

Johanna Hokkanen

Toiminnassa olevan voimalaitoksen höyrykattilan peittäus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka

Insinöörityö

6.5.2014

Tekijä(t) Otsikko	Johanna Hokkanen Toiminnassa olevan voimalaitoksen höyrykattilan peittäus
Sivumäärä Aika	46 sivua + 9 liitettä 6.5.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Materiaali- ja korroosiotekniikka
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Kai Laitinen Kunnossapitoinsinööri Kaj Luukko
<p>Toiminnassa olevalle voimalaitoskattilan lämmönsiirtoputkistolle on tarpeen suorittaa hap-popeittäus, mikäli putkiston sisäpinnalle on muodostunut normaalia paksumpi oksidikalvo käyttöhäiriön tai jonkin muun syyn seurauksena. Peittauksella tarkoitetaan voimalaitoksen kunnossapidon yhteydessä suoritettavaa kemiallista puhdistusta ja sillä parannetaan voi-malaitoksen käyttövarmuutta ja hyötysuhdetta. Tämän työn tarkoitus oli kartoittaa kaikki ne toimenpiteet, joita peittäuksessa ja uuden magnetiittikalvon muodostamisessa voimalaitok-sella tarvitaan sekä tarkastella peittäustarpeen arviointia ja arvioinnin kriteereitä sekä sel-vittää peittaukseen liittyviä riskejä.</p> <p>Opinnäytetyössä keskityttiin etsimään tietoa Helsingin Energian Hanasaaren voimalaitok-sen näkökulmasta, sillä peittäustapahtuman suunnittelu ja läpivienti on aina voimalaitos-kohtainen projekti. Vanhojen käytössä olevien kattiloiden peittäusta ei voida pitää normaa-lina käyttötoimenpiteenä, sillä siihen liittyy aina riskejä. Siksi peittäustarpeen arviointi sekä riskien ja hyötyjen kartoitus on tärkeää ennen peittäusta. Peittäus on perusteltua vain sil-loin kun siitä on taloudellista hyötyä. Työ pyrkii esittelemään kokonaisvaltaisesti asioita, joita suunnittelussa tulisi ottaa huomioon, jotta peittäus onnistuisi.</p> <p>Opinnäytetyö käsittelee peittäustapahtumaa ja siinä käytettäviä kemikaaleja, oksidikalvon muodostumista ja merkitystä, oksidikalvon paksuuntumisesta aiheutuvia ongelmia sekä riskejä ja lisäksi työ sivuaa kattilan puhtaaksi puhalluksia. Työssä esitellään ennen projek-tin alkua tarvittavat tutkimukset, luvat ja -selvitykset sekä työn kulun seurantamenetelmiä ja ohjearvoja laadunvarmistamiseksi ja voimalaitoksen prosessitiloissa suoritettavat muu-tostyöt projektin yhteydessä.</p> <p>Magnetiittikalvon paksuuntuminen aiheuttaa monia riskitekijöitä voimalaitoksen prosessei-hin. Siksi peittäustarve arvioidaan yleensä kerrostumien määrän, oksidikalvojen paksuu-den ja sijainnin mukaan.</p> <p>Suurin vanhan käytössä olevan kattilan peittaukseen liittyvä riski on oksidikalvon ja mah-dollisten kerrostumien alla piilevät vauriot, kuten korroosion aiheuttamat syöpymät ja pai-kalliset putkien ohentumat, jotka paljastuvat peittauksen yhteydessä. Tällöin edessä voi olla odottamattomia korjauskustannuksia. Kustannusten kannalta merkittävä riskitekijä on jätevesienkäsittely, joka on syytä suunnitella huolella.</p>	
Avainsanat	magnetiittikalvo, peittäus, kivihiilikattila

Author(s) Title	Johanna Hokkanen The pickling of an operating power plant steam boiler
Number of Pages Date	46 pages + 9 appendices 6 May 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Material Technology and Surface Engineering
Specialisation option	Material- and Corrosion Technology
Instructor(s)	Kai Laitinen, Senior Lecturer Kaj Luukko, Maintenance Engineer
<p>It is necessary to perform a pickling to an operating power plant boiler heat transmission pipelines if the oxide film on the inner surface of the pipe have become thicker than normal to a failure in operation or some other cause. Pickling means in connection with the power plant maintenance work, to carry out chemical cleaning and it will improve the power plant reliability and efficiency. The purpose of this thesis was to identify all the measures which are required in a power plant for pickling and the new oxide film formation, to view assessment of pickling necessity and evaluation criteria and to determine the risks associated with pickling.</p> <p>The thesis focused on the search for information about Helsingin Energia's power plant in Hanasaari point of view, because the planning and implementation of pickling process is always a specific project. Pickling of old operating boilers cannot be considered as a normal proceeding, as it is always associated with risk. Therefore assessment of pickling necessity and survey about risks and benefits is important before pickling. Pickling is justified only when it has economic benefits. The study aims to present things that should be taken into account in comprehensively planning, so the pickling will be successful.</p> <p>This thesis deals with pickling process and the chemicals used in pickling, and the importance of formation of the oxide, the problems and risks caused by oxide thickening and furthermore touch on boiler steam blows. This thesis presents the necessary studies, permits and surveys needed before the start of the project, as well as monitoring methods and targets to ensure the quality and performed modifications of the power plant process areas through the project.</p> <p>The magnetite layer thickening cause many risks factors for the power plant processes. Therefore pickling necessity is usually assessed on the basis of the amount of deposits, oxide thickness and location.</p> <p>The biggest risk associated with the old boiler pickling are latent damages underneath oxide film and possible deposits, such as corrosion and local thinning of the pipe, which are discovered in contact with pickling. In this case, there might be unexpected repair costs ahead. In terms of costs the major risk factor is waste-water treatment, which should be carefully planned.</p>	
Keywords	Magnetite layer, pickling, coal boiler

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Hiilivoimalaitoksen toiminta	3
2.1	Höyrykattilan rakenne	4
2.2	Vesikemian merkitys voimalaitoksen toiminnassa	6
3	Raudan oksidit	8
3.1	Magnetiittikalvon muodostuminen	8
3.2	Kattilaputkiston magnetiittikalvo	10
3.3	Paksuuntuneesta magnetiittikalvosta aiheutuvat ongelmat ja riskit	11
3.3.1	Korkean lämpötilan korroosio	11
3.3.2	Kuonaantuminen	12
3.3.3	Materiaalien viruminen	13
3.3.4	Magnetiitin liukeneminen tai irtoaminen	14
4	Peittäus	17
4.1	Happokäsittely	17
4.2	Peittäuskemikaalit	18
4.2.1	Inhibiitit	19
4.2.2	Suolahappo	19
4.2.3	Rikkihappo	20
4.2.4	Fosforihappo	21
4.2.5	Typpihappo	22
4.3	Neutralointi ja passivointi	22
4.4	Loppuhuuhdeltu	22
4.5	Magnetiittikalvon ajo	23
4.6	Kattilan puhallukset	24
5	Peittauksen suunnittelun lähtökohdat	25
5.1	Peittäustarpeen arviointi	25
5.2	Peittäustarpeen arvioinnin kriteerit	26
6	Laadunvarmistus	28

