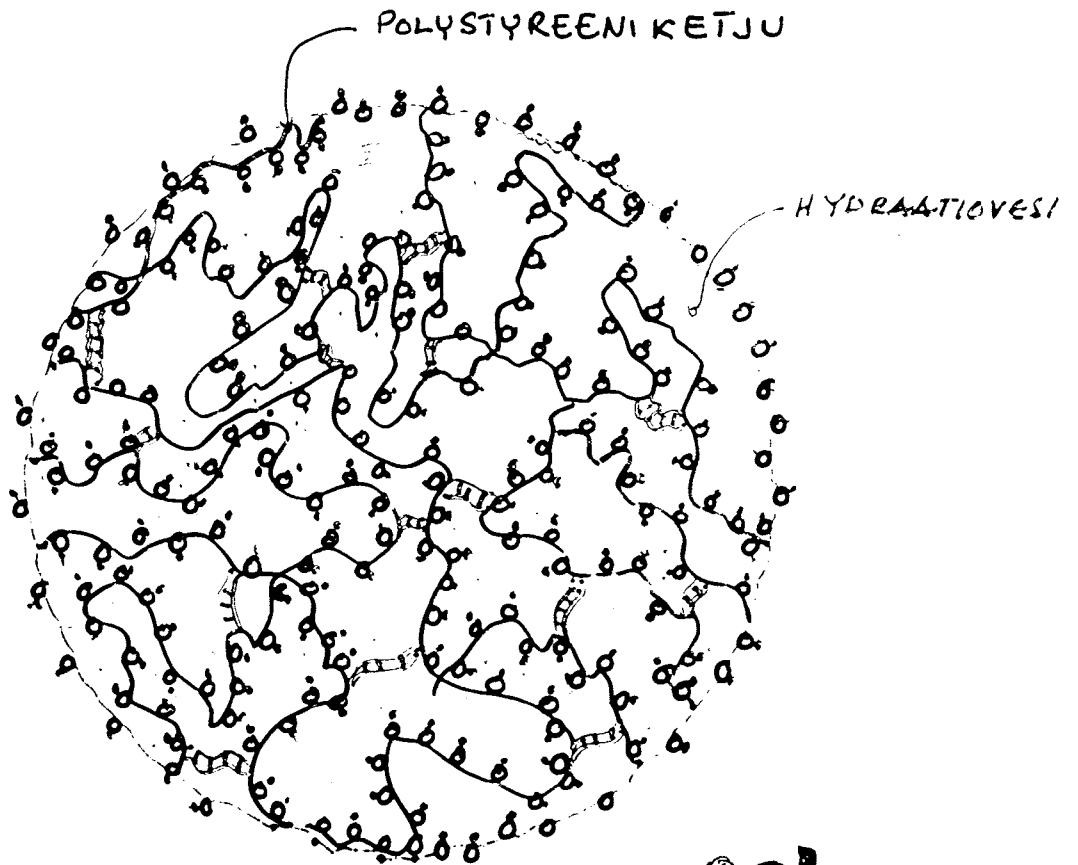
Ioninvaihdinten elvytystasot

Elvytyskemikaalien käyttömäärät vaihtelevat eri laitoksilla riippuen sarjojen käyttöolosuhteista. Ohessa on taulukko, joka esittää eri hartseja elvytettäessä kunkin kemikaalin määrän (100 % puhdas) grammoina hartsilitraa kohden.

VAHVA KATIONI	H ₂ SO ₄	80 - 250
	HCl	40 - 200
HEIKKO KATIONI	110 % käytetystä kapasiteetista	
HEIKKO ANIONI	NaOH	40 - 100
VAHVA ANIONI	NaOH	40 - 200

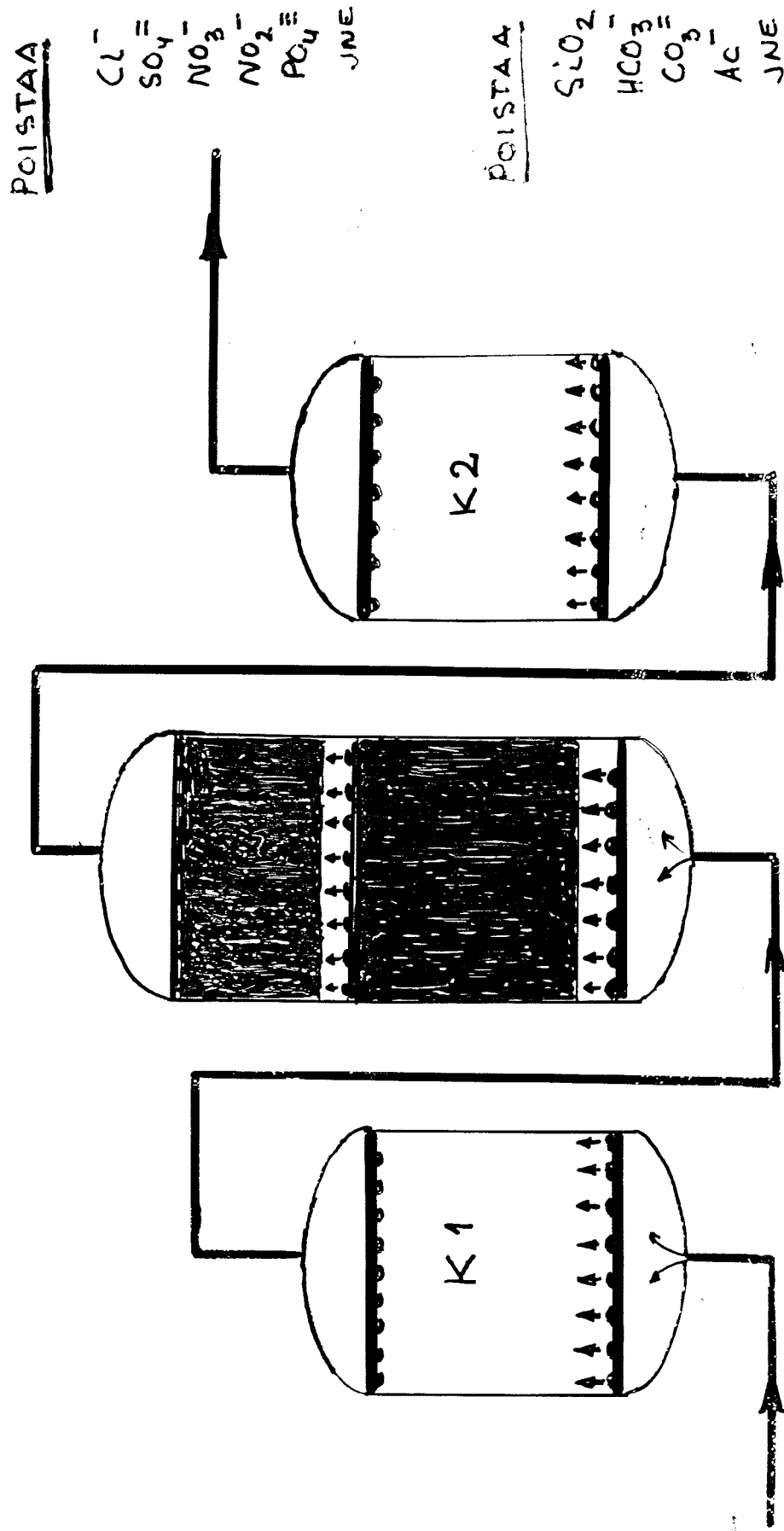
KATIONINVAIHTOHARTSI

MIKRORAKENNE



TÄYSSUOLANPOISTO

(AJOVAIHE)



TÄYSSUOLANPOISTO (ELVYTYSVAINE)

LIPEÄ (NaOH)

HAPPO (H_2SO_4)

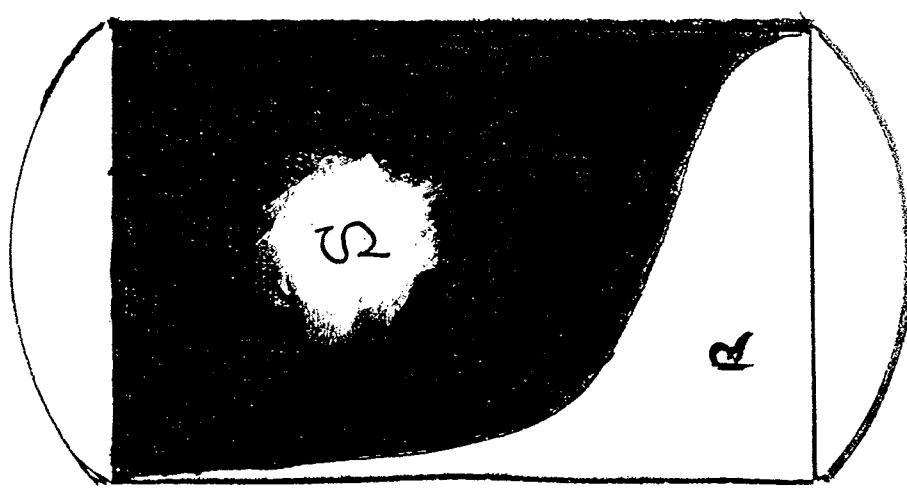
NEUTRALOINTIIN

Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , ..., NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , ...

Na_2SO_4 , FeSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ...