6.1	Peittaus	28
6.1.1	Peittauspiiristä otettavat analyysinäytteet	28
6.1.2	Materiaalihäviö	30
6.2	Huuhteluvedet	31
6.3	Magnetiittikalvon ajo	32
6.4	Kattilan puhallukset	33
7	Peittausprosessiin liittyvät riskit	34
7.1	Kemikaaleista aiheutuvat riskit	35
7.2	Puhalluksista aiheutuvat meluhaitat ja niiden esto	35
8	Hanasaaren voimalaitoksen peittaus	37
8.1	VTT:n elinikäselvitykset	37
8.2	Peittauksen suunnittelu	38
8.3	Toimenpiteet prosessitiloissa ja peittauslinjaston rakennus	40
8.4	Tarvittavat luvat	40
8.4.1	Peittauskemikaalit	40
8.4.2	Jätevedet	41
8.4.3	Meluilmoitus	41
8.5	Magnetiittikalvon ajo	42
8.6	Kattilan puhallukset	42
8.7	Projektin kesto	44
9	Yhteenveto	45
	Lähteet	47
	Liitteet	
	Liite 1. Tyypillisiä hiilipölykattiloissa käytettäviä tulistinmateriaaleja	
	Liite 2. Valvonnan menettelyvaiheet vanhan kattilan puhdistuksessa fluorivetyhapolla tai suolahapolla peitattaessa	
	Liite 3. Staattinen menetelmä materiaalin kuluman (metallihäviön) määrittämiseksi sekä tulosten laskeminen	
	Liite 4. Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilan 4 tulistimien käyttökunto- ja elin-ikäarvio: sekundääri-, tertiääri- ja välitulistin	
	Liite 5. Hanasaari K4 ekonomaiserin ja välitulistimen kunto- ja elinikä tarkastelu	
	Liite 6. Hanasaari K3: ekonomaiserin ja tulistimien kunto- ja elinikä tarkastelu	
	Liite 7. Ennen peittauksen suunnittelun alkamista huomioitavia ja selvitettäviä asioita	
	Liite 8. Hanasaari B-voimalaitoksen hiilipölykattiloiden tulistinrakenteet ja materiaalit	

Liite 9. Kuva Hanasaaren B-voimalaitoksesta

Lyhenteet

CHP	<i>Combined Heat and Power</i> , sähköä ja lämpöenergiaa tuottava yhteistuotantolaitos
CO ₂	Hiilidioksidi
EKO	Syöttöveden esilämmitin eli ekonomaiseri
FAC	<i>Flow accelerated corrosion</i> , virtauksen kiihdyttämä korrosio
Fe(OH) ₂	Rautahydroksidi
Fe ²⁺	Ferroioni
Fe ₂ O ₃	Hematiitti, raudan oksidi
Fe ₃ O ₄	Magnetiitti, raudan oksidi
FeCl ₂	Rautakloridi
FeO	Wüstiitti, raudan oksidi
H ₂	Vetykaasu
H ₂ CO ₃	Hiilihappo
H ₂ O	Vesi
H ₃ PO ₄	Fosforihappo
HCl	Suolahappo
HNO ₃	Typpihappo

HTP-arvo	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus, pienin ilman kemikaalipitoisuus, jonka sosiaali- ja terveysministeriö arvioi voivan aiheuttavan haittaa tai vaaraa työntekijän terveydelle
LUVO	Palamisilman esilämmitin eli LUVO. Tulee sanasta luftvorwärmer
N ₂ H ₄	Hydratsiini
NH ₃	Ammoniakki
SiO ₂	Silikaatti
VGB	<i>VGB Power Tech</i> . Teknistä yhteistyötä voimalaitosten kanssa tekevä tutkimuslaitos
VTT	Teknologian tutkimuskeskus VTT
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i> , nefelometrinen sameuden yksikkö
FTU	<i>Formazine Turbidity Unit</i> , formatsiinisameus -yksikkö

1 Johdanto

Tässä opinnäytetyössä perehdytään peittausprosessiin ja tarkastellaan sen hyötyjä sekä riskejä voimalaitosympäristössä. Lisäksi tarkastellaan magnetiitti- tai muun oksidikalvon muodostumista ja merkitystä teräspinnalla sekä kuvataan magnetiittikalvon paksuuntumisesta aiheutuvia ongelmia voimalaitoksen kattilaputkistossa. Selvitystyön tarkoituksena on kartoittaa kaikki tarvittavat toimenpiteet, joita tarvitaan peittausprojektin läpiviemiseksi Helsingin Energian Hanasaaren voimalaitoksella, sekä kartoittaa mahdollisia projektitoimittajia.

Toimeksiantajana työssä toimii Helsingin Energia ja työ keskittyy Hanasaaren B-voimalaitokselle. Hanasaaren yhteistuotantovoimalaitoksella on tuotettu kahdella höyrykattilalla ja turbiinilla sähköä ja kaukolämpöä vuodesta 1974. Energian lähteenä toimii kivihiili, lisäksi vuoden 2015 aikana Hanasaarella aloitetaan pelletin poltto.

Voimalaitoksilla joudutaan suorittamaan inhiboitu happopeittaus käytössä oleville laitteille, mikäli niihin on muodostunut käyttöhäiriön tai jonkin muun syyn seurauksena paksu magnetiittikalvo, joka huonontaa lämmönsiirtoa ja höyryn laatua. Voimalaitosten vedenkäsittelyssä mitataan johtokyky, pH sekä eräiden aineiden pitoisuuksia vedestä ja höyrystä sekä toisinaan myös veden redox-potentiaali, joka kuvaa sitä, kuinka hapettavaa tai pelkistävää vesi on. Näillä toimenpiteillä analysoidaan laatua ja tutkitaan, mitä turbiinin ja kattilan toiminnan kannalta haitallisia aineita vesihöyrykierrossa on liuennut veteen ja höyrystymisen tapahtuessa siirtynyt höyryfaasiin.

Hanasaaren voimalaitoksella on huomattu kivihiilikattilan magnetiittikalvon paksuuntumista. Tämä käy ilmi VTT:n elinikäselvityksistä koskien Hanasaaren voimalaitoksen kolmos- ja neloskattiloita. Oksidikalvon paksuuntuminen aiheuttaa ongelmia lämmön siirtymisessä teräspinnalta putken sisäpuolella kulkevaan veteen tai vesihöyryyn oksidikalvon toimiessa eristeenä. Seurauksena tästä on putken pinnan paikallista ylikuumenemista, ja sen seurauksena lämmönsiirtopinnoille voi kehittyä muun muassa kuonaa tai kuumakorroosiota. Kattilan peittäamista voidaan pitää perusteltuna, jos kerrostumista on todettu aiheutuneen vaurioita tai esimerkiksi lämpötekniisiä muutoksia. Vuoden 2003 neloskattilaa koskevasta välitulistimen elinikäselvityksessä VTT on ehdottanut putkiston peittäamista, jotta putkien lämpötila laskisi ja kattilan elinikä pidentyisi.

Vanhojen käytössä olevien kattiloiden peittäusta ei voida pitää normaalina käyttötoimenpiteenä, sillä siihen liittyy aina riskejä. Siksi peittäustarpeen arviointi sekä riskien ja hyötyjen kartoitus on tärkeää ennen peittäusta. Tämä työ ei ota kantaa yksityiskohtaisesti peittäustapahtumaan, sillä peittäusprosessi tulee suunnitella tapauskohtaisesti (kullekin voimalaitokselle erikseen).

2 Hiilivoimalaitoksen toiminta

Yhteistuotanto eli CHP (Combined Heat and Power) -laitoksissa tuotetaan sähköä sekä lämpöenergiaa. Yhteistuotannolla polttoaineen sisältämä energia voidaan hyödyntää tehokkaasti, jopa 90 %:n hyötysuhteella. Energiaa tuotetaan polttamalla kivihiiltä tai muuta polttoainetta höyrykattilassa, jossa hallitun palamisprosessin avulla polttoaineeseen sitoutunut kemiallinen energia saadaan muutettua lämpöenergiaksi. [5; 7, s. 7.]

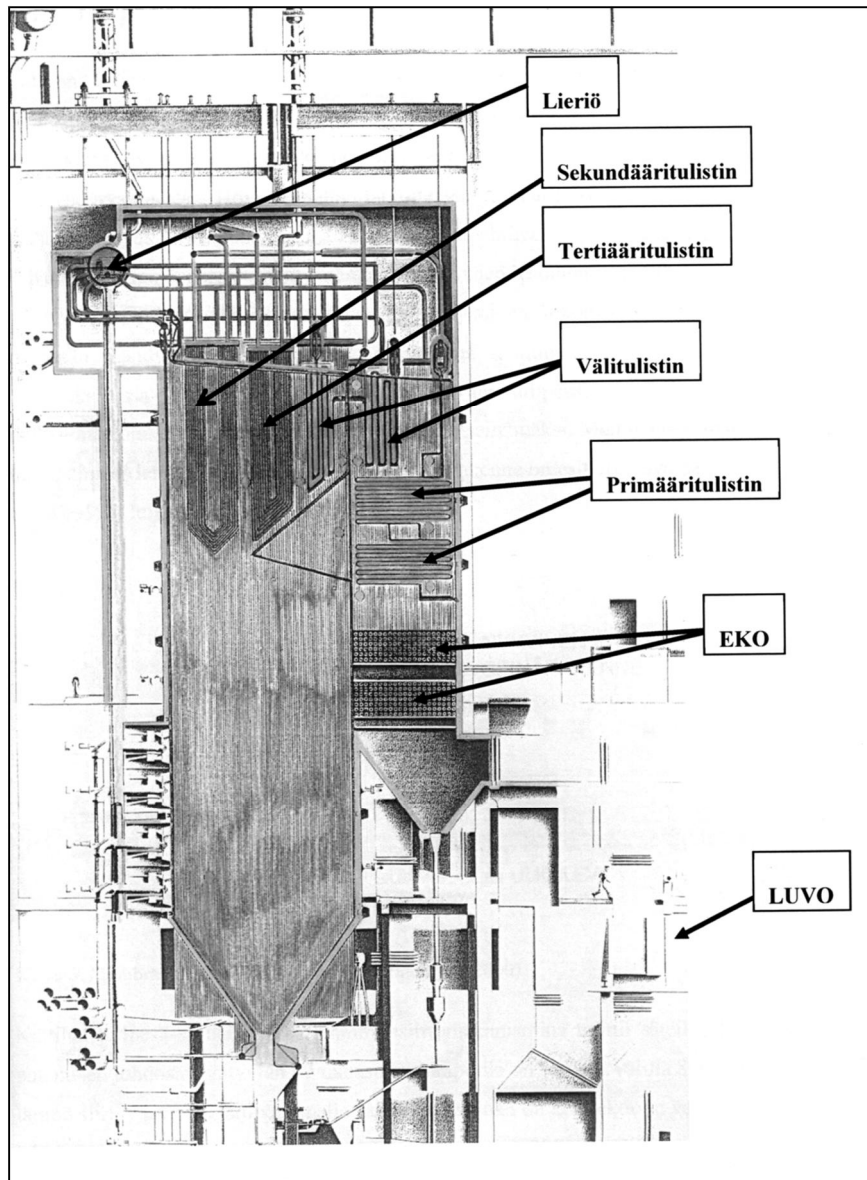
Ennen polttoa kivihiili jauhetaan pölyksi. Hiilipöly sekä tarvittava määrä palamisilmaa kuljetetaan höyrykattilan tulipesään, jossa kattilan seinämiä kuumentaa liekin lämpösäteily. Kattilan seinämät on rakennettu vesiputkistoista, joihin syötetään vettä kattilan alapäästä. Hiiltä poltettaessa putkistoissa korkeassa paineessa oleva vesi kuumenee painetta vastaavaan höyrystymislämpötilaan ja alkaa höyrystyä. Höyrystyminen tapahtuu vakiolämpötilassa veden noustessa ylös kattilaputkistoa pitkin. Kattilan seinäputkien yläpäässä muodostunut vesi ja höyryn seos ohjataan höyrylieriöön, jossa vesihöyry erotetaan vedestä ja ohjataan tulistimille. Tulistimilla vesihöyry lämmitetään vielä höyrystymislämpötilaa korkeampaan lämpötilaan. Tämän jälkeen tulistettu korkeassa paineessa oleva vesihöyry ohjataan turbiineille. Kattiloissa käytetyt höyrynpaineet ovat tyypillisesti 150–220 bar ja lämpötilat 450–550 °C. Paineistettu höyry pyörittää turbiinia, jonka liike-energian generaattori muuttaa sähköenergiaksi.

Hyötysuhdetta voidaan parantaa välitulistuksella ja väliulosotolla. [7, s. 188]. Väliulosotossa vain osa turbiinissa virtaavasta höyrystä otetaan ulos turbiinin pesästä jaksojen välistä ja käytetään johonkin, esimerkiksi syöttöveden esilämmitykseen. Välitulistuksen yhteydessä käytetään monipesäistä turbiinia, jossa pesien välissä höyry johdetaan välitulistimeen. Turbiinin jälkeisessä kaukolämmönvaihtimessa matalapaineisella höyryllä lämmitetään kaukolämpövettä, jolloin höyryn lauhtumislämpö saadaan hyödynnettyä ja höyry muutettua kattilaan takaisin meneväksi lauhdevedeksi. Lauhtumislämpö muodostuu höyryn muuttaessa olomuotoa vedeksi eli lauhtuessa. [4, s. 3–5; 7, s. 7–11.]

2.1 Höyrykattilan rakenne

Höyrykattilassa hallitsee kaksi eri lämmönsiirtomekanismia, joiden perusteella höyrykattila voidaan jakaa kahteen osaan: tulipesään, jossa lämpö siirtyy säteilemällä ja konvektio-osaan, jossa lämpö siirtyy savukaasuvirtauksen kuljettamana. [6; 4, s. 5.]

Kattilan tulipesä muodostuu palotilasta ja keittoputkistosta, jota kutsutaan myös höyrytimeksi. Tulistimet ovat niin sanottuja putkilämmönsiirtimiä, joissa putken sisällä virtaa vaa vesihöyryä lämmitetään kuumien savukaasujen avulla. Kuvassa 1 on esitetty höyrykattilan läpileikkauskuva sekä kattilan tärkeimmät komponentit. Höyrykattilan merkittävimmät lämmönsiirtokomponentit ovat: keittoputkisto, tulistimet, mahdollinen välitulistin, syöttöveden esilämmitin eli ekonomaiseri (EKO) sekä palamisilman esilämmitin eli LUVO (luftvorwärmer). [4, s. 5.] (Kuva on Hanasaaren voimalaitokselta ja siitä nähdään, että Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilassa on kolme erillistä tulistinta sarjaan kytkettynä: primääritulistin, sekundääritulistin sekä tertiääritulistin.) Tulistintyyppejä ovat säteily- verho- ja konvektiotulistin. Primääritulistin on konvektiotulistin ja muut ovat verhotulistimia. Eron tulistinten välille aiheuttaa niiden sijoittuminen kattilan eri kohtiin. [4, s. 7–9.] Syöttöveden esilämmittimen tehtävänä on lämmittää savukaasujen sisältämällä lämpöenergialla kattilaputkistoon syötettävää vettä. Palamisilman esilämmittimen tehtävänä on nopeuttaa palamisreaktiota, kerätä savukaasuista talteen lämpöenergiaa sekä kuivattaa polttoainetta. Syöttöveden ja palamisilman esilämmityksellä parannetaan merkittävästi kattilan hyötysuhdetta [4. s. 11–12].