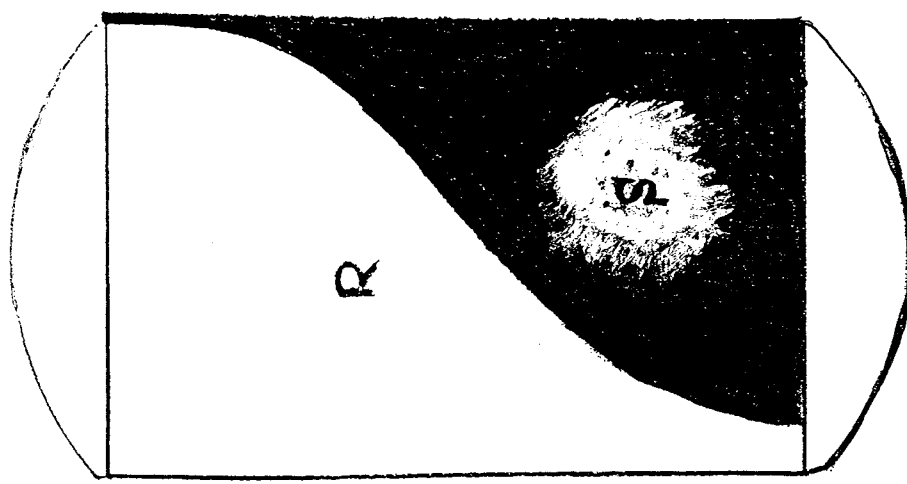
HYÖTÄVIRTAELVYTYKSEN

ENNEN ELVYTYSTÄ



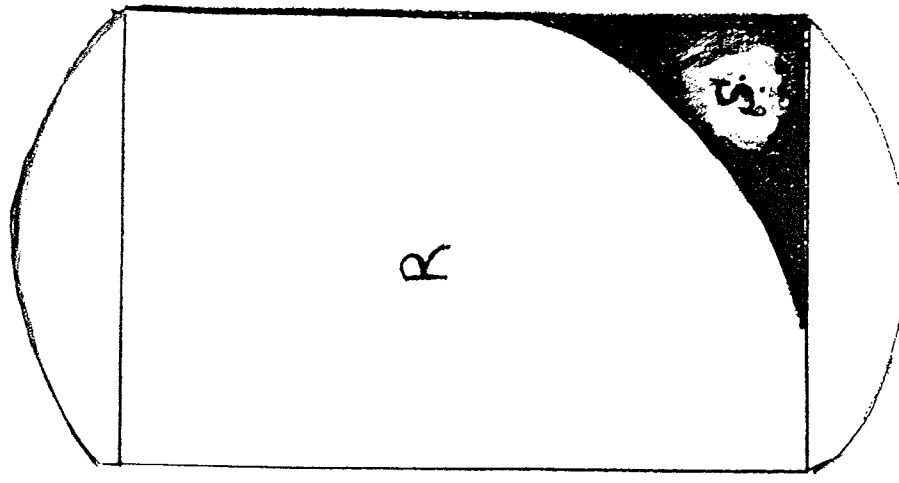
TOIMINTA-
SUUNTA

ELVYTYKSEN AIKANA

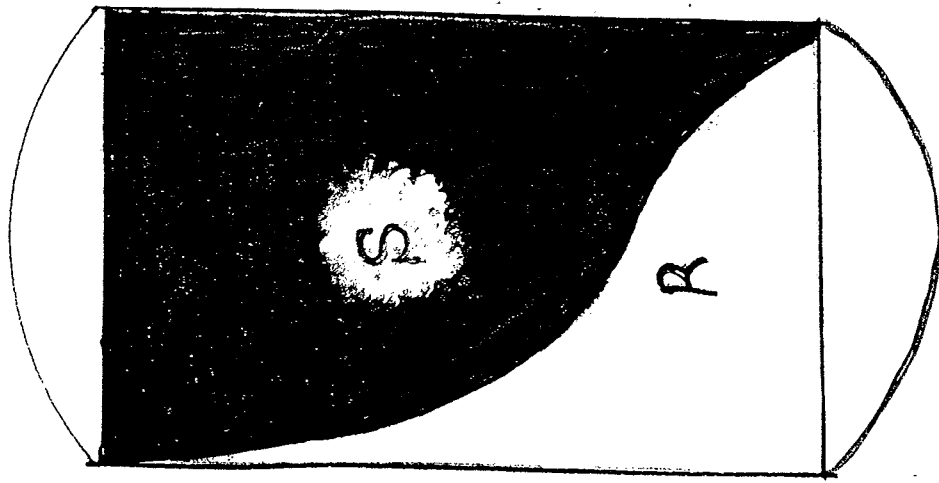


ELVYTYKSEN
SUUNTA

ELVYTYKSEN JÄLKEEN

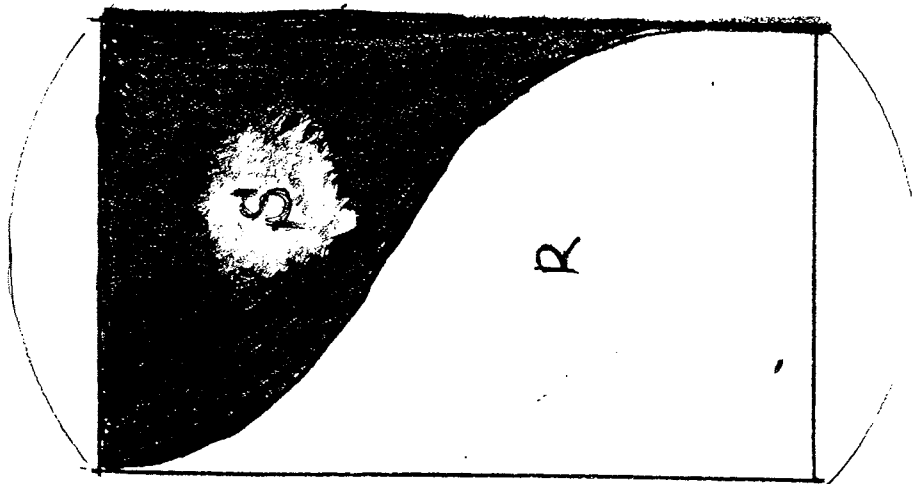


VASTAVIRTAELEVITYS



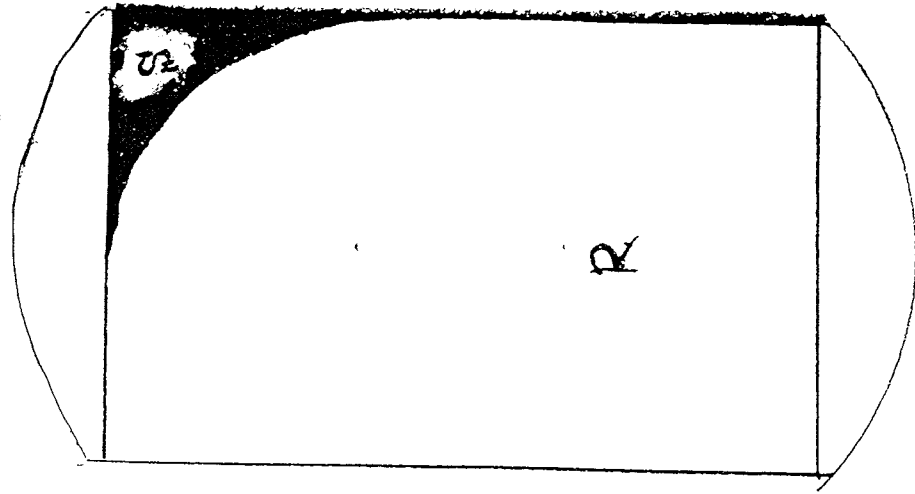
ENNEN ELEVITYSTÄ

TOIMINTA -
SUUNTA

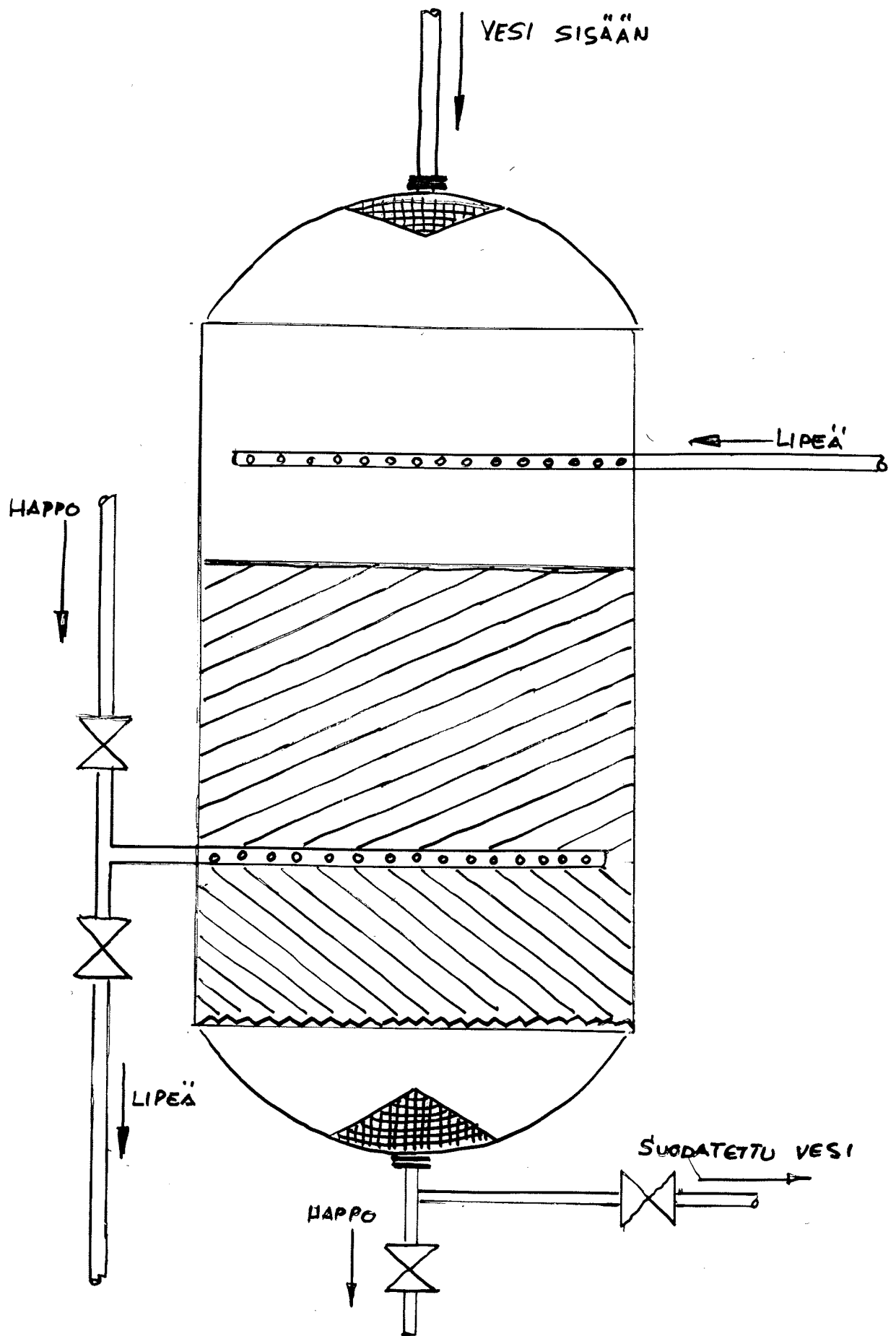


ELEVITYKSEN AIKANA

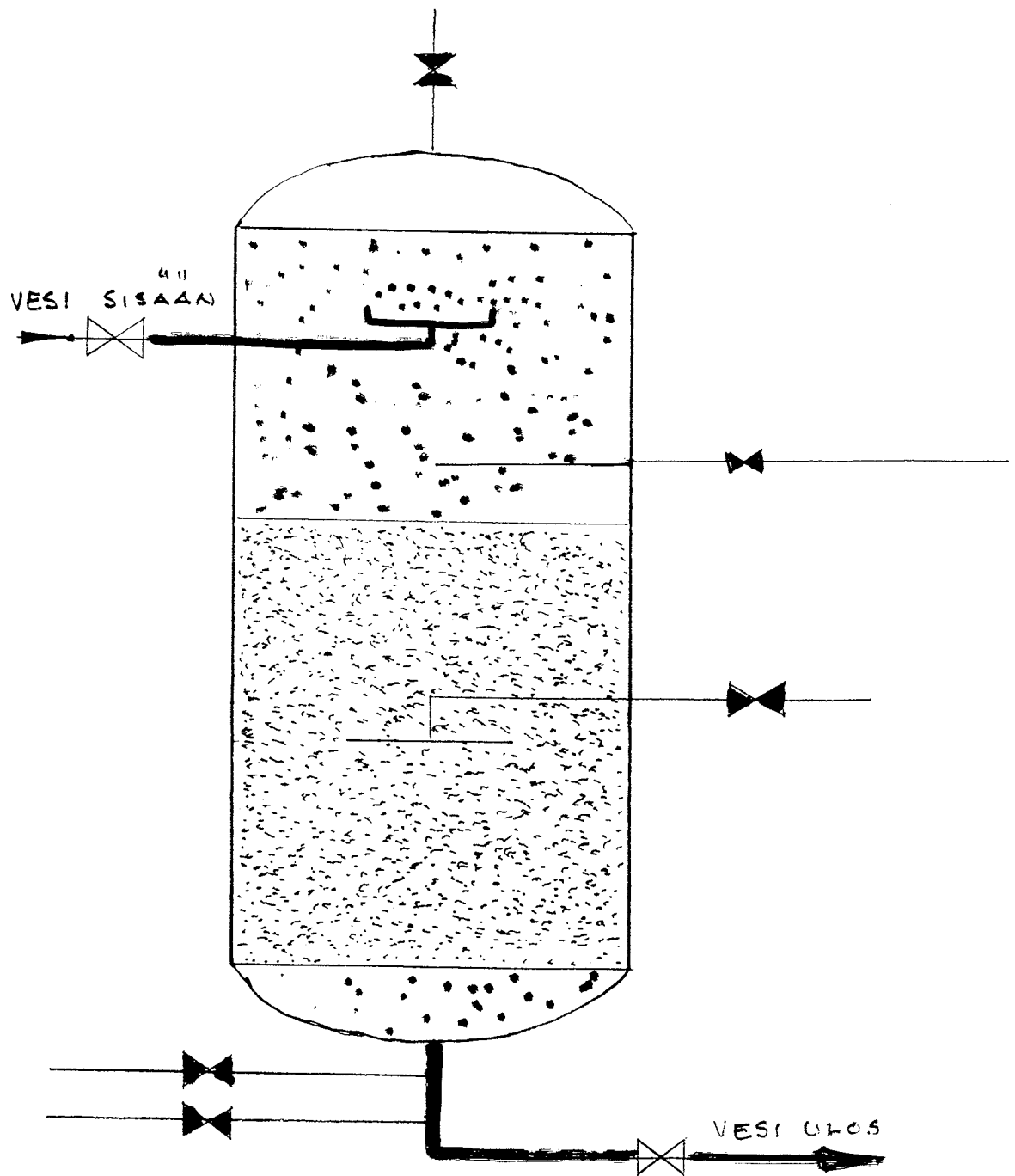
ELEVITYS -
SUUNTA



ELEVITYKSEN JÄLKEEN

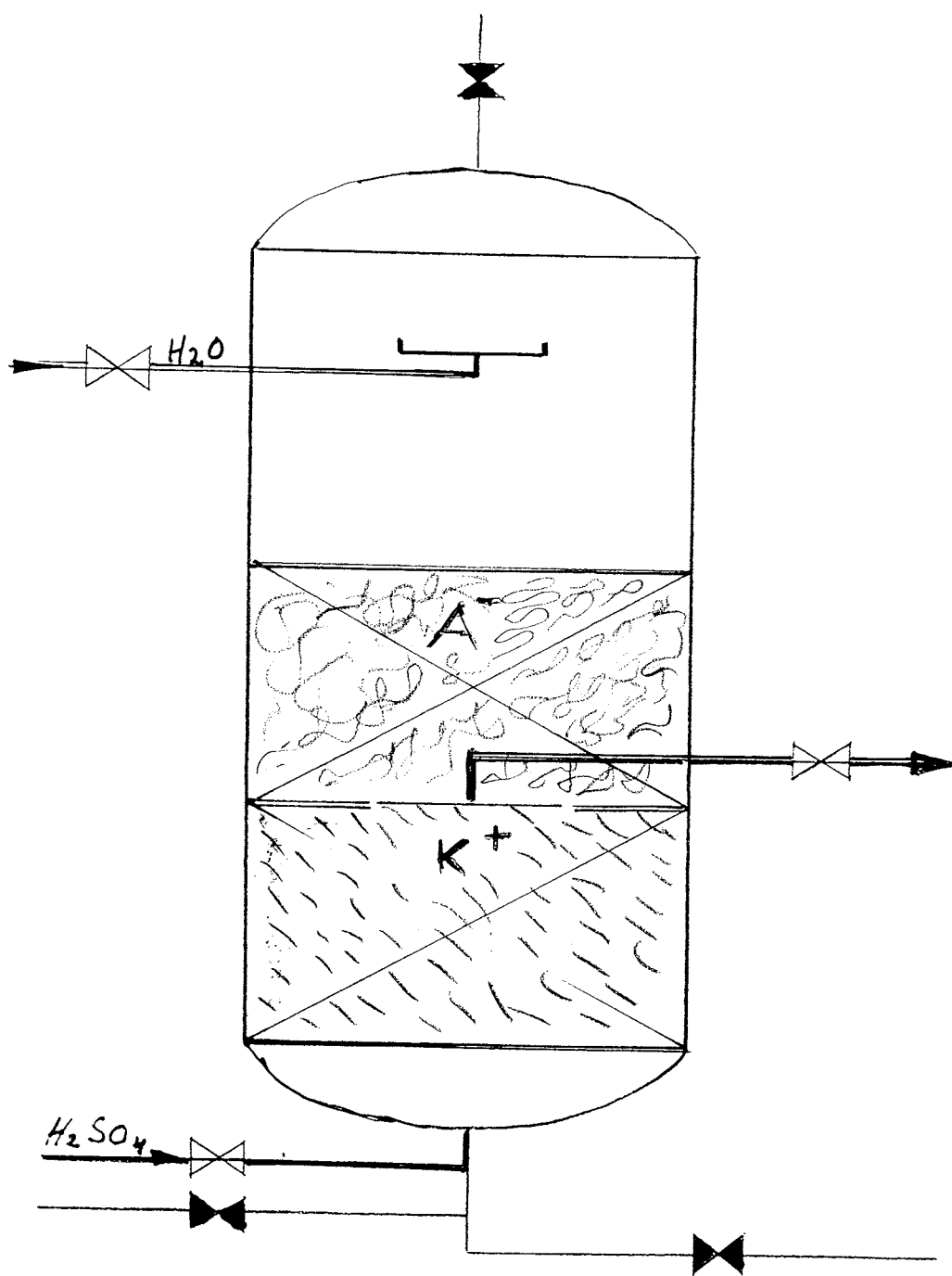


MB - VAIHDIN

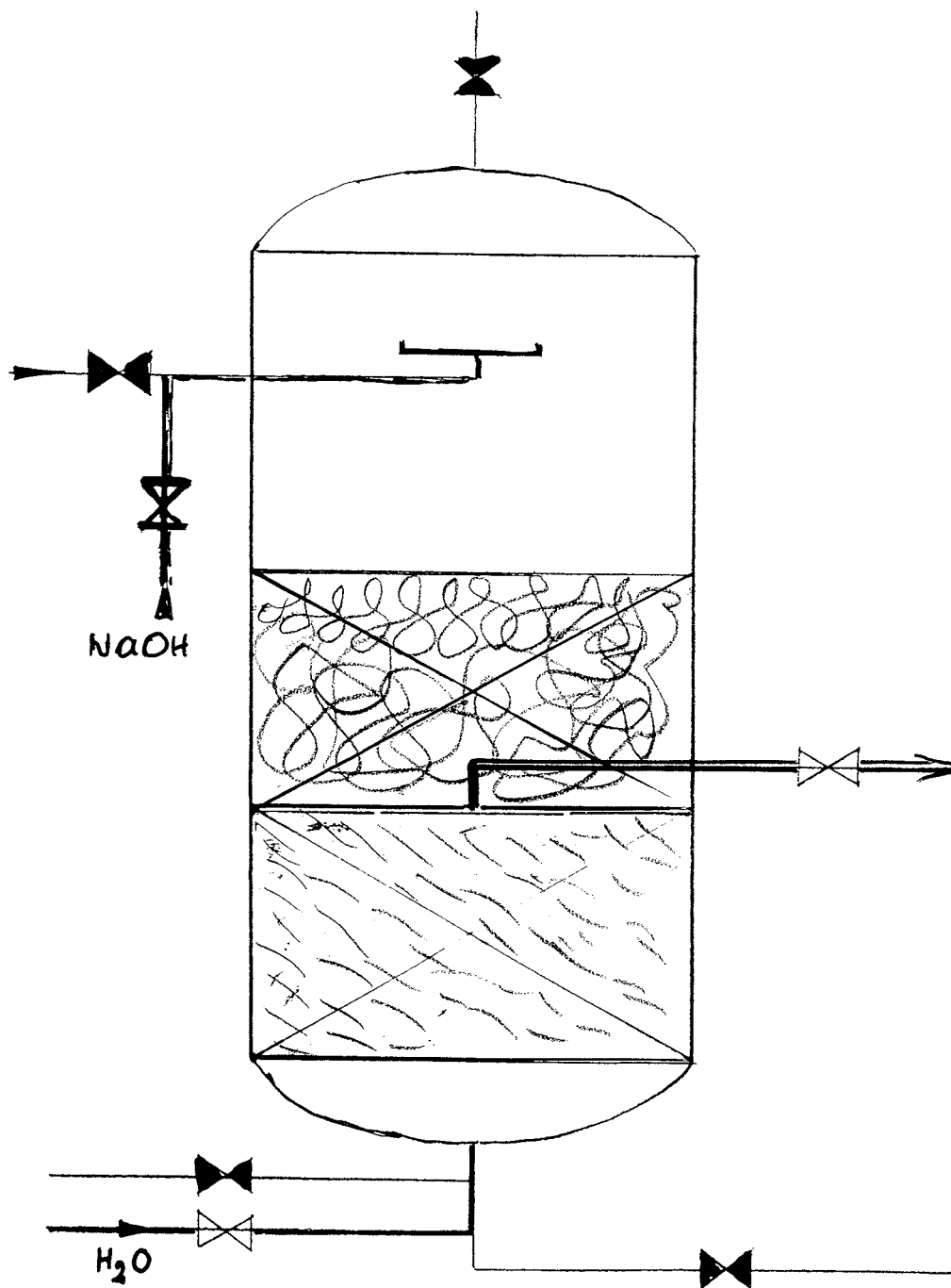


MB-SUODIN

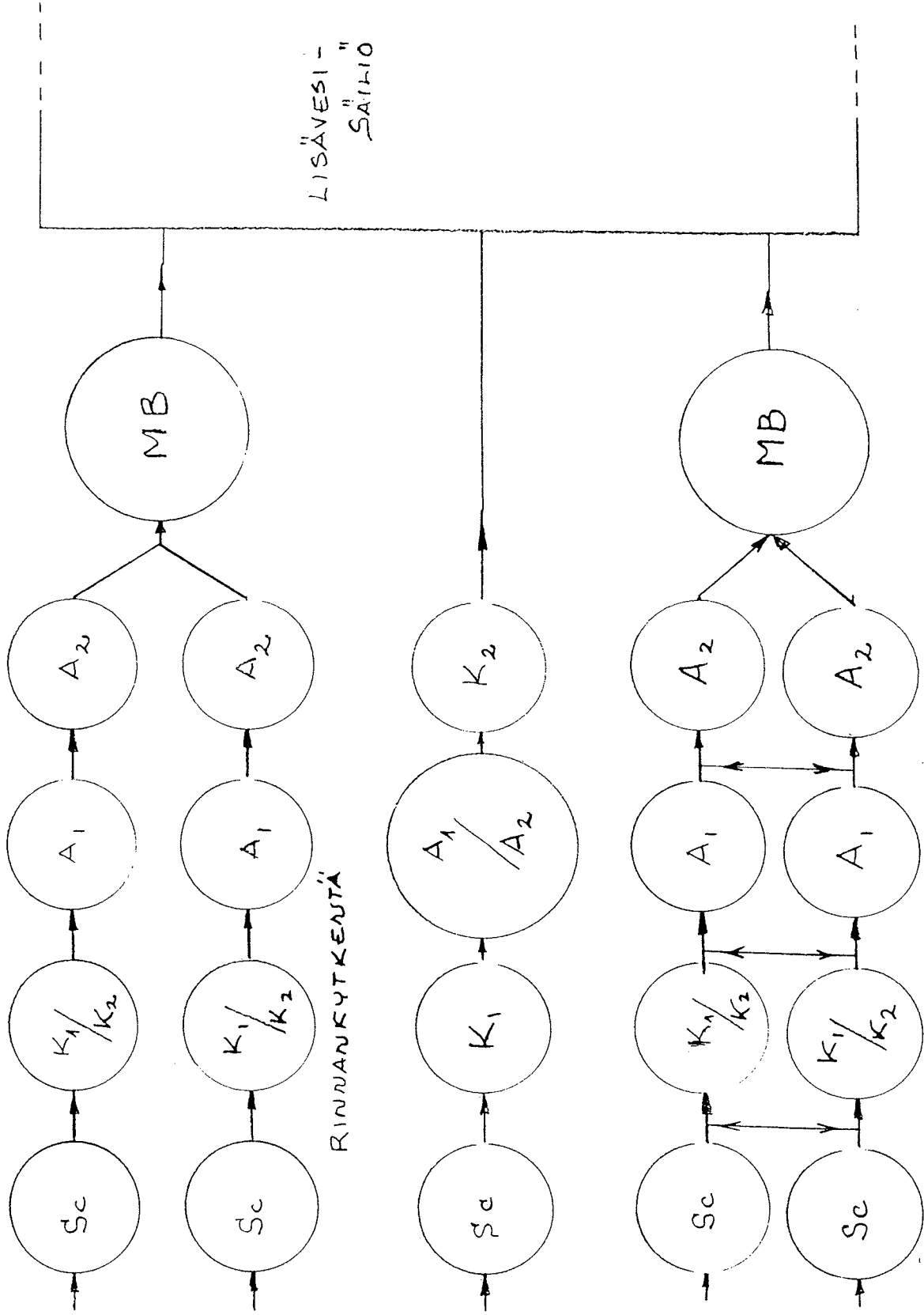
" ASOJAKSO "



K^+ - MASSAN ELVYTYYS



A⁻ - MASSAN ELVYTYYS



LISÄVESI -
SÄILIÖ

RINNANKYTKENTÄ

RISTINKYTKENTÄ

VESIPUMPOSTEN KYTKENTÄMALLIJA

FM Jorma Kiimalainen
Tampereen Prosessi-Insinöörit Oy

Suomen Soodakattilayhdistys ry
17.11.1994

LAUHTEENPUHDISTUS

Soodakattiloiden höyry johdetaan paineensäätöjen jälkeen käyttökohteisiinsa, joita ovat mm.

- turpiinit
- sellu- ja paperikoneiden kuivatussylinterit
- lämmitysjärjestelmät
- keittimet
- jne.

Käyttökohteissaan höyry menettää energiaansa lämpönä ja lauhtuu vedeksi, jonka puhtaus riippuu höyrynkäyttölaitteiden kunnosta, materiaaleista ja käytöstä sekä myös lauhtuneen höyryn puhtaudesta.

Epäpuhtaudet, joita lauhteessa yleensä esiintyy, ovat putkistojen ja laitteiden korroosiotuotteet, raakavesivuotojen suolat, magnetiitti sekä ilmavuotojen happi. Lisäksi prosesseista saattaa laiterikkojen tai epäasiallisesta käytöstä johtuen tulla mitä erilaisimpia aineita lauhteisiin. Ei kauankaan aikaa sitten erään tehtaan keittämön lauhteissa tuli soodakattilan syöttöveteen ja sitä kautta kattilaan tärpättiä, joka hajotessaan hiilidioksidiksi kattilaveden kuumuudessa laski sen pH:n alas. Tällaisten vuotojen ehkäisemiseksi yleensä sellutehtailla hylätään suosiolla esim. lipeä- ja öljylämmönvaihtimien lauhteet.

Puhdistusprosessissa poistetaan epäpuhtaudet lauhteista niin, että vesi on kelpoista kattilan syöttövedeksi.

Lauhteiden puhdistaminen tapahtuu joko mekaanisin keinoin, ioninvaihdolla tai näitä yhdistelemällä.

Mekaanisia lauhteenpuhdistusmenetelmiä:

- paperisuotimet
- patruunasuotimet
- hydroantrasiittisuotimet
- pre-coat-suotimet
- sähkömagneettisuotimet

Ioninvaihtomenetelmiä:

- hartsipäällysteinen pre-coat-suodin
- lauhteenpehmennin - vahva Na^+ elvytteinen kationivaihdin

Mekaaniset menetelmät

Paperisuodatus:

Paperisuotimet ovat nykyisin jo lähes tyystin hävinneet käytöstä, johtuen niiden ylläpidon suuresta työmäärästä.

Paperisuodin on paineastia, jossa on kerroksittain suodatinpaperi - sen alla paperia tukemassa huokoinen pahvi, jota taas alapuolelta tukee metalliverkko. Näitä kolmen komponentin yhdistelmiä on suotimessa useita kerroksia. Veden virratessa suotimen läpi, paperit poistavat kiinteitä partikkeleja kuten ruostetta, magnetiittia jne.

Paperien mennessä hiljalleen tukkoon, nousee suotimen tulo- ja lähtöpuolen välinen paine-ero, jolloin eteen tulee paperien vaihto, sillä muuta regenerointimenetelmää ei ole. Tämä on paljon työtä vaativa operaatio ja siksi muut menetelmät ovat syrjäyttäneet sen lähes kokonaan.

Patruunasuotimet:

Patruunasuodin on paineenkestävä astia, jossa on kudismateriaalilla päällystettyjä, rei'itettyjä putkia, jotka ovat asennetut niin, että säiliöön johdettu lauhde virtaa kudoksen läpi reikäputkeen ja valuu sitä myöten välipohjan alla olevaan ns. pumppaustilaan, josta eteenpäin.

Kudoksen tukkeutuessa nousee paine-ero suotimen yli, jolloin suoritetaan regeneroiva vastavirtahuuhtelu tehostaen sitä ilmapursotuksella tai vaihdetaan patruunat uusiin.

Suodattavina materiaaleina ovat käytettyjä

- nailon
- polypropyleeni
- perlon
- puuvilla

Puuvilla kestää lauhteita, joiden lämpötila ei ylitä jatkuvassa ajossa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$:tta. Korkeammissa lämpötiloissa se hydrolysoituu ja "liimaantuu" tukkoon.

Polypropyleenia voidaan käyttää aina $130\text{ }^{\circ}\text{C}$:een asti.

Hydroantrasiittisuodatus

Hydroantrasiittisuodin on paineastia, mihin on pakattu hienorakeista, autoklaavissa erikoiskäsiteltyä antrasiittia - hydroantrasiittia. Jauheen suodatuskyky perustuu sen suureen ominaispinta-alaan, joka on n. 80 - 90 m²/g.

Olennaista tälle suodatukselle on, ettei lauhteiden korkeakaan lämpötila rajoita suodatusta.

Hydroantrasiitti on mekaanisesti kestävä.

Paine-eron kohotessa suoritetaan vastavirtahuuhtelu.

Pre-coat-suodatus

Pre-coat- (esipäällystetty) suodin muistuttaa periaatteltaan patruunasuodinta. Voitaisiin ajatella patruunasuotimen patruunoiden ulkopinnoille jauhemaisen kerroksen, jolloin se olisi pre-coat-suodin.

Pre-coat-suodinta käytetään silloin kun patruunasuotimen puhdistusaste ei riitä täyttämään puhtausvaatimuksia.

Suodatusyksikkö käsittää suodatinsäiliön elementteineen, massaussäiliön pumppuineen sekä minimikiertopumpun.

Suodinelementit ovat samanlaisia kuin patruunasuotimen patruunat. Nykyisissä laitoksissa käytetään rakoputkia tai viiralla päällystettyjä elementtejä.

Elementtien ulkopinnat päällystetään itsesuodattavalla massalla, jona käytetyimmät ovat selluloosapulveri, kauppanimeltään Solca-flock ja aktiivihiili - joskus Solca-flock'in kanssa yhdessä.

Markkinoille on tullut myös "sekoitelmamassa", jossa on 50 %:a selluloosakuituja, 25 %:a NH₄⁺-muodossa olevaa kationihartsia ja 25 %:a OH⁻-muotoista anionihartsia. Hartsien määrästä johtuen, pre-coat-suotimen ioninvaihtokapasiteetti jää alhaiseksi.

Silloin, kun massassa on selluloosapulveria, ei lauhteiden lämpötila saa ylittää 90 °C.

Suodatettaessa lauhdetta, se pumpataan suotimeen elementtien ulkopuoliseen tilaan, josta se virtaa päällystemassan läpi keskiputkiin ja sitä kautta lauhdekiertoon. Massakerros pidättää mekaaniset epäpuhtaudet sekä siinä tapahtuu mahdollinen ioninvaihto. Kiintopartikkelit tukkivat vähitellen massakerrosta, joka näkyy paine-eron kasvuna. Sen kohotessa tarpeeksi suureksi tulee suodin vastavirtahuuhdella.

Vastavirtahuuhtelun aikana annetaan elementteihin ilmaiskuja, joilloin saadaan vanha, tukkeutunut päällystemassa irotamaan. Massa huuhdellaan viemäriin.

Massaussäiliöön tehdään uudesta pulverista massaliete, joka pumpataan elementtien ulkopuoliseen tilaan erityisellä massauspumpulla, jolla kierrätetään suotimesta läpitulutta vettä massaussäiliön kautta. Tätä jatketaan kunnes elementeissä on riittävä päällystyskerros.

Massa pysyy elementtien pinnalla ainoastaan virtauksen voimalla. Jos ei ole käynnissä päällystyskierto tai normaali suodatustapahtuma, pidetään virtausta yllä minimikiertopumpulla. Se ottaa veden suotimen pumppausosasta kierrättäen sen elementtien ulkopuoliseen tilaan. Näin päällyste ei pääse irtoamaan pinnoilta.

Sähkömagneettisuodin:

Suodinsäiliössä on pohjaritilän päällä 1 - 1,5 m korkea kerros rautakuulia, halkaisijaltaan n. 6 - 9 mm. Ulkopuolella on tasavirtasyöttöinen magnetointikäämi, jolla ajon aikana magnetoidaan rautakuulat. Ne keräävät lauhteista suodatuksen alussa vain magnetoituvat partikkelit. Kun suodinkuulien väliaukot alkavat vähitellen tukkeutua, rupeaa tukkeava sakka suodattamaan myös ei-magnetoituvia partikkeleita. Näin suodatusteho paranee ajon edetessä.

Kun paine-ero nousee liian suureksi katkaistaan magnetointivirta, jolloin magneettisuus katoaa ja suodin huuhdellaan vastavirtaan.

Lauhteiden pehmennys

Raakavesivuodoista johtuvien kovuushaittojen ehkäisemiseen käytetään useissa laitoksissa lauhteenkäsittelyssä kytkentää:

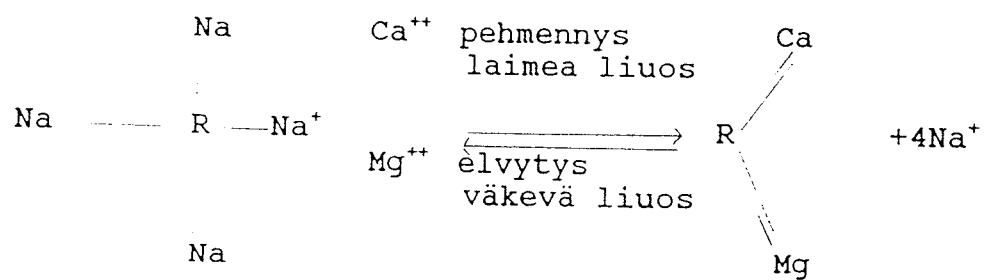
mekaaninen suodin → pehmennyssuodin

Mekaaninen suodin poistaa lauhteista kiintoainepartikkelit ja sen jälkeen pehmennin vaihtaa mahdollisen vuotoveden kovuussuolat (Ca^{++} ja Mg^{++}) massasta irtoaviin Na^{+} -ioneihin.

Pehmennyssuotimen idea on:

"Jos lauhteisiin mahdollisesti vuotaa raakavettä, poistetaan sen kovuus (Ca^{++} ja Mg^{++}), jotteivät ne kattilan lämpötiloissa alkaisi niukkaliukoisina saostumaan kattilakivenä putkien seinämille".

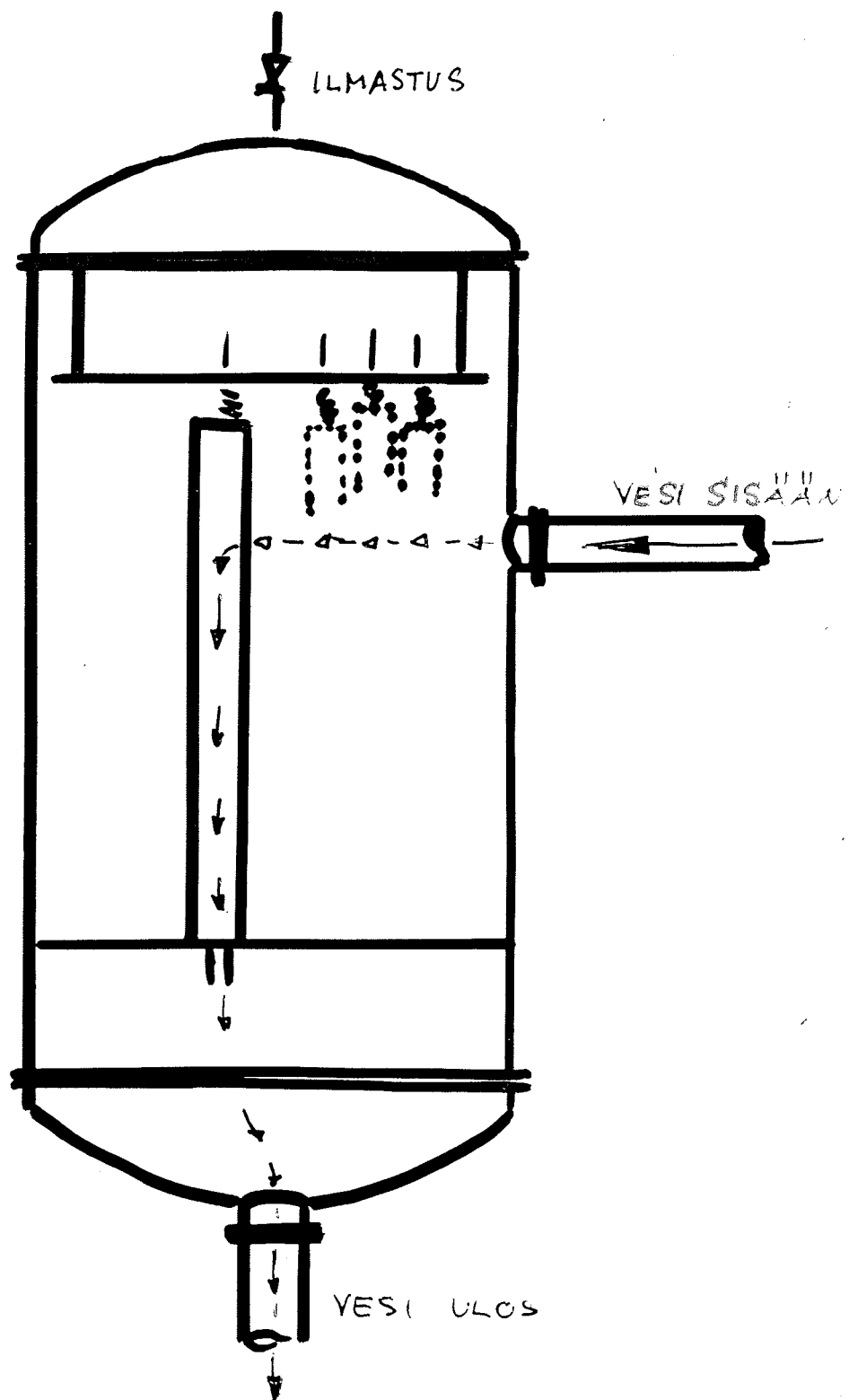
Pehmennyssuodin elvytetään ruokasuolalla (NaCl) tai salmiakilla (NH_4Cl). Yleisin on ruokasuola, mutta jos halutaan lauhteiden pH:n kohoavan, salmiakkielvytys on silloin paikallaan, koska silloin saadaan kaksi kärkeä samalla iskulla - elvytys ja lauhteiden pH:n nosto.



Pehmentimen toiminta

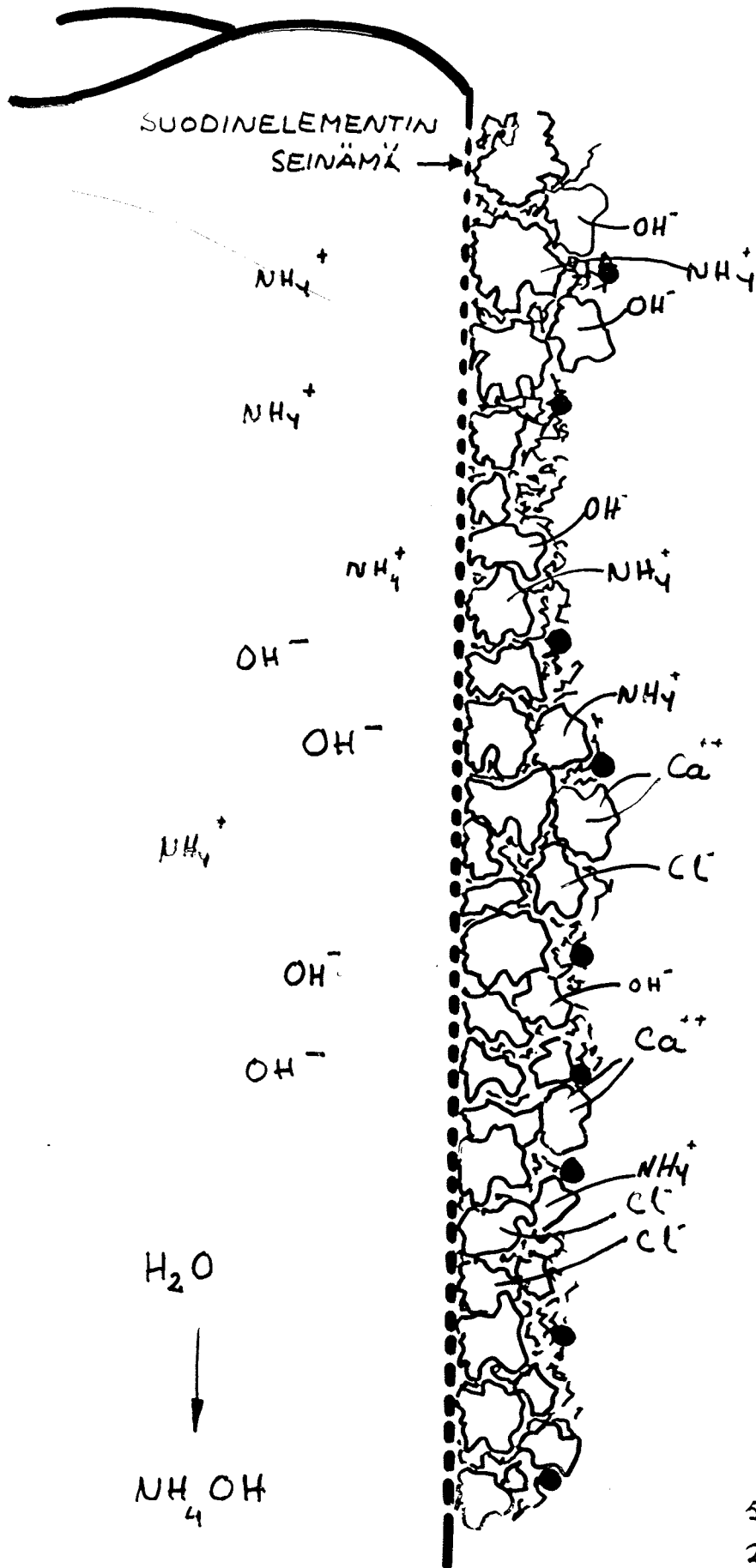
Pehmennyssuotimen ja hartsipulverin käytössä pre-coat-suotimessa on otettava huomioon soodakattilan syöttöveden ja kattilaveden kemikaloitijärjestelmä.

Jos laitoksella käytetään polyamiiniin perustuvaa vesikemiaa, ei tällöin voida käyttää lauhteenkäsittelyssä ioninvaihtoa, koska filminmuodostajaniimit tukkivat ioninvaihtohartsin huokokset ja päällystävät hartsipallot niin, että ioninvaihtotoiminta ehkäistyy.



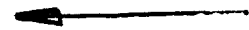
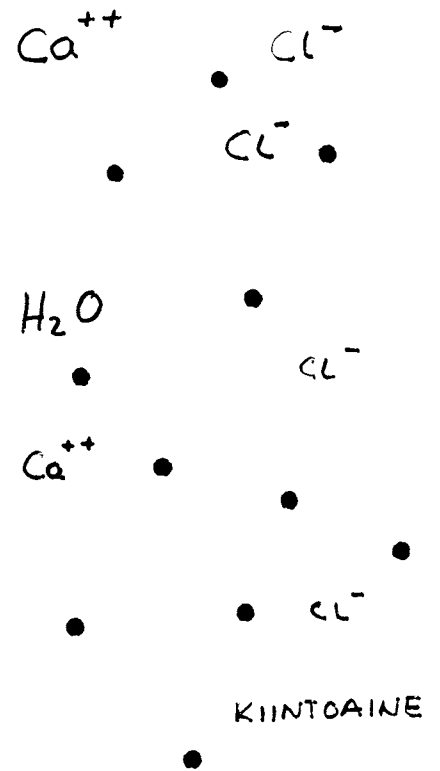
PATRUUNA SUODATTIN

LAUETTEENPUHDISTUS (PRE-COAT)



KATIONIHARTSI NH_4^+ -MUOTO

ANIONHARTSI OH^- -MUOTO

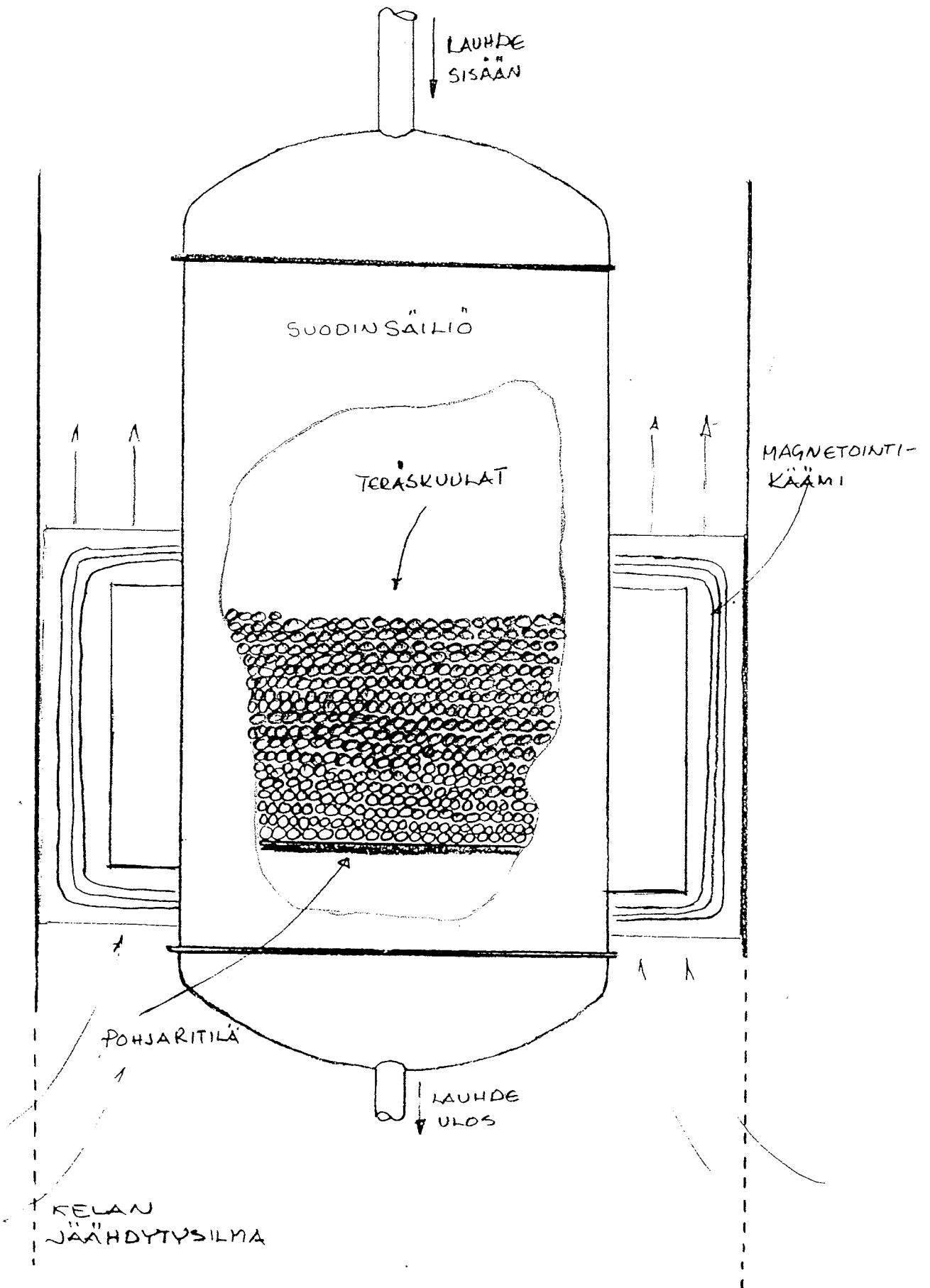


ECODEX X-304 N

50% ORG. KUITUJA

25% K-HARTSIA NH^+

25% A-HARTSIA OH^-



1994-10-25

1 (10)

HÖYRYVOIMALAITOSTEN VESI-HÖYRYKIERRON SEURANTA-ANALYTIikka

1

JOHDANTO

Höyryvoimalaitosten käyttövarmuus ja taloudellisuus asettavat vesikemialle ja sen valvonnalle tiukat vaatimukset. Tämän takia vedenkäsittelylaitosten toimintaa ja vesi-höyrykierron eri vesien laatua tulee valvoa erilaisilla seuranta-analyyseillä.

Seuranta-analytiikka koostuu:

- vallitsevan tilanteen toteamisesta; esim. analyysiarvot ovat ohjearvojen rajoissa tai analyysien todetaan häiriötilanne
- tilanteen ennakoimisesta; jokin analyysiarvo esim. syöttöveden jäännöshappi on jatkuvasti korkea. Tällöin on vaarana, että syve-säiliössä, putkistossa ja ekossa tapahtuu happikorroosiota, joka pahimmassa tapauksessa johtaa esim. vuotoon ekossa
- käyttövarmuuden korottamisesta; analysoidaan "arvoja" - esim. yksittäislauhteiden rauta- ja kuparipitoisuus - tällöin voidaan arvioida koko lauhdejärjestelmän tilaa.

2

YLEISET LAATUVAATIMUKSET

Höyryvoimalaitoksissa on valvottavana seuraavan laisia vesiä:

- Kattilavesi - kattilan sisällä esim. lie-riössä oleva vesi. Kattilavedestä ei saa muodostua kerrostumia kattilan eri osiin, se ei saa syövyttää kattilamateriaalia eikä aiheuttaa kuohumisvaaraa eikä vesi-iskuja.
- Höyry - kattilasta höyrystynyt vesi. Höyryn on oltava niin puhdasta tai sen sisältämien suolojen koostumuksen sellaisen, ettei putkistoihin, venttiileihin, mittalaippoihin tai kulutuspisteisiin synny haittavia kerrostumia. Höyry ei myöskään tiivistyessään saa syövyttää lämpöpintoja.
- Lauhdevesi - kulutuspisteessä lauhtunut höyry. Lauhde ei saa syövyttää lauhdeverkkoa eikä siihen liittyviä varusteita ja laitteita. Teoreettisesti ajatellen lauhteen olettaisi olevan puhdasta ja soveltuvan sellaisenaan syöttövedeksi. Käytännössä asia ei kuitenkaan ole näin yksinkertainen, sillä lauhteeseen tulee monenlaisia epäpuhtauksia esim.