Kuva 1. Hiilipölykattilan poikkileikkauskuva, josta käyvät ilmi höyrykattilan komponenttien tyypilliset sijainnit. Kuvassa näkyy lieriö, eri tulistimet, syöttöveden esilämmitin eli ekonomaiseri (EKO) sekä palamisilman esilämmitin eli LUVU. [4, s. 6].

Höyrykattilan eri osien käyttölämpötilojen välillä vallitsee suuria eroja. Kattilan tulipesässä savukaasujen lämpötila on yleisesti noin 800–1300 °C, mutta lämpötila voi kohota jopa 1650 °C:seen. Tulipesän höyrystinputkien materiaalin pintalämpötila savukaasupuolella on välillä 380–450 °C:ta, lämpötila riippuu putkien sisällä olevan veden ja/tai höyryn lämpötilasta. Tulistetun höyryn lämpötila on tyypillisesti maksimissaan 550 °C, jolloin höyry turbiinille johdettaessa on tulistettu noin 200 °C:ta.

Polttokattiloiden seinien putkimateriaaleina käytetään yleensä hiiliteräksiä tai niuk-kaseostettuja teräksiä riippuen käyttölämpötilasta. Liitteessä 1 esitetään tyypillisiä hiili-pölykattiloiden tulistimissa käytettäviä materiaaleja. [4, s. 8–10.]

2.2 Vesikemian merkitys voimalaitoksen toiminnassa

Voimalaitosten vedenkäsittelyn tavoitteena on laitteiston moitteeton ja tehokas toiminta sekä mahdollisimman pitkä käyttöikä. Pyrkimyksenä on estää epäpuhtauksien pääse-minen höyryyn, korroosion ja kerrostumien muodostuminen kattilaputkistoon sekä höy-ryturbiiniin. Höyryn epäpuhtaudet voivat muodostaa kerrostumia turbiinin siiville tai ne voivat aiheuttaa korroosiota turbiinissa. Puhuttaessa kerrostumista tarkoitetaan yleensä ohuen oksidikerroksen päällä olevaa muuta kerrostumaa. [8, s. 30; 9, s. 31; 40.]

Haluttaessa maksimoida höyrykattilan käyttöikä ja minimoida korroosion aiheuttamat ongelmat, täytyy vesikemian avulla luoda voimalaitosprosessiin suojaavan oksidikalvon muodostumisen ja säilymisen kannalta suotuisat kemialliset olosuhteet [8, s. 34]. On-nistuneella vesikemialla saadaan kattilan ja turbiinin hyötysuhde pidettyä hyvänä, pie-nennettyä korjaus-kustannuksia sekä vältettyä tuotantoseisokkeja [8, s. 30]. Lieriökatti-loiden vedenkäsittelyssä erotetaan toisistaan syöttöveden käsittely ja kattilaveden kä-sittely. Syöttövedellä tarkoitetaan vedenkäsittelyn avulla, lisävedestä ja kiertoon palau-tetusta lauhteesta, tuotettua vettä. Syöttövesi johdetaan lieriöön ja sieltä laskuputkia pitkin höyrystinputkiston alapäähän. Höyrystinputkista kylläisen veden ja vesihöyryn seos palaa lieriöön, jossa vesi ja höyry erottautuvat toisistaan. Höyrystymättä jäänyt vesi sekoittuu lieriöön syötettävään uuteen syöttövedeen. Tätä vettä kutsutaan kattila-vedeksi. Höyryn erottuessa vedestä lieriössä jäävät saostumia aiheuttavat, syöttöve-den mukana tulleet epäpuhtaudet pääosin kattilaveteen. Kattilaveden tulee olla sellais-ta, ettei se muodosta kerrostumia eikä aiheuta korroosiota vesi-höyryjärjestelmään. Syöttöveden ja kattilaveden johtokyvyille, pH:lle ja eräiden aineiden pitoisuuksille on yleensä määritelty erilaiset vaatimukset. Veden laatuvaatimukset riippuvat kattilan ra-kenteesta, käyttöpaineesta ja -tavasta, kattilan suurimmasta paikallisesta lämpökuor-masta sekä höyryn käyttötarkoituksesta. Lisäksi tehdään ulospuhalluksia, jolloin lieriön vettä vaihdetaan jatkuvasti puhaltamalla siitä pieni osa ulos, sekä lieriön pohjasta että

pinnasta, koska eri epäpuhtaudet konsentroituvat eri kohtiin. [9, s. 32; 7, s. 113–114; 25, s. 8; 26, s. 27.]

Veden sisältämistä epäpuhtauksista magnesium, kalsium ja silikaatti (SiO_2) ovat pahimmat kattilakiven muodostajat. Kattilakivellä tarkoitetaan kovuussuoloja, kuten kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) ja magnesiumkarbonaattia (MgCO_3). Kattilakivi koostuu pääosin kalsiumkarbonaatista, mutta voi sisältää myös kalsiumsulfaattia sekä magnesium- ja silikaattiyhdisteitä tai rauta- ja kuparioksideoja [39, s. 5]. Kattilaveden lämpötilan kohotessa kalsium ja magnesium saostuvat ja tämän jälkeen kovettuvat karbonaateina ja sulfaatteina, jos veden suolapitoisuus kasvaa. Hankalasti poistettavia ja huonosti lämpöä johtavia kerrostumia muodostuu piioksidin saostuessa suolojen mukana tai muodostaessa silikaatteja alumiinin kanssa. Höyrynpaineen kasvaessa silikaatti kulkeutuu höyryn mukana turbiinin siivistöön.