1994-10-25

2

- raakavesivuodoissa kovuutta, sulojä, happea ja hiilidioksidia
- lämmönvaihdinvuodoissa öljyä, ilmaa ja glykolia
- prosessin vuodoissa laitoskohtaisia epäpuhtauksia esim. happamet lauhteet
- Syöttövesi - lisä- ja lauhdevedestä koostuva vesi, jota syötetään kattilaan. Syöttövesi ei saa aiheuttaa syöttöpumpuissa, putkistoissa, esilämmittimissä tai kattilassa saostumia, kerrostumia eikä syöpymiä.
- Lisävesi - häviöiden korvaamiseksi ulkopuolelta tuotu vesi. Lisäveden tulee vedenkäsittelyn jälkeen täyttää syöttöveden laatuvaatimukset.
- Esikäsitelty vesi - karkeista ja kolloidisista epäpuhtauksista puhdistettu vesi. Esikäsitelty vesi ei saa aiheuttaa esipuhdistuksen jälkireaktiota eikä syövyttää, se ei myöskään saa aiheuttaa kerrostumia eikä esim. tukkia vedenkäsittelyn ioninvaihtimia.
- Raakavesi - käsittelemätön luonnonvesi. Eri-laisista raakavesistä - pinta- ja pohjavedet - on valittava käyttötarkoitukseen parhaiten soveltuva.

Liitteessä 1 on esitettyä vesi-höyrykierron periaatekaaviossa ne kohteet, joista epäpuhtauksia voi tuntea kiertoa.

3

VESI-HÖYRYKIERRON ERI VESIEN OHJEARVOT

Seuranta-analytiikan arvioinnissa on tärkeää tuntea laitoksen eri vesien takuuarvot ja takuuedellytykset. Kyseiset arvot ovat laitevalmistajan antamia ja ovat laitoskohtaisia ja riippuvat:

- kattilan rakenteesta, käyttöpainesta ja käytöstavasta
- kattilan suurimmasta paikallisesta lämpökuormasta
- kehitetyn höyryn käyttötarkoituksesta.

Nykyaikaiset höyrykattilat ovat rakenteeltaan kuitenkin siinä määrin samanlaisia, että niille on voitu antaa myös yleisluontoisia ohjearvosuosituksia. Näitä

ohjearvosuosituksia ovat antaneet mm. seuraavat alan asiantuntijat VGB, VdTÜV, EPRI ja DENÅ. Matalapaineisille kattiloille on myös SFS-standardi (SFS 5549).

Ohjearvoja tarkasteltaessa voidaan todeta, että vesihöyrykierron laatuvaatimukset ovat ankarammat paineen kasvaessa ja että läpivirtauskattilassa tulee syöttöveden vastata höyryn laatua.

Turbiinikäytössä höyryn laadun ohjearvot määräytyvät lähinnä turbiinin asettamien vaatimusten mukaisesti. Koska suolojen jakautuminen kattilaveden ja höyryn kesken noudattaa tiettyjä, paineesta riippuvia jakautumiskertoimia, asettavat höyryn ohjearvot osaltaan rajoituksia kattilaveden laadulle. Tosin höyryn laatuun voidaan vaikuttaa myös kattilakonstruktiolla sekä veden erotus- ja höyryn kuivauslaitteilla. Kattilaveden ohjearvoihin vaikuttavia tekijöitä ovat myös kattilan käyttöpaine, ominaiskuorma ja rakenne-tyyppi.

Syöttöveden ohjearvot määräytyvät kattilaveden ohjearvojen perusteella. Mikäli syöttövedtä käytetään höyryn lämpötilan säätöön, on syöttöveden koostumuksen oltava sellainen, ettei ruiskutusjärjestelmille aiheudu ongelmia ja etteivät höyryssä sallitut epäpuhtauspitoisuudet ylity. Syöttöveden ohjearvot puolestaan määräävät sen minkälaisilla menetelmillä lauhdetta puhdistetaan ja lisävedtä valmistetaan. Läpivirtauskattilassa tulee syöttöveden koostumuksen vastata höyryn koostumusta.

Konventionaalisille voimalaitoksille pohjoismaisena yhteistyönä (DENÅ) laaditut höyry-lauhdevesipiirin alkalointitavasta riippuvat ohjearvosuositukset ovat oheisessa liitteessä 2. Kyseisissä ohjearvosuosituksissa on yhdet raja-arvot, joiden alapuolella tulisi toimia. Mikäli laitosta lyhytaikaisesti esim. käynnistysten yhteydessä ajetaan ko. suositusarvoja suuremmilla pitoisuuksilla, tulee kyseiset maksimi-arvot samoin kuin ylityksen sallittu aikajakso sopia laitevalmistajan kanssa. Liitteessä 3 on esitettynä eräiden turbiinin valmistajien lyhytaikaisia maksimi-arvoja.

Saksalaisen VGB:n yli 68 barin laitoksille määrittelemät ohjearvosuositukset ovat liitteessä 4. VGB määrittelee kahdet suositusarvot, varsinaiset ohjearvot ja niitä pienemmät jatkuvan käytön arvot. EPRI sitä vastoin on esittänyt koko höyry-lauhdevesipiirille varsinaisten ohjearvojen lisäksi toiminta-arvot 1, 2 ja 3. Liitteessä 5 on esitettynä kattilaveden natrium- ja fosfaattipitoisuuden suositusarvot paineen funktiona. Toiminta-arvot 1 ovat lievemmat kuin varsinaiset suositusarvot. Niillä voidaan ajaa peruskuormalaitosta enintään kaksi viikkoa vuodessa (kumulatiivisesti 336 h). Toiminta-arvoilla 2 laitosta voidaan ajaa korkeintaan kaksi vuorokautta vuodessa

ja toiminta-arvoilla 3 korkeintaan 8 tuntia vuodessa. Mikäli toiminta-arvot 3 ylittyvät, tulee laitos ajaa hallitusti alas. Todettakoon kuitenkin, että kyseisen tyyppiset rajapitoisuudet ovat laitospkohtaisia.

4

MITATTAVAT SUUREET JA NIIDEN MITTATIHEYD

4.1

Suolanpoistolaitos

Suolanpoistolaitoksen toimintaa tulee valvoa laitoksen häiriöttömän toiminnan takaamiseksi, hartsien kunnon seuraamiseksi sekä syöttöveden vaaditun laadun takaamiseksi. Yleensä kaikilla suolanpoistolaitoksilla on sähkönjohtavuusmittarit, joiden avulla ajojaksoa voidaan seurata. Suuremmilla laitoksilla on nykyisin usein niin ikään natrium- ja silikaattianalysaattorit, joilla voidaan varmistaa valvonta. Analysaattoreista huolimatta ovat myös laboratorioanalyysit tarkastusmittauksina välttämättömiä.

Liitteessä 6 on esitetty VGB:n ehdotus suolanpoistolaitoksen minimianalytiikaksi. Todettakoon, että olisi (VGB:n suosituksia täydentäen) suositeltava valvoa jokaista yksittäistä vaihdinta sähkönjohtavuusmittauksin, koska se lisää käyttövarmuutta.

Eri suolanpoistovaihtumien ehtyminen havaitaan seuraavin analyysien:

- Kationinvaihdin: -m-arvo ja sähkönjohtavuus pienenevät ts. kationin vuoto kasvaa. Vahvan kationinvaihtimen vuoto on aluksi Na-vuotoa ja se voidaan näin ollen todeta myös Na-analysaattorilla.
- Heikkoemäksinen anioninvaihdin (A1): sähkönjohtavuus kasvaa ellei samanaikaisesti edessä oleva K-vaihdin ehdy. Heikkoemäksisen anioninvaihtimen vuoto on kloridivuotoa.
- Vahvaemäksinen anioninvaihdin (A2): silikaatin läpimurto; ei vaikuta kuitenkaan sanottavasti sähkönjohtavuuteen ja voidaan havaita vain SiO₂-analyysien.

Vaihtimen normaalia suurempi pesuvesimäärä - erityisesti A1 - on osoituksena hartsin kemiallisesta saastumisesta. Painehäviön kasvaminen on puolestaan merkki hartsin mekaanisesta pilkkoutumisesta. Suolanpoistolaitoksen toiminnan seuraamiseksi tulisikin kirjata muistiin tuotetut nettovesimäärät, elvytyskemikaalien kulutus sekä elvytys- ja pesuvesimäärät. Havainnollisen kuvan vaihtimen toiminnasta saa graafisella esityksellä, esim. A1-hartsin tilasta saa hyvän käsityksen piirtämällä esityksen pesuvesimäärä/elvytys kumulatiivisen nettovesimäärän funktiona. Suositeltavaa

olisi ajoittain tarkastaa kunkin vaihtimen kapasiteetti ja verrata saatua arvoa takuuarvoon. Laboratoriotutkimuksin voidaan myös tarkkailla hartsin tilaa ja verrata saatuja arvoja uuden hartsin vastaaviin arvoihin. Tällaisia analysoitavia arvoja ovat raeko, tasasuuruuskerroin, vesipitoisuus ja kapasiteetit.

4.2

Vesi-höyrykierto Vesi-höyrykierron analyttisen valvonnan laajuus määräytyy ensisijaisesti laitoksen teknisestä tasosta ja halutusta käyttövarmuudesta.

Valvottava analytiikka voidaan jakaa arvoihin, joilla

- selvitetään laitoksen kulloinenkin käyttötilanne
- ennakoidaan tuleva tilanne sekä estetään mahdolliset häiriöt
- korotetaan käyttövarmuutta.

Eripuolilla vesi-höyrykiertoa on rakennettu näytteenottoyhteitä, joista näytteen laatua seurataan jatkuvatoimisilla mittauksilla, analysaattoreilla ja käsimittauksilla. Käsimittauksia tekevä laboratorio työskentelee yleensä päivisin normaalityöajan puitteissa, joten jatkuvatoimisilla mittauksilla on tärkeä tehtävä laitoksen valvonnassa. Käsimittauksilla yleensä ainakin korkeimmissa paineissa täydennetään ja varmistetaan jatkuvatoimisten mittausten ja analysaattorien toimintaa.

Liitteissä 7 ja 8 on esitettynä VGB:n työryhmän julkaisemat vähimmäisanalytiikat eri laitostyypeille ja liitteessä 9 analytiikka normaaliajotilanteessa keskipainelaitoksille.

4.3

Mitattavat suureet

4.3.1

Sähkönjohtavuus Veden sähkönjohtavuus on erittäin herkkä indikaattori veden ja höyryn ionisoituville epäpuhtauksille. Sen jatkuvatoiminen mittaaminen on eräs tärkeimmistä valvottavista arvoista vesi-höyrykierrossa, tosin se epäspesifisyytensä takia tarvitsee rinnalleen muita analyysejä. Sähkönjohtavuuden herkkyyttä ja valvonnan tarkkuutta parannetaan kytkemällä mittauksen eteen happoelvytetty näytekationinvaihdin. Kyseisessä vaihtimessa poistuvat valvonnan kannalta "haitalliset" haihtuvat alkalit sekä neutraalit suolat muuttuvat vastaaviksi hapoiksi, joiden sähkönjohtavuus on huomattavasti suurempi kuin neutraalisuolan. Todetakaan, että lipeävuotoa ei voida todeta happoelvytetyn näytekationinvaihtimen jälkeisellä sähkönjohtavuusmittauksella.

Sähkönjohtavuutta voidaan käyttää myös epäsuorasti pH-arvon valvontaan. Liitteessä 10 on esitettyä pH-sähkönjohtavuusriippuvuus ammoniakille.

Sähkönjohtavuuden suhteen on kuitenkin todettava, että laitoksissa, joissa on pehmennyssuodatin ja vedessä on bikarbonaatteja (CO_2) on höyryn puhtauden valvonnassa natriummittaus parempi, sillä höyryyn siirtyvä CO_2 suurentaa sähkönjohtavuutta.

4.3.2

pH-arvo, p-luku ja fosfaatti

pH-arvon mittauksen tärkeys vesi-höyrykierron analytiikassa riippuu ajotavasta (alkalointitavasta).

Käytettäessä suolatonta vettä ja haihtuvia alkaleja voidaan pH-arvo määrittää epäsuorasti sähkönjohtavuudella kuten edellä todettiin.

Lieriökattilalla alkalisessa ajotavassa pH-arvo, p-arvo samoin kuin fosfaatti (mikäli sen annostelu on perusteltua) ovat tärkeitä valvottavia suureita.

Teräksen liukoisuus veteen on riippuvainen pH-arvosta. pH-arvon ollessa alle 5 teräs liukenee vetyä kehittäen. pH-alueella 5 - 9,5 hapen diffuusio materiaalin pinnalle on korroosionopeutta määräävä tekijä. pH-arvoilla yli 9,5 happikorrosio on minimissään, joskin korkeilla pH-arvoilla on olemassa jännityskorroosiovaara.

Kuparin liukoisuus ammoniakaalisessa vedessä kasvaa hapen läsnä ollessa ja on minimissään pH-alueella 8 - 9.

Hiilidioksidi joutuessaan vesi-höyrykiertoon vaikuttaa alentavasti pH-arvoon ellei samanaikaisesti käytetä haihtuvaa alkalia.

4.3.3

Liuennot happi

Suolapitoisissa vesissä (sähkönjohtavuus yli 0,02 mS/m) on liuennot happi ehkä yleisin korroosion aiheuttaja. Korroosionopeus on funktio happipitoisuudesta ja siksi hapen pitoisuus onkin ankarasti rajoitettu. Mikäli veden sähkönjohtavuus alkalisessa ajotavassa on alhainen, voidaan sallia jopa jäännöshappipitoisuus 0,1 mg/kg. Paras indikaattori lauhduttimen ja yleensä ilmavuoodoissa on kuitenkin sähkönjohtavuus varustettuna happoelvytetyllä näytekatationin-vaihtimella, sillä CO_2 korottaa sähkönjohtavuutta.

Laitoksissa, joissa on kombivesikemia tai neutraalivesikemia, on ohjearvo happipitoisuudella ja sen valvonta on tärkeää.

4.3.4

Kokonaisrauta ja -kupari

Ohjearvot ylittävät rauta- ja kuparipitoisuudet "normaaliajossa" ovat merkinä järjestelmän korroosiosta. Pitoisuudet voivat vaihdella käynnistyksissä ja suurissa kuorman muutoksissa.

Edellytys teräksen kestämiselle kattilavesiolosuhteissa on, että materiaalin pinnalla saadaan muodostumaan suojaava oksidikalvo, joka alkalisisä ajotavassa on magnetiitti ja kombivesikemiassa (ja neutraalisessa vesikemiassa) hematiittipitoinen.

Ohjearvot ylittävä kuparipitoisuus on yleensä seurausta kuparimateriaalista valmistetun lauhduttimen syöpymisestä, erityisesti silloin, jos lauhduttimessa on ilmavuotoja.

4.3.5

Silikaatti

Kun suolanpoistolaitos toimii moitteettomasti, ei lisävedessä mene silikaattia vesi-höyrykiertoon. Mikäli raakavedessä on kuitenkin kolloidista silikaattia, jota ei ole saatu poistettua vedenkäsittelyllä (saostus), näkyy se kattilaveden kohoavana silikaattipitoisuutena. Kolloidinen silikaatti muuttuu kattilassa korkeassa paineessa ja lämpötilassa liukoiseen muotoon.

Silikaattia voi päästä vesi-höyrykiertoon lauhdutin- ja lämmönsiirrinvuodoissa. Höyryn liian suuri silikaattipitoisuus aiheuttaa kerrostumia turbiinin siivistöön sekä mikäli kattilavedessä on kovuutta ja alumiinia erittäin vaikeasti poistettavan kattilakivikerrostuman.

4.3.6

Natrium ja kalium

Kun suolanpoistolaitos toimii moitteettomasti, ei lisäveden mukana vesi-höyrykiertoon pääse natriumia ja kaliumia. Mikäli laitoksella on lauhdutin tai lämmönsiirrinvuoto, pääsevät natrium ja kalium vesi-höyrykiertoon ellei laitoksella ole suolanpoistolla varustettua lauhteenpuhdistusta.

Myös natrium ja kalium muodostavat suolakerrostumia turbiinin siivistöön, jos niiden pitoisuus on liian suuri.

4.3.7

Kovuus

Veden kovuutta edustaa kalsiumin ja magnesiumin summa. Mikäli vesi-höyrykierrossa esiintyy kovuutta, se on osoitus lauhdutin tai muusta raakavesivuodosta. Mikäli laitoksella on pehmenyys-suodatin lisäveden valmistuksessa, kovuus voi olla osoitus pehmenyys-suodattimen kapasiteetin ylityksestä.

4.3.8

Orgaaninen aines Vesi-höyrykierron orgaaninen aines johtuu riittämättömästä lisäveden puhdistuksesta tai vuodoista lauh-teeseen. Orgaanisen aineen mittana käytetään vielä yleisesti KMnO_4 -kulutusta, mutta myös TOC sekä jos-sain määrin UV-ekstinktion mittaus ovat käytössä.

Suuri orgaanisen aineen määrä kattilavedessä aiheut-taa kattilaveden kuohumisen ja näin ollen kattila-vesipisaroiden pääsyn höyryyn. Lieriökattiloilla ve-den orgaanisen aineksen samoin kuin muidenkin epäpuh-tauksien määrää voidaan pienentää jatkuvalla ulospu-halluksella.

4.4

Jatkuvatoimiset käyttömittaukset

Nykyään on saatavilla jo lähes kaikkiin vesi-höyry-kierron analyysihin luotettava jatkuvatoiminen mit-taus. Se miten laaja jatkuvatoiminen mittaus laitok-selle valitaan, riippuu laitoksen paineesta, kytken-nästä ja käyttöolosuhteista.

Jatkuvatoimisilla mittauksilla ei voida korvata ke-mian laboratorion henkilökuntaa, sillä ne eivät pysty arvioimaan analysoidun arvon oikeellisuutta. Jatkuva-toimiset mittaukset ovat kuitenkin tehokas tapa täy-dentää analyttistä valvontaa. Laboratorion henkilö-kunnan tulee huoltaa ja kalibroida jatkuvat mittauk-set sekä tehdä tarvittavat vertailuanalyysit. Mikäli mittausten valvonta ei ole riittävän tehokas, saattaa jatkuvista mittauksista olla pelkästään haittaa, kos-ka ne tällöin antavat väärän kuvan vesi-höyrykierron tilasta käyttöhenkilökunnalle.

Yleisesti käytettyjä jatkuvatoimisia mittauksia ovat:

- sähkönjohtavuus
- pH-mittaus
- happimittaus
- natriummittaus
- silikaattimittaus
- hydratsiinimittaus
- kovuusmittaus.

5

NÄYTTEENOTTO

Vesi-höyrykierron analytiikkaan on kehitetty tarkkoja ja luotettavia analyysimenetelmiä. Jotta kyseisistä menetelmistä olisi hyötyä, tulee tutkittavan näytteen vastata näytteenottokohdassa virrannutta päävirtaa. Siksi näyte on otettava niin, ettei näytteen otossa, jäähdytyksessä tai säilytyksessä tapahdu virheelli-siin tuloksiin johtavia muutoksia.

Vesi-höyrykierron näytteen tilat voidaan jakaa

- yksifaasivirtaukseen ts. veteen jossa on ioneina tai liuenneena esim. happea, ammoniakkia, hydratsiinia tai liukoisia korroosiotuotteita
- useampi faasinen virtaus, jossa on vedessä esim. liukenemattomia korroosiotuotteita tai höyryssä vesipisaroita.

Näytteenottojärjestelmä muodostuu

- päälaitteen näytteenottopisteeseen asennusta näyteyhteestä, joka on mitoitettu vastaamaan päälaitteen vaatimuksia. Liitteissä 11 ja 12 on esitettynä Energia-Ekonon näyte-standardit sekä vedelle että höyrylle.
- haponkestävästä teräksestä valmistetusta näyteputkistosta ja venttiileistä
- haponkestävästä teräksestä valmistetusta näytejäähdyttimestä.

Näytteenottojärjestelmä on edullista järjestää keskitettynä sillä tällöin voidaan

- tarkastaa näytteen virtaus ja lämpötila helposti
- analysaattorien virhetoiminnat on helposti havaittavissa
- analysaattorien huolto on helpommin suoritettavissa kuin hajautetussa näytteenotossa
- voidaan käyttää monipisteanalysaattoreita
- näytteen jäähdytykseen voidaan käyttää suljettua jäähdytysvesikiertoa taloudellisemmin.

Vesi-höyrykierron valvonnan kannalta on ensiarvoisen tärkeää, että näytepisteet on sijoitettu oikein. Mikäli näyte ei kerro päävirran todellista tilaa, ei analytiikalla ja analysaattoreilla saavuteta haluttua tulosta. Yleisperiaatteena voidaan todeta, että näyte tulisi ottaa jokaisen laitteen jälkeen jossa vettä käsitellään, siihen annostellaan jotain kemikaalia tai veteen voi päästä epäpuhtauksia. Tavallisimmat näytteenottokohteet ovat mm.:

- vedenkäsittelylaitos eri suodinten jälkeen
- puhdasvesisäiliöt (lisävesisäiliöt)
- lämmitetyt lisävesisäiliöt
- syöttövesi kaasunpoisto/säiliö
- syöttövesi imupuoli/painepuoli

- kattilavesi
- dolezal-lauhde
- kylläinen höyry
- tuorehöyry
- lauhde lämmönvaihtimilta/lauhduttimelta
- lauhde pumppujen jälkeen
- lauhde lauhteenpuhdistuksen jälkeen
- lauhde ennen kaasunpoistoa
- lauhdesäiliö.

KIRJALLISUUS

Kurkela S, Vesikemian vaikutus kattilalaitoksen käyttökään, Voimalaitos- ja kunnossapito 92, Tampere 18 - 20.11.1992, 9 s.

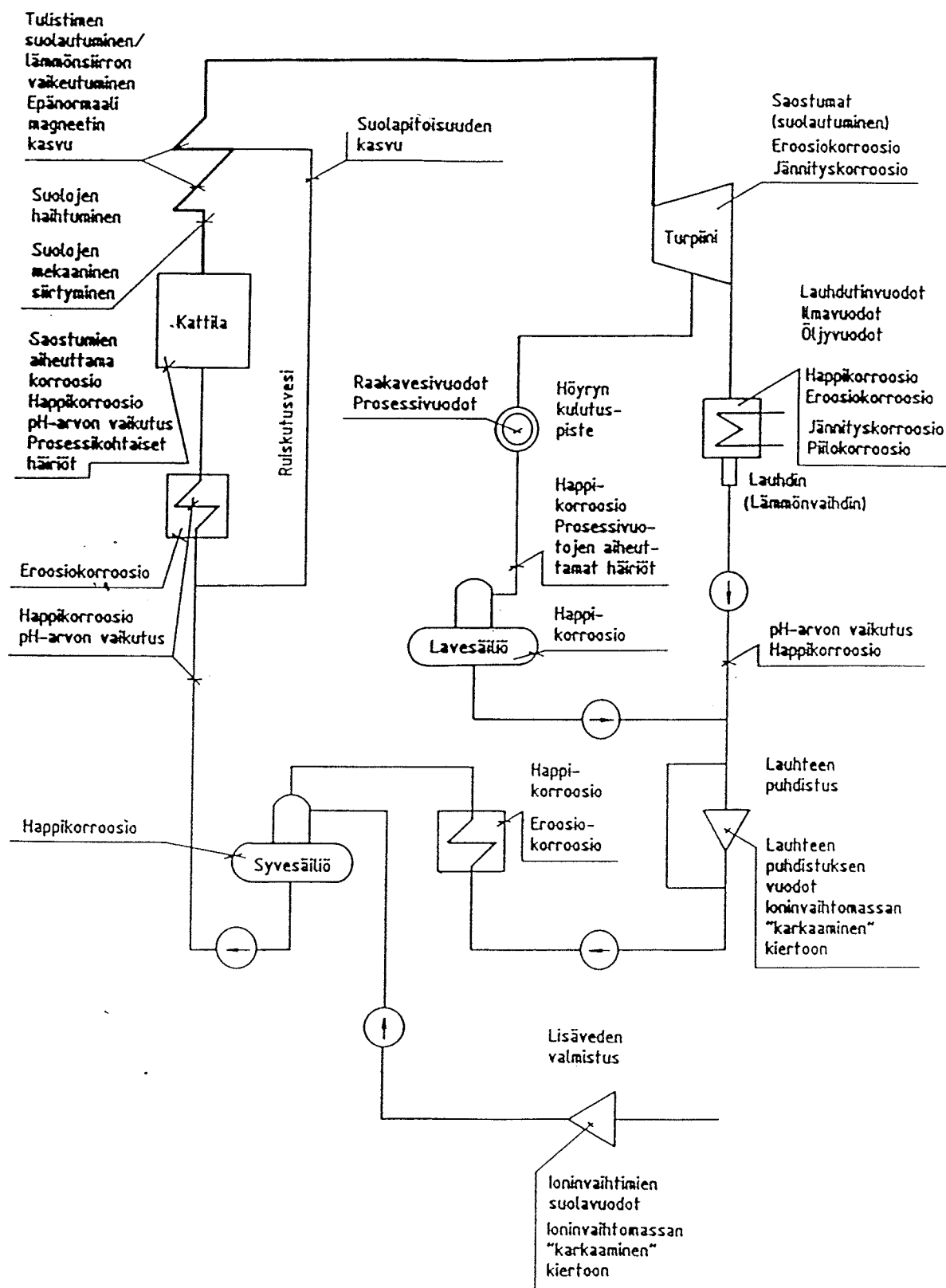
Tunturi P (toimittaja), Korroosiokäsikirja, Hangan Kirjapaino Oy; Hanko, 1988, 966 s.

Orsa R, Vesi- ja höyrypuolen korroosio ja kerrostumat, INSKO 30-83 IV, Helsinki, 1982, 12 s.

VGB - Richtlinien für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampfzeugungen über 68 bar zulässigen Betriebsüberdruck, VGB-R 450 L.

VGB - Handbuch, Chemic im Kraftwerk, Band II, Analyserverfahren, Essen, 1973

Voimalaitosten vedenkäsittelyn perusteet, Energiataloudellinen yhdistys



Epäpuhtauksien tunkeutuminen höyry-lauhdevesikiertoon ja niiden aiheuttamia häiriöitä .

VOIMALAITOKSEN VEDENLAATUOHJEET

DENÄ:n vesihöyrykierron ohjearvosuositukset 1985 (Dansk Kedelforening + Energia-Ekono + Norsk Dampkjelforening + Ångpanneföreningen)

KATTILAVESI normaalirakenteisille höyrykattiloille, joissa on turbiinikäyttöä varten erittäin tehokkaat vedenerotuslaitteet.

Lieriöpaine Tulistettu höyry	Ylipaine Ylipaine	bar bar	24 22	35 32	67 62	90 84	125 110	160 140
pH ₂₅ yläraja		<	9,1 + lg γ ₂₅ [mS/m] ^{x)}					
pH ₂₅ alaraja		>	9,5	9,5	9,0	9,0	8,5	8,5
p-arvo	I II	mval/kg mval/kg	< 8 1-8	6 1-6	2 1-2	0,75	0,20	0,05
Konduktiivisuus	γ ₂₅ ^{x)}	mS/m	< 400	350	80	40	15	4
Natrium & kalium	Na	mg/kg	< 800	650	150	80	30	8
Fosfaatti	PO ₄ II	mg/kg	10-20	< 15	< 15	2-6	2-6	2-6
Silikaatti	SiO ₂	mg/kg	< 60 + 6 p	35 + 3,5 p	7	3,0	1,0	0,35
KMnO ₄ -kulutus		mg/kg	< 300	200	80	40	15	5

VEDENEROTUSKYKY kattiloilla on hyvin yksilöllinen. Turbiinikäytössä on valvottava höyryn puhtautta sekä tämän perusteella määriteltävä sallittava kattilaveden korkein suolapitoisuus kullekin kattilalle yksilöllisesti. Tämä suolapitoisuus saattaa olla paljon alempi kuin taulukossa mainitut arvot.

LÄMPÖKUORMAN noustessa kattilassa paikallisestikin yli 230 kW/m² olisi kaikilla kattilapaineilla sovellettava, SiO₂ lukuunottamatta, 160 bar ohjearvoja, syöttövesi >67 bar ohjearvosuositusten mukaisesti.

I. Maksimi p-arvo vedenkäsittelystä riippumatta.

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

x) γ₂₅ = konduktiivisuus kattilavedessä analysoituna neutraloidusta näytteestä 25 °C.

VESI-HÖYRYKIERTO

Vesilaatu			Puhdas vesi	Lisävesi MB:n jälkeen	Syöttövesi ja lauhde					Kyllästetty höyry tulistimeen		
Analyysiarvot					Lieriöpaine Ylipaine bar		Läpivirtauskattila Ajotapa			Turbiinikäyttö Lieriöpaine bar		Ilman turbiinia
					≤ 67	> 67	Alkaali	Kombi	Neutraali	≤ 40	> 40	
pH ₂₅				>6	8,5-9,5*		9,0-9,5*	8,0-8,5	>6,5			
Happi	O ₂	mg/kg			<0,01	<0,01	<0,01	0,15-0,30***	>0,05***			
Kovuus		mval/kg <		0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001			
Kokonaisrauta	Fe	mg/kg <	0,05		0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Kokonaisalumiini	Al	mg/kg <	0,10									
Kokonaiskupari	Cu	mg/kg <			0,01	0,003	0,003	0,003	0,003	0,01	0,003	
KMnO ₄ -kulutus		mg/kg <	10	3	Kattilavesi- vaatimukset huomioon ottaen							
Silikaatti	SiO ₂	mgkg <	0,02				0,02	0,02	0,02	0,02	0,02**	
Natrium & kalium	Na	mg/kg <	0,02				0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,1
Konduktiivisuus	γ ₂₅	mS/m <	0,05					0,04-0,1	0,025			
Konduktiivisuus	****	mS/m <				0,02	0,02	0,02				
Öljy + liete + vaahtoaineet				Ei osoitettavissa								

* Ellei syöttöpumpun valmistaja vaadi korkeampaa pH-arvoa. Alkalointi yli 67 bar kattiloilla mieluummin - läpivirtauskattiloilla pelkästään - haihtuvilla alkaleilla. Mikäli järjestelmässä on kuparimetalleja, on höyryn ja lauhteen pH₂₅-yläraja 9,2.

** Mikäli turbiinissa tulisi esiintymään silikaattivaikkeitä, suositetaan kattilaveden ja höyryn SiO₂-pitoisuuksien alentamista puoleen yllämainituista pitoisuuksista.

*** Kattilaan menevässä vedessä

**** Happoelvytetyn kationinvaihtimen jälkeen.

Ohjearvojen soveltamisesta yksityistapauksissa olisi neuvoteltava Energia-Ekonon kanssa.

Taulukko 2. Turbiinin valmistajien ohjearvoja ja sallittuja ohjearvojen ylityksiä /4/.

Tafel 113: Anforderungen an den Dampf während unterschiedlicher Betriebszustände

	General Electric			Westinghouse			Kraftwerk Union AG		
	Dauerbetrieb	100 h	24 h	Dauerbetrieb	2 Wochen	24 h	Richtwerte Dauerbetrieb (nach VGB)	Normal-Betriebswerte	Anfahr-betrieb
Leitfähigkeit (H-Kat.) $\mu\text{S}/\text{cm}$	< 0,2	0,5	1	< 0,3	< 0,3–0,5	0,5–1,1	< 0,2	< 0,1	< 0,5
Na mg/kg	< 0,003	< 0,006	< 0,010	< 0,005	0,005–0,010	0,010–0,020	< 0,01	< 0,005	< 0,02
Cl mg/kg				< 0,005	0,005–0,010	0,010–0,020			
SiO ₂ mg/kg				< 0,010	0,010–0,020	0,020–0,050	< 0,02	< 0,01	< 0,05
Fe mg/kg				< 0,020			< 0,02	< 0,005	< 0,05
Cu mg/kg				< 0,002			< 0,003	< 0,001	< 0,01
O ₂ mg/kg				< 0,010	0,010–0,030	0,030–0,100			

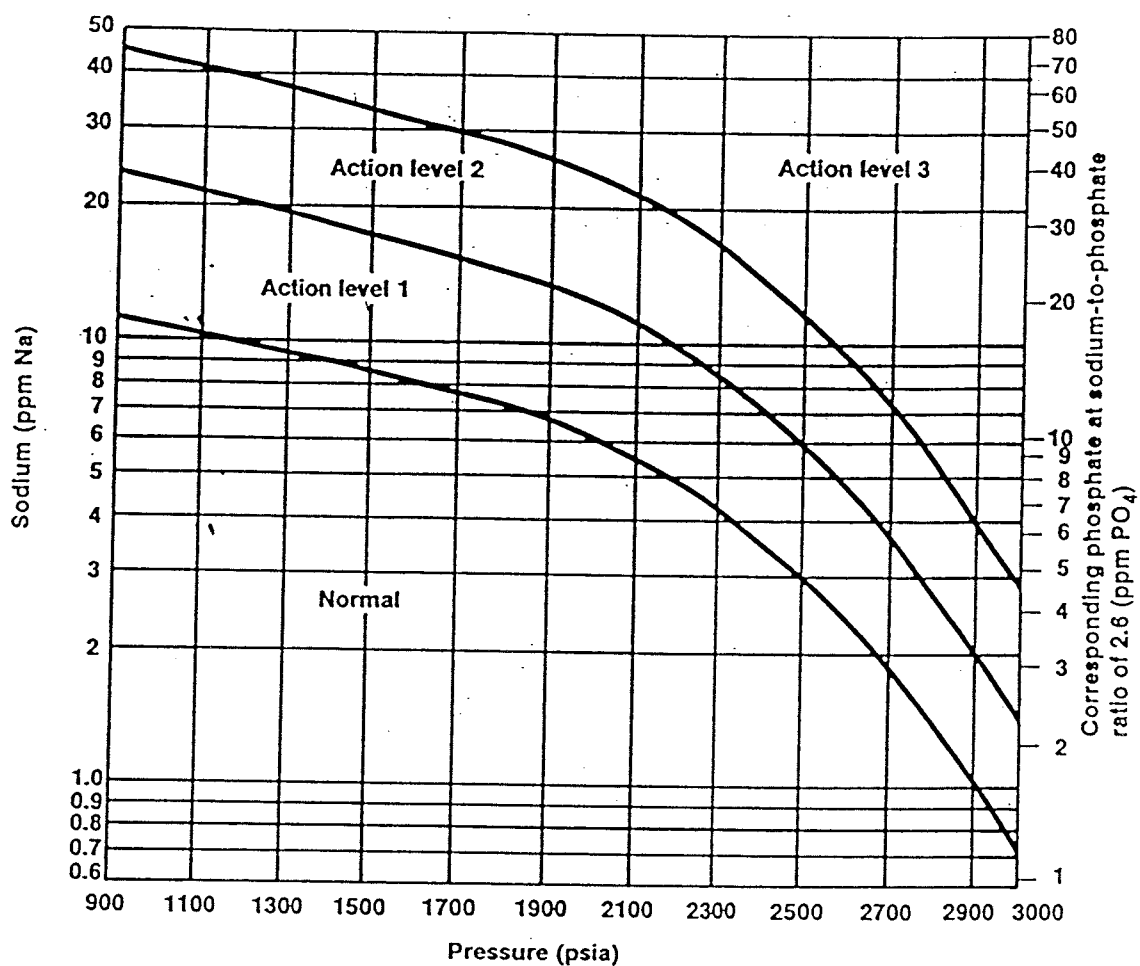


Figure 4-17

DRUM BOILERS/PHOSPHATE TREATMENT:
 BOILER WATER SODIUM AND PHOSPHATE
 VERSUS OPERATING PRESSURE
 (PLANTS WITHOUT REHEAT)

Kuva 1. EPRI:n Na:n ja PO₄:n ohjearvosuositukset lieriökattilalle koordinoitussa fosfaattikäsittelyssä /lähde EPRI CS-4629/.

Taulukko 3. VGB:n ohjearvosuositukset suolatonta syöttövettä käytettäessä /lähde VGB-R 450 L Merkblatt/.

Tafel 1. Salzfreies Speisewasser, im Dauerbetrieb.

Anforderungen an salzfreies Speisewasser für Durchlaufkessel und Umlaufkessel sowie an das Wasser für Einspritzkühler zur Dampftemperaturregelung.

Meßstelle: Kesselintritt (vor der eventuellen Dosierstelle für festes Alkalisierungsmittel).

Richtwert bzw. Normal-Betriebswert [2]		Richtwert	Normal-Betriebswert (für Kondensationskraftwerke)
allgemeine Bedingungen		klar und farblos	
Gesamt-Eisen (Fe)	mg/l	<0,020	0,010
Gesamt-Kupfer (Cu)	mg/l	<0,003	0,001
Kieselsäure (SiO ₂)	mg/l	<0,020	0,005
Natrium (Na)	mg/l	<0,010	0,002
organische Substanzen		siehe Abschnitt 4.8 der Erläuterungen	
Leitfähigkeit bei 25 °C hinter starksaurem Probenahme-Kationenaustauscher, kontinuierliche Messung an der Probenahmestelle	µS/cm	<0,2	0,1

		neutrale Fahrweise ¹	kombinierte Fahrweise ¹	alkalische Fahrweise
Leitfähigkeit bei 25 °C, direkte und kontinuierliche Messung an der Probenahmestelle	µS/cm	<0,25	nicht spezifiziert ²	
pH-Wert bei 25 °C, (für Durchlaufkessel und Einspritzkühler nur flüchtige Alkalisierungsmittel zulässig)		7 bis 8	8 bis 9	9 bis 10
Sauerstoff (O ₂)	mg/l	0,050—0,250	0,030—0,150	<0,100

¹ bezüglich Anwendung dieser Fahrweisen auf Umlaufkessel siehe Abschnitt 3.4

² als Hilfsgröße für die pH-Wert-Einstellung und anstelle der pH-Wert- bzw. Ammoniak-Messung empfohlen (siehe Abschnitte 4.1 und 4.2 der Erläuterungen)

Tafel 2. Kesselwasser aus salzfreiem Speisewasser, im Dauerbetrieb.

Anforderungen an das Kesselwasser von Umlaufkesseln, die mit salzfreiem Speisewasser nach Tafel 1 gespeist werden.

Vorbedingung		Alkalisierung des Kesselwassers mit festen Alkalisierungsmitteln ¹		Alkalisierung des Speisewassers mit flüchtigen Alkalisierungsmitteln nach Abschnitt 3.1; keine zusätzliche Alkalisierung des Kesselwassers
zulässiger Betriebsüberdruck	bar	< 136	> 136	alle Betriebsdrücke
Wärmestromdichte	kW/m ²	alle Wärmestromdichten		< 250 > 250
Leitfähigkeit bei 25 °C hinter starksaurem Probenahme-Kationenaustauscher, kontinuierliche Messung an der Probenahmestelle	µS/cm	< 50		< 5 < 3
pH-Wert bei 25 °C		10 ± 0,2	9,5 ± 0,2	im Speisewasser muß der pH-Wert für alkalische Fahrweise eingestellt sein
im Falle der Trinatriumphosphat-Dosierung: Phosphat (PO ₄ ³⁻)	mg/l	< 6	< 3	entfällt

¹ Die angegebenen pH-Werte sollten vorzugsweise mit NaOH eingestellt werden; falls Trinatriumphosphat dosiert wird, ist die zusätzliche Anwendung von NaOH nur dann erforderlich, wenn die empfohlenen pH-Werte unter Einhaltung des PO₄-Richtwertes durch den Na₃PO₄-Zusatz allein nicht erreicht werden.