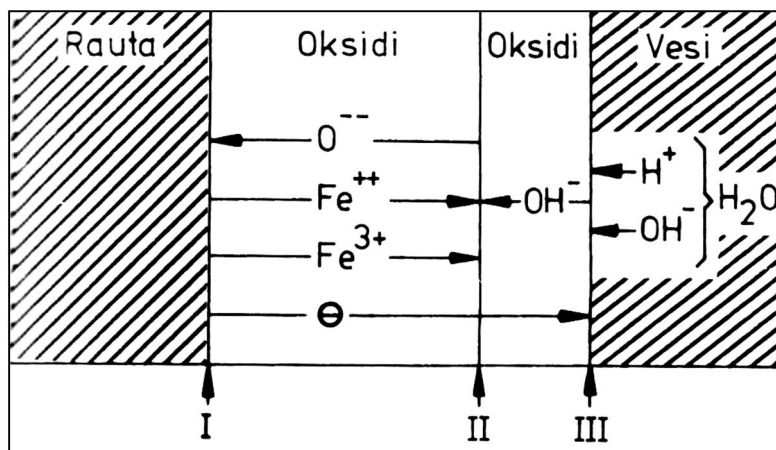
Alkalit, natrium ja kalium, saostuvat turbiinin siivistöön ja saattavat aiheuttaa alkalikorroosiota. Rauta ja kupari aiheuttavat kattilavedessä korroosiota hapen ollessa läsnä. Kokonaisrauta- ja kuparipitoisuudella tarkoitetaan hiukkasmuotoisen ja ionisoituneen raudan ja kuparin yhteismäärää (mg/kg). Kattilaan kulkeutuva kiinteä rauta palaa kiinni höyrystinpintoihin magnetiittikalvoksi. Magnetiitti- tai muun oksidikalvon kasvaessa liian paksuksi siitä voi irtoilla kappaleita, jotka kulkeutuessaan turbiinille aiheuttavat eroosiota siivistöön. Myös kupari voi kerrostua höyrystimeen ja turbiiniin aiheuttaen korroosiota. Kupari on terästä jalompaa, joten se muodostaa teräksen kanssa galvaanisen parin. Myös happi luetaan kattilaveden epäpuhtaudeksi, joka kiihdyttää korroosio-ilmiöitä. Höyryn mukana (lauhduttimeen) siirtyvä hiilidioksidi (CO_2) muodostaa lauhtuessaan hiilihappoa (H_2CO_3), joka laskee lauhteen pH-arvoa. Seurauksena voi olla veden happamuuden aiheuttamaa syöpymistä, joka voidaan estää neutraloimalla hiilihappo anostelemalla veteen hydratsiinia (N_2H_4) tai ammoniakkia (NH_3). [26, s. 26–27.]

3 Raudan oksidit

Rautaoksidikerroksia on olemassa kolmea tyyppiä: wüstiitti (FeO), magnetiitti (Fe_3O_4) ja hematiitti (Fe_2O_3) [12, s. 145]. Lisäksi nestemäisen veden kanssa kosketuksissa olevan teräksen pinnalle voi syntyä rautaoksidi-hydroksidi-sekakerroksia. Oksidikalvon rakenne määräytyy raudan seosainepitoisuuden mukaan. Tarpeeksi korkeassa lämpötilassa hiilliteräksen pinnalle muodostuu magnetiittikalvo. Seostettujen terästen pinnalle muodostuu myös muita oksideja tai niin sanottuja sekaoksidgeja. [11, s. 75.] Raudan oksideista magnetiitti antaa parhaimman korroosiosuojan. Magnetiittikalvo suojaa veden kanssa kosketuksissa olevia teräspintoja korroosiolta ja vaurioiduttuaan sillä on taipumus uusiutua [1, s. 272]. Oksidikalvon suojausominaisuuksiin vaikuttavat sen tiiveys, mikrohalkeamat ja huokoisuus sekä oksidin kiderakenne [1, s. 139].

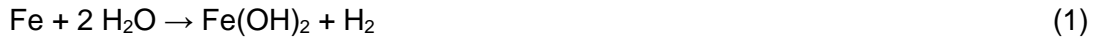
3.1 Magnetiittikalvon muodostuminen

Magnetiittikalvon muodostuminen ja ominaisuudet riippuvat useasta eri tekijästä: lämpötilasta, pH-arvosta, veteen liuenneen hapen määrästä sekä redox-potentiaalista. Kuvassa 2 on yksinkertainen esitys magnetiittikalvon muodostumisesta lämpimässä vedessä. [1, s. 291 - 292; 9, s. 25.]



Kuva 2. Magnetiittikalvon muodostuminen lämpimässä vedessä [1, s. 291].

Faasirajalla I tapahtuu rautaionien muodostus. Ensimmäisessä vaiheessa rautaionit muodostavat osittain sisäänpäin kasvavan tiiviin magnetiittikalvon ja osittain siirtyvät tämän läpi. Sisemmän eli lähempänä rautaa olevan oksidikerroksen läpi siirtyneet rautaionit saostuvat faasirajalla II alkalisessa ympäristössä ja muodostavat rautahydroksidia ja vetykaasua reaktion 1 mukaisesti.



Toisessa vaiheessa rautahydroksidi muuttuu magnetiitiksi (Fe_3O_4) reaktion 2 mukaisesti ja reaktion yhteydessä muodostuu vetykaasua ja vettä.

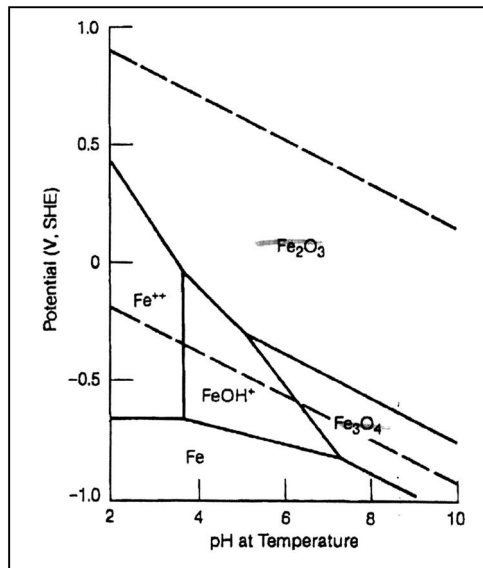


Edellä kuvatussa niin sanotussa Schikorr-reaktiossa magnetiitin muodostuminen alkaa jo alle 100 °C:n lämpötilassa, mutta se on kuitenkin melko hidasta ja ulompi magnetiittikerros jää huokoiseksi ja karkearakenteiseksi. [10, s. 45; 1, s. 291–292.]

Magnetiitin muodostuminen kiihtyy lämpötilan noustessa yli 200 °C:seen ja on huipussaan 250–570 °C:n lämpötilassa, tällöin raudasta muodostuu suoraan magnetiittia reaktion 3 mukaisesti. Magnetiittikalvo muodostuu erittäin nopeasti, eikä rautahydroksidia ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) pääse muodostumaan. Näin muodostunut magnetiittikalvo on ohut ja tiivis, jolloin se suojaa terästä tarkoituksen mukaisesti. [8, s.28–29; 10, s. 45.]



Magnetiitin muodostumisen termodynaamiset edellytykset nähdään raudan potentiaali-pH-diagrammista eli Pourbaix-diagrammista [9, s. 13]. Kuvassa 3 esitetään raudan potentiaali-pH-diagrammi 200 °C:n lämpötilassa. Kuvasta voidaan tarkastella edellytyksiä, joita vaaditaan magnetiitin muodostumiselle. Potentiaali on tässä tapauksessa ymmärrettävä redox-potentiaalina, eli veden kykyä hapettaa tai pelkistää. Veden redox-potentiaali on mitattavissa oleva suure, ja siihen vaikuttavat veteen liuenneet hapestimet (tärkeimpänä happi) sekä pelkistimet kuten esimerkiksi hydratsiini.



Kuva 3. Raudan potentiaali-pH-diagrammi 200 C-asteen lämpötilassa [9, s. 19].

Kromilla seostettuihin teräksiin muodostuu monikerroksinen oksidikerros, jossa lähempänä metallipintaa oleva kerros on rikastunut seosaineista ja sen päällä on seosaineista vapaa magnetiittikerros. Näiden kerroksien tiheydet ovat usein yhdenmukaiset. Ajan myötä alemman kerroksen seosainepitoisuus on taipuvainen kasvamaan, jolloin tästä kerroksesta tulee suojaavampi. Tämä voi aiheuttaa muutoksia kerrosten suhteelliseen tiheyteen, mistä johtuen oksidikerros voi hilseillä tai siihen voi muodostua halkeamia oksidikerrosten läpi ja kerrokset voivat irrota toisistaan. [13. s. 2.2–2.5.]