SUOLANPOISTOLAITOKSEN KEMIALLISTEN VALVONNAN VÄHIMMÄISANALYTIKKO VGB:N MUKAAN

Näytteenottokohta	pH	σ	+m	-m	-p	Na	SiO ₂
Raakavesi							
pintavesi			p...v				p...v
lähdevesi			k				k
K-vaihdettu vesi		j ²⁾					
pintavesi				p...v		j ¹⁾	
lähdevesi				k		j ¹⁾	
CO ₂ -poistimen jälk.					k		
A1-vaihdettu vesi	j ¹⁾	j ²⁾					
A2-vaihdettu vesi		j					j
MB-vaihdettu vesi		j					j

K = vahva kationinvaihdin

A1 = heikko anioninvaihdin

A2 = vahva anioninvaihdin

σ = sähkönjohtavuus

p = päivittäin

v = viikottain

k = kuukausittain

j = jatkuva mittaus/instrumentti

¹⁾ = rengaskytkenässä

²⁾ = suositeltava lisäys VGB:n mittauksiin

LIERIÖKATTILALLA JA VASTAPAINETURBIINILLA VARUSTETUN VOIMALAITOKSEN KEMIALLISEN VALVONNAN VÄHIMMÄISLAA-
JUUS VGB:N MUKAAN, LISÄVETENÄ TÄYSSUOLANPOISTETTU VESI

Näytteenotto kohta	ℳ	NH ₃	pH	O ₂	Fe	Cu	SiO ₂	PO ₄ ³⁻
Lisävesi	j ¹⁾							
Syöttövesi	j ²⁾	j ³⁾		j ⁴⁾				
Syöttövesi ennen kattilaa					k	k ⁵⁾		
Kattilavesi	j ²⁾		p/v				k	
Tuorehöyry	j ²⁾							
Lauhde	j ²⁾				k	k ⁵⁾		v ⁶⁾

1) Välivarastoinnin jälkeen
2) Näyttekationinvaihtimen jälkeen
3) Sähkönjohtavuusmittauksen avulla
4) Mikäli käytetään happea syöttöveden käsittelykemikaalina
5) Jos vesi-höyrykierrossa kuparimetallia
6) Jos fosfaattia annostus
ℳ = sähkönjohtavuus
j = jatkuva mittaus
p = päivittäin
v = viikottain
k = kuukausittain

TLKO/Kurkela

1994-10-25

1 (1)

KEMIALLISEN VALVONNAN VÄHIMMÄISLAAJUUS VGB:N MUKAAN, KUN VESI-HÖYRY-
KIERTOON PALAUTETAAN PROSESSILAUHTEITA

Näytteenottokohta	$\mathcal{H}$	Fe	Cu	DOC
Prosessilauhde	j ²⁾	p/v	p/v ⁵⁾	j

$\mathcal{H}$ = sähkönjohtavuus

DOC = liuennut orgaaninen hiili

j = jatkuva mittaus

p = päivittäin

v = viikottain

2) Näytekationinvaihtimen jälkeen

5) Jos vesi-höyrykierrossa kuparimateriaalia

1994-10-25

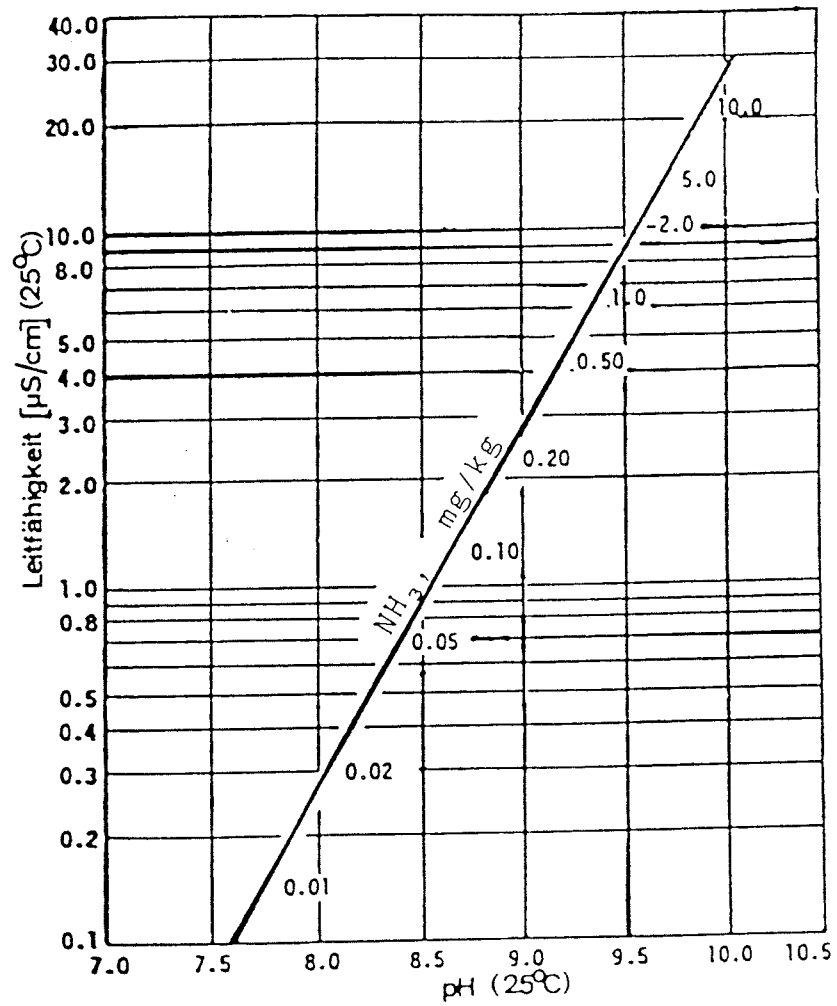
TLKO/Kurkela

HÖYRYTURBIINILLA VARUSTETUN KATTILALAITOKSEN LIERIÖPAINE 67 BAR,
VESIHÖYRYKIERRON ANALYTIikka NORMAALITILANTEESSA

Näytteenotto kohta	pH	ρ	p	m	°dH	Cl	SiO ₂	PO ₄	NH ₃	Nopea sitoja	Na	Fe	Cu	Jäännös O ₂	SO ₄	KMnO ₄	Kiinto- aine
Raakavesi	k	k	k	k	k	k	k				k	p 2)			k	v	
Saostettu vesi	p	p	k	k(-m/k)	v	k	k				k				k	p	
KL-vaihdettu vesi		j		-m/k		k	k				k						
A1-vaihdettu vesi		j				k	p/j				j				k	k	
A2-vaihdettu vesi		j				k	p/j				j				k	k	
M8-vaihdettu vesi		j					p/j								k	k	
Lisävesi		p/j														k	
Syöttövesi kaasunp.																	
Syöttövesi	p/j	p/j	p		v	(p)	p/j	p	k/v	p/j		v	k	k/v/j		v	
Kattilavesi	p/j	p/j					p					v				v/p	
Kylläinen höyry		v					t				j		k				
Tuore höyry	p	p/j			p		p/j		k/v	p	k	v	k	k/j			
Lauhde käsittelmä- tön	p/j	j															
Päälauhde	p				v		p/j				v		k	t			k
Tehdaslauhteet 3)	p/j	p/j			v	k	k			p/j			k	k			t
Kaukolämpövesi	p	k			p	k	k		t	p			k	k			
Jäähdytysvesi	k	k				k	k			p			k	k			t

p = työpäivinä
v = viikottain
k = kuukausittain
t = tarvittaessa
j = jatkuva analytiikka

- 1) ei näytteenotinvahdinta
2) jos saostuu Al-yhdisteellä analysoidaan jäännös-Al päivittäin
3) Esim. keittäjä
hahduttamo
kuivauskoneet
paperitehdas
apulauhde



· Theoretische Beziehung zwischen Leitfähigkeit und pH-Wert von Ammoniaklösungen

STANDARDI ES 337

PUTKET

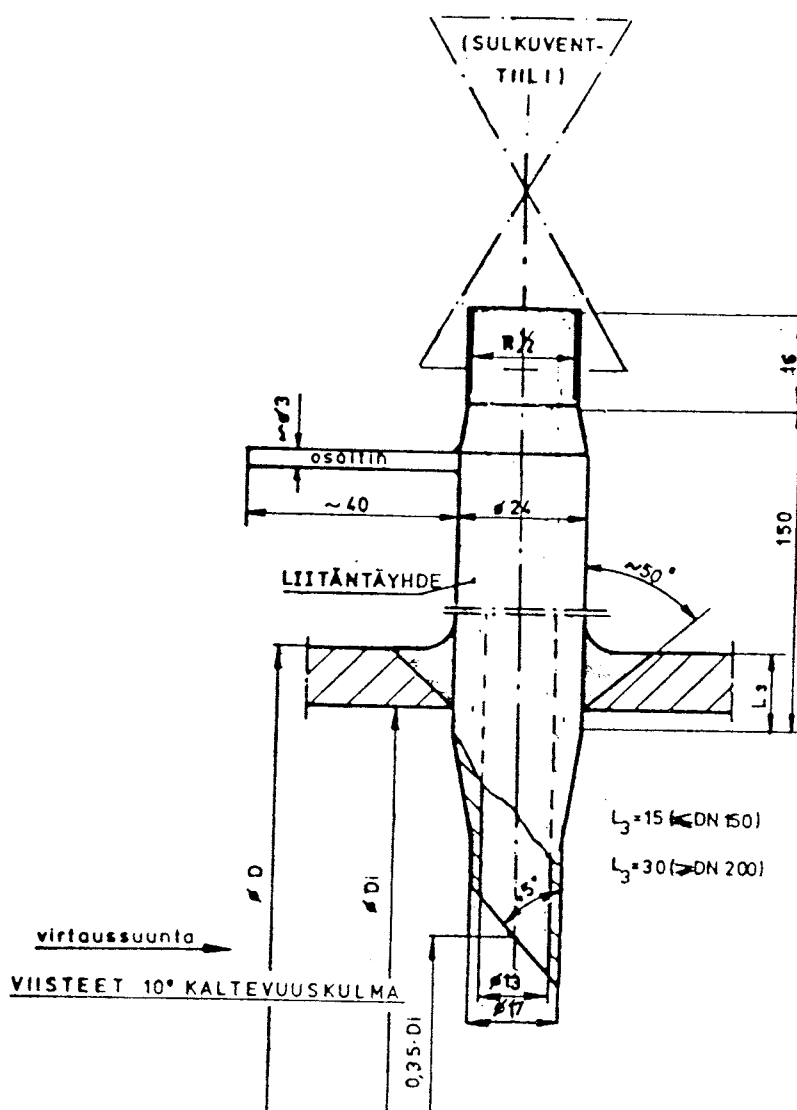
Veden näytteenottoyhde



EKONO

Helsinki syyskuu 1975

1 (1)



1. Merkintä Veden näytteenottoyhde pääputken nimellissuuruus (DN), yhteen teräslaatu, tämän standardin numero (ES 337).
Esim. Veden näytteenottoyhde DN 200, SIS 2343, ES 337
2. Mitoitus Mittapiirustuksen mukaisesti
3. Raaka-aine Sama tai samanveroinen teräslaatu kuin pääputkessa.
4. Leimaus Yhteeseen on leimattava teräslaatu ja sulatusnumero. Sulatusnumeron sijasta tarkastaja voi merkitä osan siten, että sen alkuperä on varmasti todettavissa.
5. Asennus Yhde hitsataan pääputkeen mittapiirustuksen osoittamalla tavalla. Tarvittava esi- ja jälkilämpökäsittely on suoritettava. Hitsauksen saa suorittaa vain paineenalaisten putkistojen hitsauksiin viranomaisten hyväksymän yrityksen ao. kokeet suorittanut hitsaaja käyttäen menetelmää, joka takaa täydellisen läpihitsautumisen. Asennettaessa on tarkistettava, että sisäänvirtausaukko tulee virtausta vastaan ja etäisyydelle $0,35 \cdot D_i$ putken keskiviivalta. Haponkestävä sulkuventtiili kiinnitetään yhteeseen R 1/2:n kierteellä pehmeästä haponkestävästä teräksestä valmistettua tiivisterengasta käyttäen. Osoitin suunnataan yhteen aukenemissuuntaan.
6. Paineenkestävyys Paineenkestävyys on tapauksittain tarkistettava. Esim. haponkestävän yhteen laskettu paineenkestävyys lämpötilassa 250°C on noin 246 bar.
7. Viittaus standardiin ES 330 Jälkiannostusyhde
Tämän standardin mukaiset yhteen on mitoitettu siten, että ne voidaan valmistaa samanmittaisista aihioista kuin ES 330:n mukaiset jälkiannostusyhteen.

Tulistetun höyryn näytteenottoyhde

1. Yleistä

Näytettä otetaan tavallisesti 10 g/s (36 kg/h), mutta tilanteesta riippuen enemmänkin. Haluttu näytevirta on siten selvitettävä joka kerta, kun näytteenottoyhdettä mitoitetaan. Jotta näyte edustaisi mahdollisimman hyvin putkessa virtaavaa höyryä, sen on virrattava näytteenottoputkeen samalla nopeudella kuin pääputken höyryvirta (isokineettinen virtaus). Edustavuuteen pyritään myös ottamalla näyte virtauspoikkipinnan 2 tai 3 kohdasta. Kahta sisäänvirtaus aukkoa käytetään vain pienillä putkilla (<DN 100). Mikäli virtausolosuhteet pääputkessa muuttuvat, näytevirtaa on vastaavasti muutettava isokineettisen virtauksen ylläpitämiseksi.

2. Mitoitus

Sisäänvirtausaukon halkaisija lasketaan yhtälöstä

$$d = D_i \cdot \sqrt{\frac{N}{G \cdot n}}$$

d = sisäänvirtausaukon halkaisija (mm)

D_i = pääputken sisähalkaisija (mm)

N = näytevirta (g/s) kts. kohta 1

G = päähöyryvirta (g/s)

n = aukkojen lukumäärä (kpl) kts. kohta 1

Mitta d lasketaan ja valmistetaan 0,1 mm:n tarkkuudella. Pääputken virtauspoikkipinta jaetaan kolmeen tai kahteen pinta-alaltaan yhtä suureen näytteenottovyöhykkeeseen. Näytteen sisäänvirtausaukot sijoitetaan putken halkaisijasunnassa siten, että ne omilla näytteenottovyöhykkeillään sijaitsevat ympyränkehällä, jotka jakavat vyöhykkeen kahteen pinta-alaltaan yhtä suureen osaan. Tämän ehdon mukaan etäisyydet pääputken keskiviivalta ovat:

3 sisäänvirtausaukkoa:

$$R_1 = \frac{1}{2} \cdot D_i \cdot \sqrt{\frac{1}{6}} = 0,204 \cdot D_i$$

$$R_2 = \frac{1}{2} \cdot D_i \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,354 \cdot D_i$$

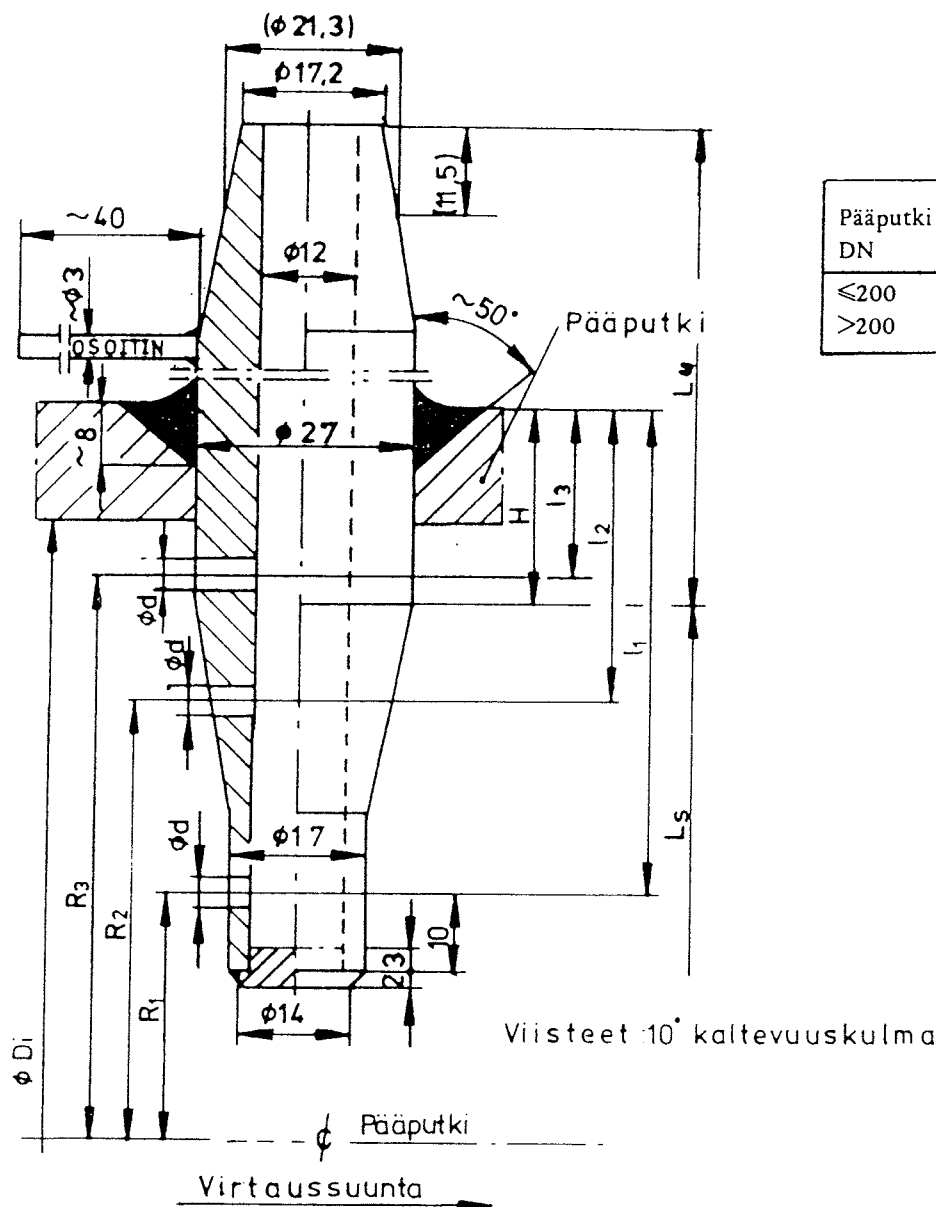
$$R_3 = \frac{1}{2} \cdot D_i \cdot \sqrt{\frac{5}{6}} = 0,456 \cdot D_i$$

2 sisäänvirtausaukkoa:

$$R_1 = \frac{1}{2} \cdot D_i \cdot \sqrt{\frac{1}{4}} = 0,250 \cdot D_i$$

$$R_2 = \frac{1}{2} \cdot D_i \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,433 \cdot D_i$$

Valmistuksen helpottamiseksi nämä etäisyydet on syytä ilmoittaa etäisyyksinä pääputken ulkopinnasta (l_1 , l_2 , l_3).



Pääputki DN	Aihion mitat		Asennus H
	L_u	L_s	
≤200	170	70	25
>200	200	160	40

- | | |
|-------------------------|--|
| 3. Raaka-aine | Sama tai samanveroinen teräslaatu kuin pääputkella. |
| 4. Valmistus ja asennus | <p>Kaikki yhteen valmistetaan aihioista, joita on kahta kokoa. Mitoitus kts. yllä oleva piirros ja mittataulukko. Aihion alapää katkaistaan ja varustetaan kannella mitoituksen mukaisesti. Yhteen ulkopäähän hitsataan sulkuventtiili(t) kooltaan DN 10 tai DN 15, jo(t)ka täyttää saman nimellispainevaatimuksen kuin pääputki. Mikäli yhteen ulkopään halkaisija 17,2 mm ei riitä, päästä katkaistaan sellainen osa, että halkaisijavaatimus toteutuu (suluissa olevat mitat). Samoin tarkistetaan sisähalkaisija, ja tarvittaessa reikää suurennetaan n. 20 mm:n syvyydeltä. Pääputken ja yhteen välillä on pyrittävä tiukkaan pienivälyksiseen sovitteeseen, suositellaan G7/h7.</p> <p>Hitsaukset saa suorittaa vain paineenalaisten laitosten hitsauksiin viranomaisten hyväksymän yrityksen ao. kokeet suorittanut hitsaaja.</p> <p>Hitsauksen jälkeen suoritetaan tarvittava lämpökäsittely. Osoitin suunnataan sisäänvirtausaukojen aukenemissuuntaan (virtausta vastaan).</p> |
| 5. Leimaus | Yhteeseen on leimattava teräslaatu ja sulatusnumero. Sulatusnumeron sijasta tarkastaja voi merkitä osan siten, että sen alkuperä voidaan varmasti todeta. |
| 6. Ainestodistus | Vastaanottotodistus SFS 3 -3 (DIN 50049 -3.1). |

SOODAKATTILAN VESIKEMIAN HALLINTA IN-LINE MONITOROINNIN AVULLA

Juha Piippo, Kari Mäkelä ja Pertti Aaltonen

VTT Valmistustekniikka

PL 1704

02044 VTT

JOHDANTO

Korroosioilmiöt, erityisesti jännityskorroosio ja korroosioväsyminen, aiheutuvat materiaalien, ympäristön ja jännitysten yhteisvaikutuksesta. Materiaalivalinnalla ja kemiallisella ympäristöllä on huomattava vaikutus myös yleisen korroosion, paikallisen korroosion ja eroosikorroosion esiintymiseen. Näiden ilmiöiden esiintymistä pyritään estämään tai oleellisesti vähentämään konventionaalisissa ja ydinvoimalaitoksissakin vesikemian entistä tarkemmalla säädöllä tai vesikemian muutoksilla. Myös soodakattiloissa on havaittu putkistojen pinnoilla korroosiovaurioita. Tällöin myös soodakattiloiden vesikemiaan tulisi kiinnittää nykyistä suurempaa huomiota.