3.2 Kattilaputkiston magnetiittikalvo

Magnetiitti- tai muun oksidikalvon tehtävä on suojata kattilaputkistoa korroosiolta sekä estää epäpuhtauksien joutuminen kattilaveteen. Epäpuhtauksia ovat tässä yhteydessä metalli-ionit, jotka liukenevat joko magnetiittikalvosta tai perusmateriaalista, koska oksidikalvo ei ole riittävän suojaava. [10, s. 44; 27.] Oksidikalvon tulee olla tiivis, huokoseton, säröttömän yhtenäinen niukkaliukoinen kerros, eikä sen liukenemisen kautta saa siirtyä veteen metallia siinä määrin, että se aiheuttaisi haittaa laitteille tai niiden käytölle. Kalvon tulee olla niin suojaava, että laitteen suunniteltu käyttöikä saavutetaan

tai ylitetään. Lisäksi laitoksen vedenkäsittelyn on kyettävä ylläpitämään olosuhteet, jotka takaavat suojakalvon uusiutumisen. Oksidikalvo täyttää suojakalvon edellytykset, kun edellä kuvatut ehdot toteutuvat. [1. s. 291.]

Magnetiittikalvosta saadaan tiivis ja suojaava noudattamalla vedenkäsittelyohjelmaa, jonka tavoitteena on syöttö- ja kattilaveden matala happipitoisuus ja johtokyky sekä emäksinen pH. Lisäksi on ymmärrettävä ajan ja lämpötilojen vaikutus hapettumisen nopeuteen. [9, s. 13; 13, s 2.25.]

Oksidikalvon tulee olla ohut, sillä se toimii putkipinnalla eristeenä vaikuttaen negatiivisesti lämmön johtumiseen savukaasupuolelta putken sisällä kulkevaan vesi- tai höyryvirtaan. Esimerkiksi tulistimessa, jossa lämpökuorma on 100 kW/m^2 , $150 \text{ }\mu\text{m}$:n vahvuinen oksidikalvo nostaa putken lämpötilaa noin $20\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ (kun magnetiitin lämmönjohtavuus $\approx 0,5\text{--}1,0 \text{ W/m}^\circ\text{C}$) [32, s. 46]. Lämpötilan nousu putkipinnoilla yli suunniteltujen käyttölämpötilojen voi aiheuttaa ylikuumenemista ja seurauksena tästä putkipinnoille voi kerääntyä kuonaa tai niillä voi esiintyä jopa korkean lämpötilan korroosiota. Huonontunut lämmönsiirtyminen lisää myös polttoaineen kulutusta, sillä saman höyrymäärän tuottamiseen tarvitaan entistä enemmän polttoainetta.

Oksidikalvot voivat kasvaa hyvinkin paikallisesti ja tätä voi olla vaikea ennustaa veden analyysimittauksilla, sillä vedessä olevien epäpuhtauksien määrä ei kerro kuinka paljon putkistojen pinnalla todellisuudessa on epäpuhtauksia, koska veden epäpuhtaudet pääsevät konsentroitumaan kerrostumien sisään. [40.]

3.3 Paksuuntuneesta magnetiittikalvosta aiheutuvat ongelmat ja riskit

3.3.1 Korkean lämpötilan korroosio

Korkean lämpötilan korroosiolla tarkoitetaan yleensä metallin tai metalliseosten syöpmistä korkeassa lämpötilassa, kaasumaisessa ympäristössä, jossa metallin pinnalla ei ole nestemäistä vettä. Läsä voi kuitenkin olla muita nestemäisiä aineita, kuten sulaa suolaa tai kuonaa. Korkean lämpötilan korroosimuotoja ovat muun muassa hapettuminen, sulfidoituminen ja kuumakorroosio. Korkean lämpötilan korroosio ja metallin

korroosiosuoja riippuvat paljolti metallin pinnalle muodostuneen oksidikerroksen kyvyttä vastustaa ionien kulkua. Korroosionopeus riippuu siitä, kuinka helposti happi tai metalli-ionit voivat kulkea oksidikerroksen läpi. [1, s. 127.]

Korroosionopeus kasvaa ja reaktiomekanismit muuttuvat, jos kaasufaasi sisältää hapen lisäksi muita aktiivisia yhdisteitä. Sulfidoitumista esiintyy happi- ja rikki-pitoisessa ympäristössä, jossa hapen ja rikin osapaineet sijaitsevat metallisulfidin muodostumisalueilla. Tällöin rikki saattaa diffundoitua oksidikerroksen läpi ja muodostaa metallisulfidia. Kivihiilen sisältämät epäpuhtaudet, kuten rikki, nopeuttavat korkean lämpötilan korroosioreaktioita. Reaktionopeus kasvaa huomattavasti, jos epäorgaaniset yhdisteet pääsevät tiivistymään suliksi metallin pinnalle, mikä johtuu sulfidikiteiden korkeasta ionijohtavuudesta ja runsaista kidevirheistä. Kun korroosioreaktioissa on läsnä sulia suolakerrostumia, puhutaan kuumakorroosiosta. [1, s. 127–128; 4, s. 45–51; 7, s. 211.]

Kattilan savukaasupuolen korroosioalueet ovat: [7, s. 209–210.]

- Tulipesä, jossa korroosio johtuu lähinnä paikallisesti pelkistävästä olosuhteista.
- Tulistimet, joissa korroosio yleensä aiheutuu liian korkeista metallilämpötiloista tulistinputkissa tai tulistinputkille muodostuneesta sulasta faasista.
- Alhaisen lämpötilan pinnat, joissa voi esiintyä korroosiota happokastepiteen alittuessa.

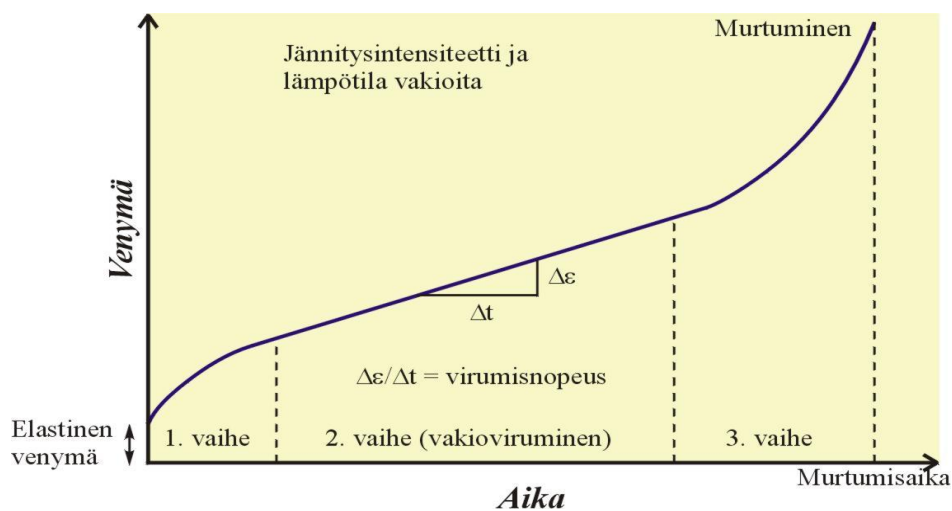
3.3.2 Kuonaantuminen

Kattilassa käytetty polttoaine, hiili, sisältää palamatonta epäorgaanista ainesta, joka ei pala vaan muodostaa lentotuhkaa ja kuonaa. Tuhka yhdessä korkeiden lämpötilojen kanssa aiheuttaa monia ongelmia lämmönsiirtopintojen toiminnan ja kestävyyskannalta. Tuhka esiintyy kahdessa eri muodossa: lentotuhkana sekä pohjatuhkana eli niin sanottuna pohjakuonana. Tuhkapartikkelit sisältävät alkalimetalli- ja mineraalikomponentteja, joista tärkeimpiä korroosioilmiöiden kannalta ovat rikki ja rikistä hapen kanssa muodostuva rikkidioksidi sekä natrium- ja kaliumkloridi. Kivihiilessä on rikkiä epäpuhtautena tavallisesti noin 0,5–5 %. Lentotuhka siirtyy palamisreaktiossa syntyvien savukaasujen mukana ja korkea lämpötila mahdollistaa tuhkan tarttumisen ja jäh-