Tärkeimmät vesikemian jatkuvasti seurattavat parametrit ovat liuenneen hapen pitoisuus, pH, johtokyky ja epäpuhtauspitoisuudet. Perinteisesti mittaukset suoritetaan matalassa paineessa ja lämpötilassa, millä on kuitenkin haittapuolensa, sillä vesikemiaa kuvaavat parametrit pH, johtokyky ja redox-potentiaali muuttuvat lämpötilan funktiona.

Vesikemian in-line monitoroinnissa mitataan vesikemian parametreja prosessiolosuhteissa, ts. prosessipaineessa ja -lämpötilassa. In-line monitorointia varten suunniteltujen elektrodien avulla voidaan lisätä todellisten prosessiolosuhteiden tuntemusta voimalaitoksilla, mistä on huomattava apu laitoksen käytön ja kunnossapidon optimoinnissa. Monitorointitekniikkaa, jota on sovellettu sekä ydinvoimaloissa että konventionaalisessa laitoksessa, voidaan käyttää myös soodakattiloiden käyttöveden vesikemian seurantaan ja optimointiin.

VEDEN VUOROVAIKUTUS MATERIAALIEN KANSSA

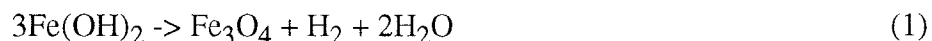
Voimalaitoksissa käytettävien materiaalien yleinen korroosio on melko hidasta eikä se yleensä vaaranna prosessilaitteiden elinikää. Parannettu vesikemian seuranta havaitsee normaalista vesikemiasta poikkeavat muutokset nopeammin. Tällä hetkellä voimalaitoksilla käytetään useita erilaisia veden käsittelymenetelmiä ja -kemikaaleja, mutta ne voidaan pääpiirteittäin kuitenkin jakaa kolmeen eri ryhmään (1,2).

- neutraali vesikemia (pH 7, korkea happipitoisuus 200-300 ppb)
- kombivesikemia (pH 8-9, kohotettu happipitoisuus 50-300 ppb)
- alkaalivesikemia (AVT) (pH ~9 - 10.5, ei happea < 10 ppb)

Näitä vedenkäsittelymenetelmiä sovelletaan myös ydinvoimalaitoksissa. TVO:n Olkiluodon kaltaisissa kiehtusvesilaitoksissa käytetään neutraalia vesikemiaa, kun taas painevesireaktoreiden sekundääripiireissä käytetään kaikkia edellä mainituista kolmesta menetelmästä.

Raudan reaktiot vedessä

Voimalaitoksissa käytetään rakennemateriaaleina pääasiassa rautapohjaisia metalliseoksia. Rauta - vesi -systeemeissä oksidien kasvun kinetiikka voidaan jakaa kahteen luokkaan lämpötilan perusteella. Matalissa lämpötiloissa Schickor - reaktio



on hyvin hidas ja putkistojen korroosio voidaan estää oikealla veden käsittelyllä. Raudan päälle muodostuvat oksidit vastaavat pinnan passiivisuudesta ja korroosiosuojauksesta.

Korkealämpötilavedessä raudan ja ympäristön väliset reaktiot ovat nopeampia ja oksidifilmi kasvaa parabolisesti ajan funktiona. Filmin paksuuskasvu riippuu lämpötilasta, paineesta ja Fe^{2+} -ionien liukenemisnopeudesta. Paikallisen vesikemian merkitys korkealämpötilavedessä on tärkeää erityisesti niissä prosessin osissa, missä epäpuhtaudet ja kemikaalit voivat konsentroitua.

VESIKEMIA KORKEASSA LÄMPÖTILASSA

Voimalaitoksilla on käytössä laajoja mittaus- ja laboratoriokokonaisuuksia vesikemian nopeaan ja luotettavaan määrittämiseen. Yleisimmin vesikemiaa seurataan matalalämpötila- ja matalapainenäytteiden avulla. Edustavampaa tietoa prosessiolosuhteista voitaisi saada mittaamalla käyttö-

lämpötilassa ja paineessa veden pH_T , johtokyky ja redox-potentiaali, joka määrittää veden hapettavuuden.

pH_T mittaukset korkealämpötilavedessä

Lämpötilalla on suuri vaikutus veden pH_T -arvoon eli vetyionien aktiivisuuteen. Lämpötilan kohotessa pH_T siirtyy käsitellyissä vesissä kohti neutraalia aluetta. Yleisesti emäksisten vesiliuosten pH_T laskee ja happamien nousee lämpötilan noustessa (kuva 1). Tämä neutraloiva vaikutus johtuu veden dissosiaatiosta sekä veteen syötettyjen kemikaalien vuorovaikutuksesta. Siten korkealämpötilaveden pH_T :n muutoksen laskennallinen ennustaminen ja määrittäminen monimutkaisissa happo/emäs -liuoksissa on vaikeaa, minkä vuoksi on hyödyllistä pystyä mittaamaan se suoraan prosessista ilman, että näyte jäähdytetään.

Redox- ja korroosiopotentiaali korkealämpötilavedessä.

Metallin korroosiopotentiaali antaa tietoa sen pinnan ja ympäristön välisestä tasapainoreaktiosta. Useimmat metallit muodostavat vedessä korroosiolta suojaavan oksidikerroksen. Voimakkaimmin korroosiopotentiaaliin vaikuttavat veden happipitoisuus ja lämpötila (kuva 2). Ympäristön redoxpotentiaali määräytyy sen sisältämien hapettavien ja pelkistävien aineiden pitoisuuksien mukaan. Sitä mitataan platinaelektrodin avulla koska platinalla ei ole omia korroosio-reaktioita vesiliuoksissa, vaan sen potentiaali määräytyy ainoastaan veden ominaisuuksien perusteella.

Korkealämpötilaveden johtokyky

Puhtaan veden johtokyky kasvaa lämpötilan kohotessa kuvan 3 mukaisesti. Johtokyvyn kasvu johtuu veden dissosiaatiosta mutta myös korkeassa lämpötilassa veteen liukenevien epäpuhtausionien määrästä. Toisaalta veden lämpötilan laskiessa osa epäpuhtausioneista saostuu rakenteiden pinnoille, mikä laskee veden johtokykyä. Näiden seikkojen vuoksi matalalämpötilamittauksilla ei saada tarkkaa kuvaa korkealämpötilajohtokyvystä. Lisäksi korkeassa lämpötilassa tehdyt mittaukset reagoivat herkemmin liuoksessa oleviin epäpuhtauksiin (kuva 3).

IN-LINE VESIKEMIAN HALLINTA

VTT Valmistustekniikka ja IVO ovat yhdessä kehittäneet in-line monitorointisysteemin voimaitosten todellisiin käyttöolosuhteisiin. Järjestelmää on käytetty sekä konventionaalisessa että

ydinvoimalaitoksissa vesikemian parametrien (pH_T , korrosiopotentiaali, johtokyky) monitorointiin ilman näytteen jäädyttämistä tai paineen alennusta.

Korkealämpötila pH_T elektrodi

pH_T anturin runko on valmistettu haponkestävästä teräksestä ja detektoiva membraani on Zr-oksidia. Anturi on suunniteltu kestämaan korkeita käyttölämpötiloja ja -paineita (kuva 4). Konventionaalisen lasisen pH elektrodin korkein käyttölämpötila on 120°C kun taas stabiloidun zirkoniumoksidin käyttö mahdollistaa elektrodin toimivuuden 300°C saakka. pH_T elektrodin toiminta perustuu hapen diffuusioon zirkoniamembraanin läpi; siten sen alin käyttölämpötila on 150°C . Korkealämpötila pH_T mittaus tarvitsee toimiakseen myös stabiilin, korkeassa lämpötilassa toimivan vertailuelektrodin.

Korkealämpötilavertailuelektrodi

Vertailuelektrodina käytetään yleisesti Ag/AgCl elektrodia jonka runko on pH_T elektrodin tavoin valmistettu vaativiin käyttöolosuhteisiin soveltuvaksi haponkestävästä teräksestä. Rakenne on suunniteltu siten, että lämpötilalle herkkä Ag/AgCl elementti on tunnetussa lämpötilassa. Sähkökemiallinen yhteys tutkittavaan ympäristöön tapahtuu elektrodin sisällä olevan elektrolyytin (KCl) avulla, jonka konsentraatio on tarkkaan määritetty. Elektrolyytin laimeneminen tutkittavaan ympäristöön on estetty huokoisella keraamitulpalla.

Korkealämpötilajohtokykyelektrodi

Johtokyky mitataan korkeissakin lämpötiloissa perinteiseen tapaan platinaelektrodeilla. Elektrodin kennovakiota voidaan valita siten, että se soveltuu erilaisen johtokyvyn omaavien liuosten mittaukseen.

KORKEALÄMPÖTILAVESIKEMIAN MONITOROINTI KÄYTÄNNÖSSÄ

Seuraavassa esitetään kaksi esimerkkiä, joissa vesikemian korkealämpötilamonitorointia on sovellettu. Molemmissa esimerkeissä mainituissa laitoksissa on sovellettu alkaalivesikemiaa, jossa käytetään joko hydratsiinia (N_2H_4) tai amiineja veteen sitoutuneen hapen poistamiseen.

Korkealämpötila pH_T monitorointi konventionaalisessa öljyä polttoaineena käyttävässä voimalaitoksessa

320 MW tehoisessa alikriittisessä voimalaitoksessa käytettiin alkaalivesikemiaa, jolloin veteen syötettiin hydratsiinia ja ammoniakkia. Mittakenno, johon oli kytketty korkealämpötila-referenssielektrodi, korkealämpötila pH elektrodi ja termoelementti oli asennettu ekonomeiserin jälkeen vesipiiriin. Todellinen käyttöpaine oli 175-200 bar ja käyttölämpötila vastaavasti 300-330°C, jotka tosin laskivat mittapiirissä arvoihin 90 bar ja 230-270°C (1).

Mittaukset kestivät 22 päivää, jonka aikana syöttövedeen lisättiin 0.4 ppm NH₃ ja 0.1 ppm N₂H₄. Viimeisen kuuden päivän ajan ammoniakkin määrä kuitenkin kasvatettiin pitoisuuteen 1 ppm. Kuvassa 5 on esitetty pH ja veden lämpötila mittakennossa ajan funktiona. Veden lämpötila vaihteli voimalaitoksen tehon mukaan. Teoreettisten ammoniakkin ionisoitumiseen perustuvien laskelmien mukaan tulisi lämpötilan laskiessa ja ammoniakkin konsentraation pysyessä vakiona pH -arvon nousta. Kuvan 5 mukaan pH arvot kuitenkin laskivat veden lämpötilan laskiessa. Ionikromatographia-analyysi eikä johtokymittaus paljastaneet syytä tähän käyttäytymiseen. Kun mittaukset toistettiin laboratorio-olosuhteissa samoilla elektrodeilla ja käyttäen samaa syöttöveden kemiallista koostumusta ei vastaavaa pH- arvojen muutosta havaittu vaikka lämpötiloja muutettiin nopeasti. Ainoa kemiallinen komponentti vedessä, joka pystyy aiheuttamaan havaitun suuruisen muutoksen pH_T:ssa on hydratsiini, jonka hajoamiskinetiikkaan lämpötilan lasku ilmeisesti vaikutti. Toinen mahdollisuus on tietenkin jonkinlainen hide-out efekti, joka vapautti kemikaaleja lämpötilatransientin aikana.

In-line monitorointia voitiin käyttää hyväksi selvitettäessä voimalaitoksen tehon (lämpötilan) vaikutusta vesikemian parametrien käyttäytymiseen. Edellä esitetyjen hide-out efektin ja kemikaalien hajoamiskinetiikan selvittämiseen laitoksilla tapahtuva in-line korkealämpötila monitorointi on tehokas työkalu

Comanche Peakin ydinvoimalaitoksen sekundaaripiirin vesikemianseuranta

Comanche Peak ydinvoimalaitoksen sekundaaripiirissä hydratsiinia käytettiin hapen poistoon hyörystimen syöttövedestä. Hydratsiini osoittautui tehokkaaksi pelkistimeksi, mutta laitoksella haluttiin korvata se yhtä tehokaalla kemikaalilla, joka ei olisi karsinogeeni. Testattavaksi valittiin DEHA (dietyleenihydroksyyliamiini), josta oli hyviä kokemuksia konventionaalisista voimalaitoksista. Kokeen aikana mitattiin tyypillisille ko. laitoksen materiaaleille (Inconel 600, hiiliteräs) korkealämpötila korroosiopotentiaaliarvot sekä hydratsiinin että DEHA:n syötön aikana. Lisäksi seurattiin redox-potentiaalia mittaamalla Pt elektrodin potentiaalia sekä veden happipitoisuutta. Happipitoisuuden määrittämiseksi vesi jäähdytettiin viiden metrin näytelinjassa 40°C:ksi ja mitattiin Orbispheren mittarilla. Lyhyt näytelinja valittiin siksi, että useilla

laitoksilla on havaittu pitkien näytelinjojen alentavan huomattavasti mitattua happipitoisuutta, koska hapella on tällöin riittävästi aikaa reagoida näytelinjassa olevien metallipintojen kanssa ennen mittausta (4).

Korkealämpötilamonitorointi aloitettiin DEHA syöttöjakson aikana, jolloin syöttöveden happipitoisuus mittauspisteessä oli 4 ppb:tä (kuva 6). Rakennemateriaalien korroosiopotentiaalit olivat noin -0.240 V (SHE), mikä oli paljon korkeampi kuin happipitoisuuden perusteella voisi odottaa. Vaikka happipitoisuus vedessä ei ollut korkea, niin siitä huolimatta se ei pystynyt pelkistämään rakennemateriaalien pinnalle muodostunutta oksidia. Platinan pinnalta mitattu redox-potentiaali olikin noin 0.200 V rakennemateriaalien korroosiopotentiaaleja matalampi.

Laitoksella päätettiin palata hydratsiinin syöttöön, koska mitatut potentiaalitasot olivat liian korkeat. Hydratsiinin syötön alettua platinan potentiaali muuttui välittömästi entistä negatiivisemmaksi (kuva 6). Rakennemateriaalien potentiaalit muuttuivat hitaammin, mutta saavuttivat Pt arvon vuorokauden sisällä. Riittävän korkea hydratsiinikonsentraatio pystyi tehokkaasti pelkistämään hapen ja lisäksi metallien pinnalle muodostuneet oksidit. Inconel 600 potentiaali muuttui hitaammin kuin hiiliteräksen (kuva 7), koska sen pinnalla olevasta Ni/Cr oksidista NiO täytyy ensin liueta selektiivisesti. Tämä johtuu siitä, ettei nikkelioksidi ole stabiili pelkistävissä olosuhteissa. Sen sijaan hiiliteräksen potentiaali reagoi nopeammin, koska sen pinnalla olevan oksidin stabiilisuusalue ulottuu vetyviivan lähelle.

Seuraavan koejakson aikana pyrittiin optimoimaan tarvittavan hydratsiinin määrä matalan potentiaalin ylläpitämiseksi. Alussa syöttövedeen lisättiin 30 ppb hydratsiinia, mikä riitti pitämään potentiaalit riittävän negatiivisina (kuva 6). Happivuodoista johtuen hetkellisesti nousseet potentiaalit palasivat nopeasti happivuotoa edeltäneelle tasolle. Vuorokauden kuluttua hydratsiinin syöttönopeus kasvatettiin arvoon 60 ppb. Tällä ei ollut vaikutusta mitattuihin potentiaaleihin.

In-line korkealämpötila mittausten avulla oli mahdollista vertailla eri kemikaalien vaikutusta materiaalien pinnalle muodostuvien oksikerrosten käyttäytymiseen. Mittausten perusteella pystyttiin osoittamaan, että hydratsiini toimii DEHA:ta paremmin pelkistävän ympäristön luomisessa. Lisäksi mittaustulosten avulla on mahdollista optimoida tarvittava N_2H_4 pitoisuus riittävän alhaisen korroosiopotentiaalin saavuttamiseksi, jolloin vältetään hydratsiinin liialliselta käytöltä.

KORKEALÄMPÖTILAVESIKEMIAN MONITOROINNIN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET SOODAKATTILOISSA

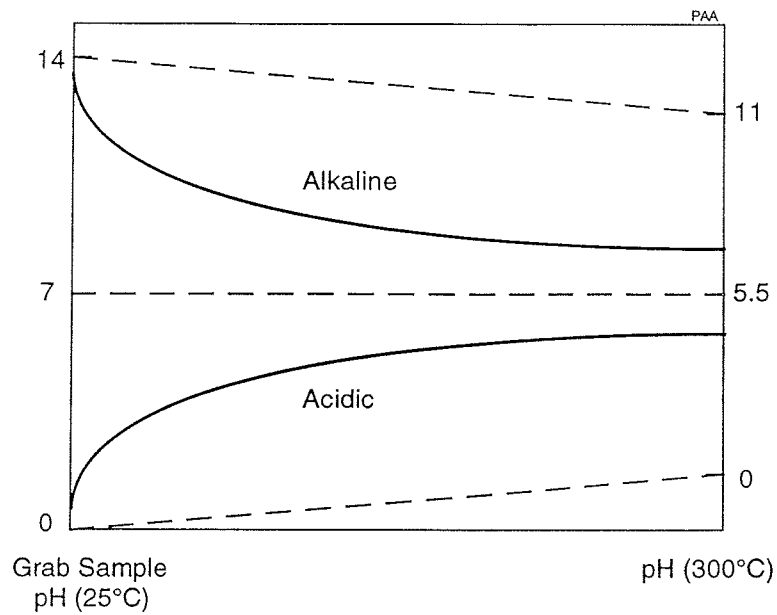
Kehittyneemmän vesikemian hallinnan avulla pystytään soodakattiloissakin parantamaan putkistojen materiaalien kestävyyttä kaikissa käyttöolosuhteissa. Vesikemian kannalta tärkeimpiä tutkimus- ja kehityskohteita konventionaalisissa voimalaitoksissa ovat (2):

- Hydratsiinin ja eri amiinien vaikutus materiaalien käyttäytymiseen voimalaitoksen eri ajovaiheissa.
- Syöttöveden happipitoisuuden määrittäminen, joka tarvitaan putkiston suojaamiseen neutraalilla ja kombivesikemiaohjelmalla toimittaessa. Lisäksi ajettaessa AVT (hydratsiini, jne.) vesikemialla, on selvitettävä tarvittava kemikaalien minimimäärä riittävän alhaisen happipitoisuuden varmistamiseksi (muodostuu laitoskohtaiseksi parametriksi).
- Putkistoa suojaavan kerroksen muodostuminen eri pH alueilla.
- Korroosion ja eroosiokorroosion nopeudet vesikemiaparametrien funktiona.
- Hiilidioksidin käyttäytyminen ja sen vaikutus korroosioon vedessä ja höyryssä.

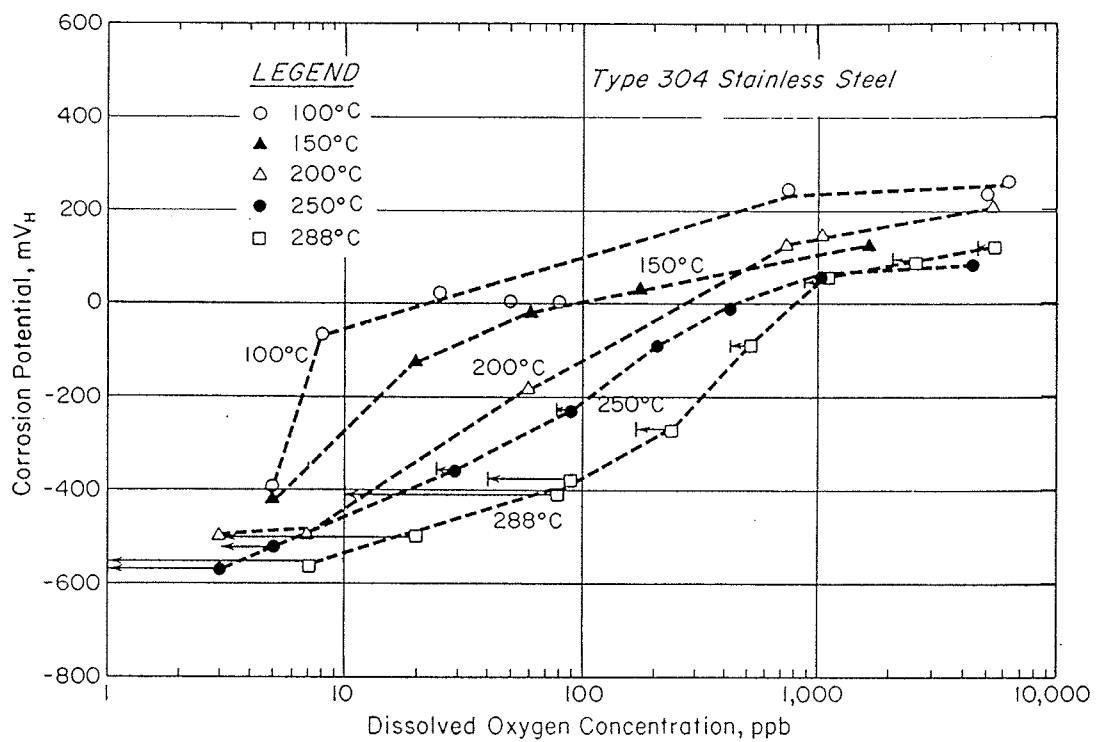
Soodakattiloiden putkistoissa on havaittu vaurioita, joiden synty oletetaan johtuvan korroosiosta. Pahimmassa tapauksessa putkiston vauriot voivat johtaa veden tunkeutumiseen tulipesään. Vesikemian korkealämpötila in-line monitoroinnilla tulisikin kartoittaa soodakattilan vesikemian parametrit eri käyttöolosuhteissa, esimerkiksi normaaliajon, ylikuormituksen, alasajon, seisokin ja ylösajon aikana. Näiden tietojen perusteella on mahdollista suunnitella kattilalle sopiva vesikemia ja optimoida kattilan vesikemian ajo-ohjeet kuhunkin käyttötilanteeseen. Kenttämittauksia tulee kuitenkin täydentää laboratoriossa simuloidussa olosuhteissa suoritetuilla kokeilla ennen soveltamista käytäntöön soodakattilassa. Vähintään voidaan korkealämpötila-monitoroinnilla optimoida vesikemiaprosesseja myös soodakattiloiden kohdalla, kuten Comanche Peak esimerkkitapauksessa.

REFERENSSIT:

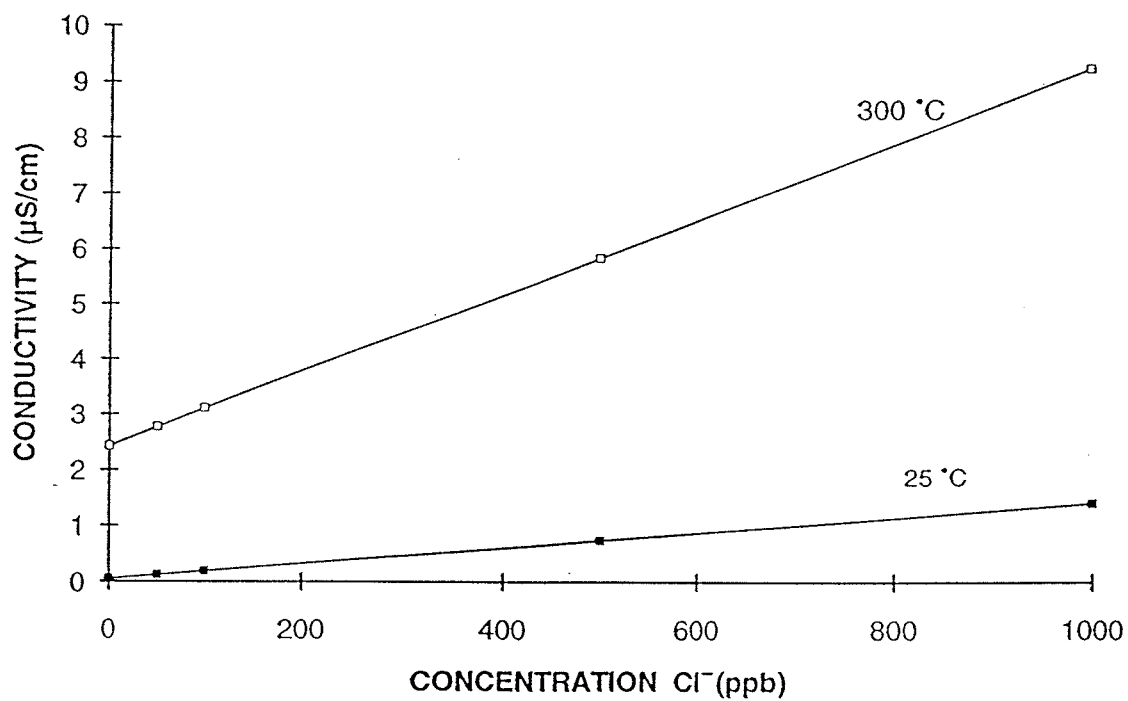
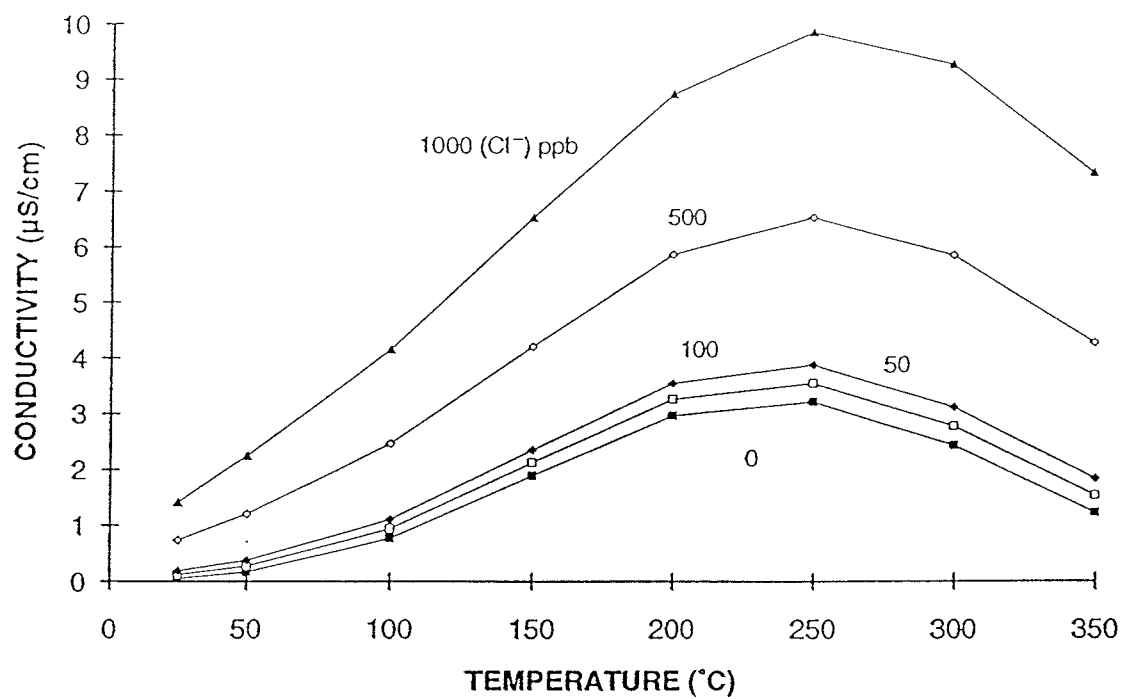
- 1) Aaltonen P., Mäkelä K. ja Perboni G., High temperature on-line chemistry monitoring in power plants, VGB-Conference on Chemistry in Power Plants, Lokakuu 27-28, 1993, Essen, Saksa.
- 2) Dooley, R.B. ja Busik A., Understanding of the interaction of iron-based materials with water and steam as a basis for improvement in plant availability, Proceedings of International Conference on Interaction of Iron Based Materials with Water and Steam, Kesäkuu 3-5, 1992, Heidelberg, Saksa.
- 3) Staehle, R.W., Corrosion and Corrosion Cracking of Materials for Water-Cooled Reactors, EPRI-NP-1741, 1981, Palo Alto, USA.
- 4) Mäkelä K., Secondary side ECP monitoring, EPRI's PWR Secondary Water Chemistry Training and Optimization Workshop, Heinäkuu 11-13, 1994, San Antonio, USA



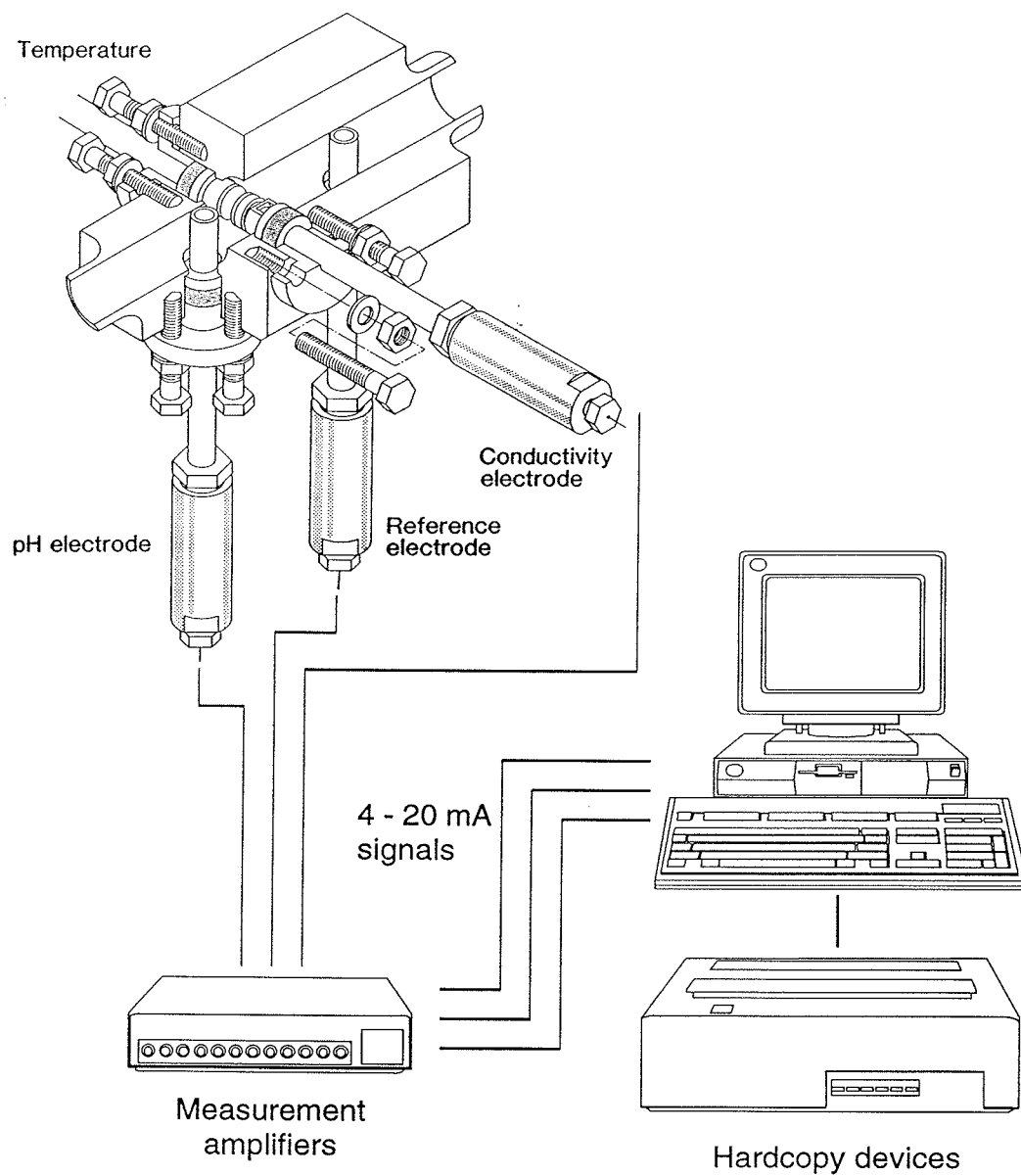
Kuva 1. Happo-ja emäsluosten pH_T muutos lämpötilan funktiona.



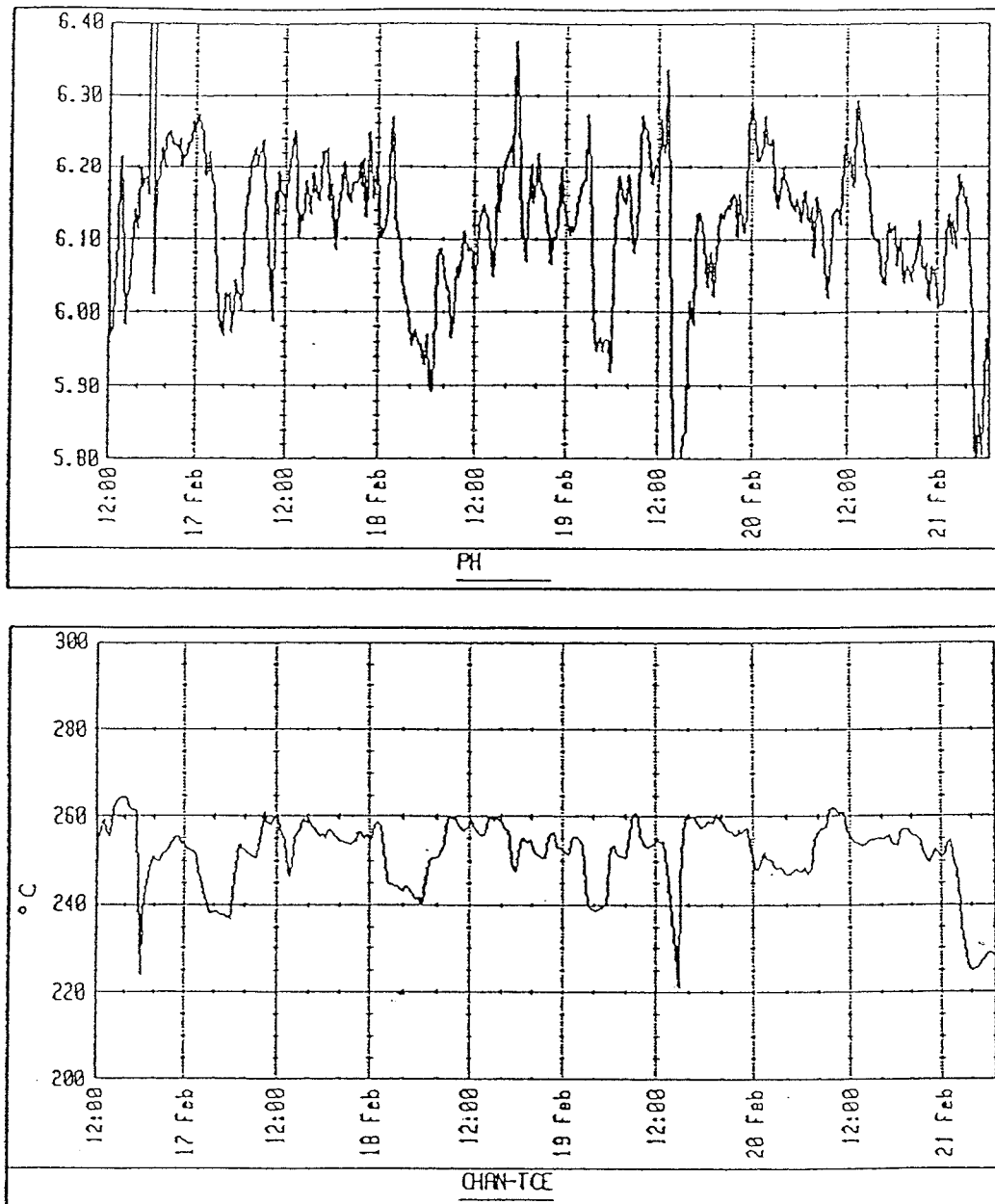
Kuva 2. Ruostumattoman teräksen (AISI 304) korroosiopotentiaalit happipitoisuuden funktiona eri lämpötiloissa (3).



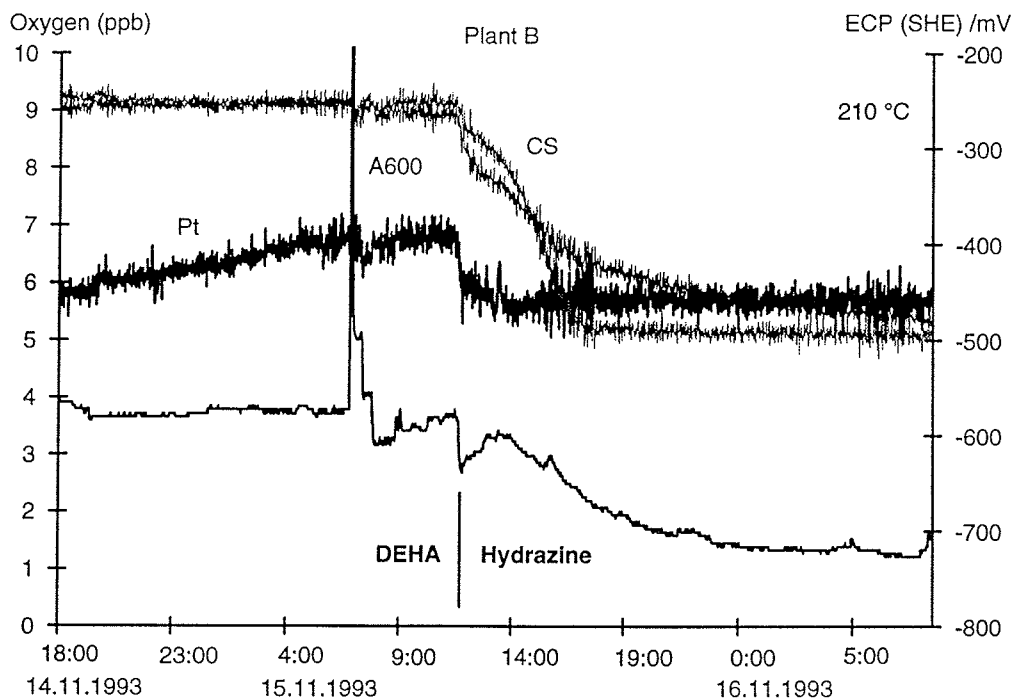
Kuva 3. Veden johtokyky lämpötilan ja Cl^- konsentraation funktiona.



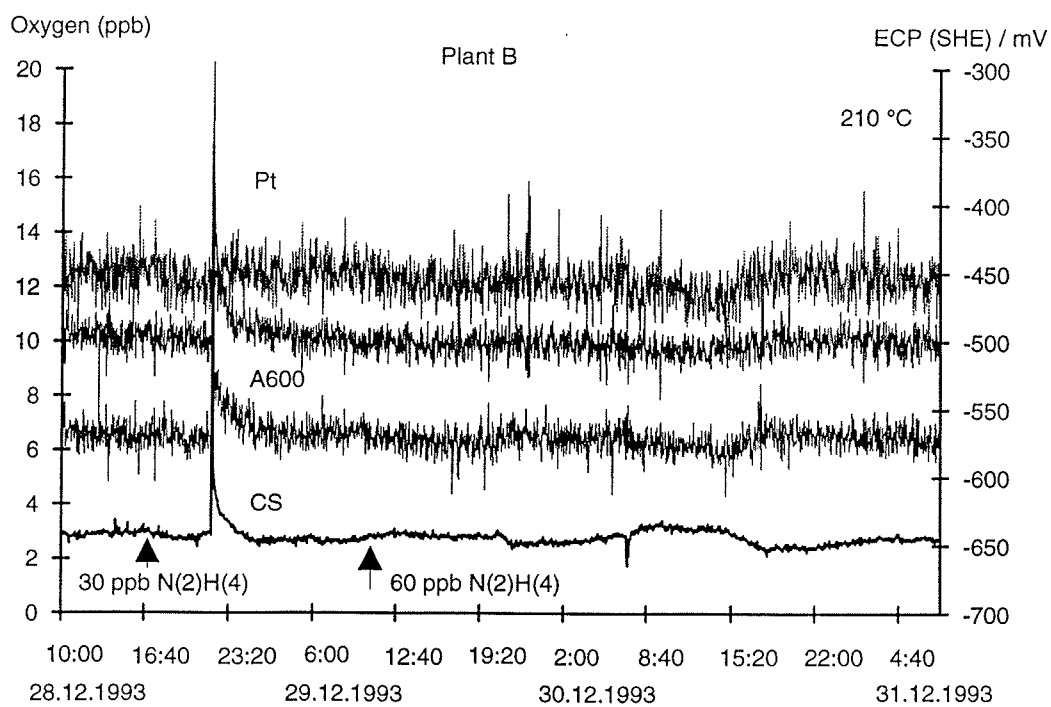
Kuva 4. In-line korkealämpötilavesikemian monitorointisysteemi



Kuva 5. Mitatut korkealämpötila pH_T -arvot ja lämpötila AVT vesikemian aikana (1).



Kuva 6. Rakennemateriaalien ja platinan potentiaalit eri vesikemioiden aikana Comanche Peakin sekundaaripiirissä (4).



Kuva 7. Rakennemateriaalien ja platinan potentiaalit eri hydratsiinipitoisuuksien aikana Comanche Peakin sekundaaripiirissä (4).