mettymisen lämmönsiirtopinnoille. Tästä voi aiheutua lämmönsiirtoa sekä savukaasun virtausta haittaavia kerrostumia, jotka voivat aiheuttaa materiaalien ylikuumentumista sekä nopeuttaa lämmönsiirtopintojen korroosiota voimakkaasti. Lämpö ei pääse johtumaan tarkoituksen mukaisesti savukaasuista putken sisällä kulkevaan jäähdyttävään ainevirtaan eli veteen tai höyryyn. Kuona huonontaa lämmönsiirtimien lämmönläpäisykerrointa ja tietyn tehon siirto vaatii suuremman lämpöpinnan. Likainen lämmönsiirrin jäähdyttää huonommin savukaasuja ja niiden lämpötilat nousevat. Liian kuumiksi jääneet savukaasut voivat aiheuttaa puhtaiden lämpöpintojen ylikuumentumista. Paksu kuonakerros aiheuttaa kattilassa virtausvastuksia savukaasuille. [4. s. 41–42; 7, s. 209.]

3.3.3 Materiaalien viruminen

Virumisella tarkoitetaan korkeissa lämpötiloissa vakiojännityksen tai -kuormituksen alaisena tapahtuvaa ajasta riippuvaa pysyvää eli plastista muodonmuutosta. Metalleissa virumista voi tapahtua korkeissa lämpötiloissa jo suhteellisen pienillä jännityksillä, mutta se on usein äärimmäisen hidasta. Virumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, jännityksen suuruus, metallin kiderakenne ja raekoko. [15, s. 734; 16, s. 56, 63.] Virumisen eteneminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen, joita on havainnollistettu kuvassa 4. Viruminen lisääntyy hyvin nopeasti tietyn lämpötilan ylittyessä. Siksi höyryn maksimilämpötila on tarkasti määritelty ja säädetty tulistinmateriaalista riippuen.



Kuva 4. Virumisen etenemisen kolme vaihetta, venymä kuvattuna ajan funktiona [16, s. 39].

Ensimmäisessä primäärisessä vaiheessa muodonmuutosnopeus ensin kasvaa nopeasti, mutta hidastuu ja vakiintuu tultaessa kohti toista vaihetta. Muodonmuutosnopeuden hidastuminen johtuu muodonmuutoksessa syntyvistä dislokaatioista, viivamaisista hilavirheistä, jotka muokkauslujittavat rakennetta.

Toisessa sekundäärisen virumisen vaiheessa rakenteessa tapahtuu toipumista eli muodonmuutosominaisuuksien palautumista, jolloin dislokaatiot järjestäytyvät uudelleen ja tuhoutuvat. Dislokaatiot pystyvät kiipeämään hilatasolta toiselle vakansseja hyväksi käyttäen. Vakanssilla tarkoitetaan pistemäistä hilavirhettä, joka voi siirtyä hilassa, kun jokin sitä ympäröivistä atomeista siirtyy vapaaseen paikkaan jättäen entisen paikkansa tyhjäksi. Tätä atomien siirtymistä puolestaan kutsutaan diffuusioksi [15, s. 54]. Metallikiteeseen muodostuu runsaasti vakansseja plastisen muodonmuutoksen yhteydessä. [15, s. 45, 57]. Virumisnopeus etenee lähes vakionopeudella, sillä dislokaatiot pääsevät siirtymään vain sitä mukaa, kun edellä oleva dislokaatio siirtyy. Pohjimmiltaan virumisnopeus riippuu diffuusionopeudesta, sillä diffuusio mahdollistaa vakanssien siirtymisen ja sitä kautta dislokaatioiden siirtymisen.

Tertiäärisen virumisen vaiheessa viruminen kiihtyy ja johtaa materiaalin murtumiseen. Virumisessa tapahtuu myös raerajaliukumista, jonka seurauksena raerajoille muodostuu onkaloita. Onkaloista kehittyy vähitellen mikrosäröjä, jotka yhdistyvät suuremmiksi säröiksi. Tällaisen särön eteneminen on nopeaa ja johtaa äkilliseen murtumaan. [15, s. 129, 735–740; 16, s. 34–49]

Kattilaputkiston materiaaleja suunniteltaessa on otettu huomioon korkeat käyttölämpötilat ja siitä aiheutuvat materiaalitekniset vaatimukset kuten viruminen. Jos putkiston pinta pääsee kuumentumaan yli suunnitellun käyttölämpötilan, esimerkiksi paksuuntuneen oksidikalvon johdosta, voivat virumisen seurauksena syntyvät säröt muodostua riskiksi, jopa vahingollisiksi murtumiksi.

3.3.4 Magnetiitin liukeneminen tai irtoaminen

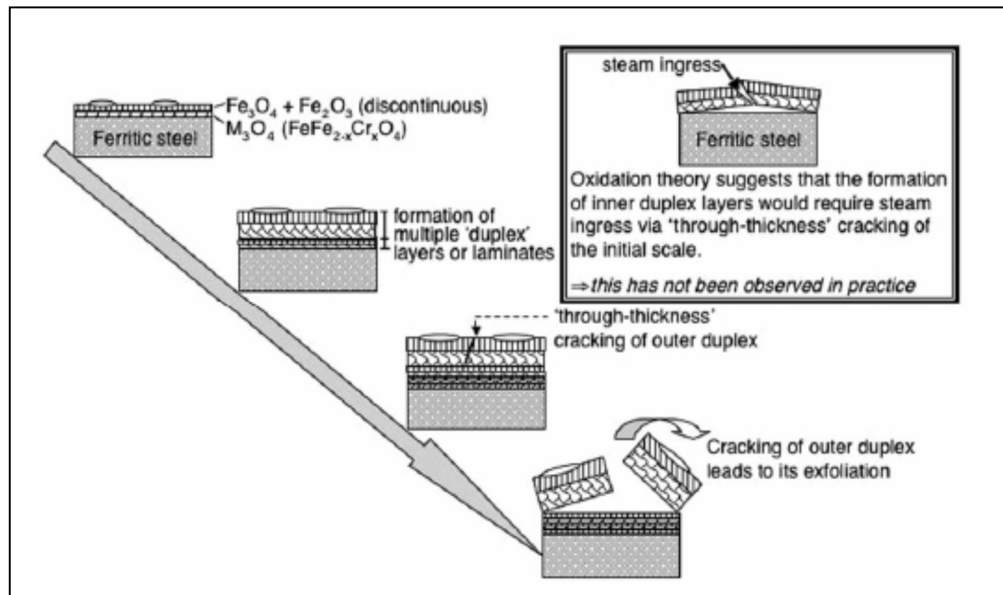
Voimalaitosympäristössä magnetiittikalvon liukenemisen taustalla on usein kyse virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta "flow accelerated corrosion" (FAC). Kyseessä on eroosiokorroosion alakäsite. Prosessissa niukkaseosteisen tai hiiliteräksen pinnalla

oleva suojaava oksidikerros liukenee ohitse virtaavaan veteen tai veden ja höyryn seokseen. Virtaava vesi ei kuluta oksidikerrosta mekaanisesti, vaan ainoastaan kiihdyttää liukenemisprosessia. Olosuhteet ovat sellaiset, että hiiliteräksen pitäisi passivoitua. Virtauksen vuoksi passiivikerros kuitenkin liukenee jatkuvasti, ja uuden kerroksen syntyminen ohentaa alla olevaa terästä. [9, s. 12–13].

Virtauksen kiihdyttämään korroosioon vaikuttavat kattila- ja syöttöveden epäpuhtaudet, kuten ferroioni (Fe^{2+}), sekä kloridit, sulfaatit, hiilidioksidi ja orgaaniset hapot, jotka kaikki alentavat pH:ta [9, s. 26–27].

Liian paksuksi kasvanut magnetiittikalvo voi irrota liuskoina johtuen lämpötilojen heilailusta ja kulkeutua veden sekä höyryn mukana venttiileihin ja viime kädessä turbiineille aiheuttaen tukoksia, kerrostumia sekä eroosiota eli mekaanista kulumista. Yleisin syy magnetiittikalvon irtoamiseen on lämpötilojen vaihtelut, joka aiheuttaa metallipinnan ja oksidikerroksen välille jännitystä. [13, s. 7]. Metallin ylikuumentuminen tekee oksidikerroksesta hauraamman, jolloin sen korroosiolta suojaava vaikutus heikkenee. [2; 7, s. 297.]

Vertailtaessa runsaasti seostettuja ferriittisiä ja austeniittisiä teräksiä voidaan todeta, että ferriittinen teräs muodostaa monikerroksisen ja tiiviin suojakalvon, jossa hilseilyä yleensä esiintyy seos-oksidiin rajapinnassa uuden kerroksen kasvaessa aikaisemmin muodostuneen alla. Irronneet hiukkaset ovat tällöin myös monikerroksisia. Oksidin hilseily ferriittisessä teräksessä (9–12 Cr) on esitetty tapahtumasarjana kuvassa 5. Kuvasta nähdään sisemmän oksidikerroksen käyttäytyminen, kun seosteräksen pinta hahpettuu uudelleen alkuperäisen oksidikerroksen alla. Monikerroksinen oksidi ensin kasvaa, sitten halkeilee ja lopulta murtuu uloimman kerroksen rajapinnasta. [13, s. 2.26.]



Kuva 5. Kaaviollinen esitys vähän kromia sisältävän ferriittisen teräksen oksidikerroksen hilseilystä [13, s. 2.26].

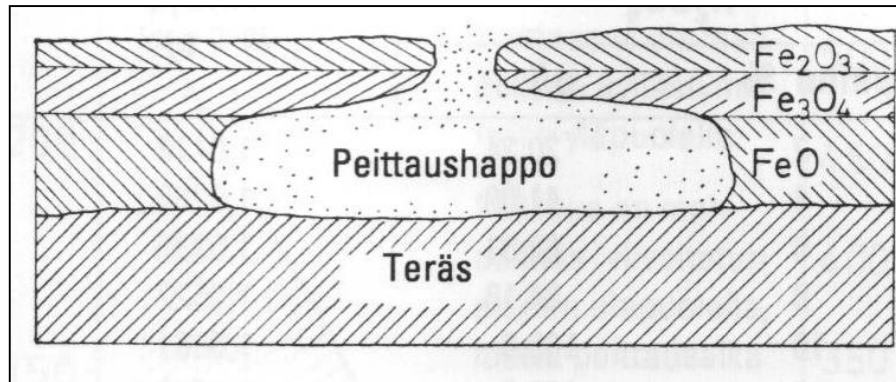
Tyypillisesti austeniittisissa teräksissä muodostuu kaksikerroksinen oksidikalvo, jossa kerrokset eivät ole yhtä tiiviitä ja sisempi seosaineita sisältävä kerros on suojaavampi. Ulompi kerros on magnetiittia, joka pysyy melko ohuena. Hilseilyä tapahtuu ainoastaan magnetiittikerroksessa ja palaset irtoavat melko suurina.

4 Peittaus

4.1 Happokäsittely

Happopeittauksen tarkoitus on poistaa hapettuma- ja oksidikerrokset sekä epäpuhtaudet metallin pinnalta ilman, että perusmetalli syöpyy. Peittauksessa käytetään inhibiittorjia, joiden tarkoituksena on estää teräksen syöpyminen peittauksen aikana. Peittaus-happo tai happoseos valitaan metallin mukaan. Yleisesti teräksen peittauksessa käytettyjä happoja ovat rikki-, suola- ja fosforihappo. [11, s. 119; 1, s. 572.]

Peittauksessa hematitiitti- ja magnetiittikerroksen pinnalle muodostuu liukenemisreaktioiden avulla säröjä ja onkaloita. Säröjen kasvaessa happo tunkeutuu alimpaan wustiitti kerrokseen ja lopulta teräksen ja oksidikerroksen välistä rajapintaa pitkin irrottaen koko oksidikerroksen pinnasta. Raudan oksideista ainoastaan wustiitti on peittaushappoon helposti liukeneva. Muiden rautaoksidien liukenevuus riippuu voimakkaasti rautakloridipitoisuudesta. Kuvassa 6 on havainnollistettu peittauksen kulkua ja hapon tunkeutumista teräspinnalle. [11, s. 116, 122; 12.]



Kuva 6. Hapon kulkeutuminen teräspinnalle [11, s. 122].

Tavallisimmin käytetyillä peittaus-hapoilla, rikki- ja suolahapolla peittausaika on riippuvainen useasta tekijästä. Metallioksidien tyyppi vaikuttaa peittausnopeuteen ja metallin pinnalla olevat epäpuhtaudet voivat hidastaa peittausta. Peittauskylvyn lämpötilan nosto vaikuttaa positiivisesti reaktion nopeuteen. Lämpötilan korotus 10 °C:lla suunnilleen puolittaa peittaukseen kuluvaan ajan. Tavallisesti peittauskylpyjen lämpötilat vaihtelevat huoneenlämpötilasta 80 °C:een [12]. Hapon väkevyydellä on vain rajallinen vaikutus; väkevyyden nostaminen vähentää peittausaikaa vain hyvin matalissa lämpötiloissa.

Peittausliuokseen liuenneella rautakloridilla (FeCl_2) on suuri vaikutus peittausaikaan; rauta(II)kloridin hapettuminen rauta(III)kloridiksi lisää peittausnopeutta suolahapolla. Rikkihapolla päinvastoin raudan liukeneminen peittausliuokseen hidastaa peittausaika. Näiden lisäksi peitattavan teräksen koostumus vaikuttaa, sillä hapon kyky liottaa raudan seosaineita ja epäpuhtauksia on erilainen eri teräslajeilla. [11, s. 117–123; 12]

Käytössä oleville vanhoille kattiloille ei tarvitse tehdä rasvanpoistokäsittelyä ennen peittoa, kuten uusien kattiloiden käyttöönottopeittauksissa on tapana tehdä. Voimalaitoksen käytössä olevan kattilaputkiston peittauksen kulku on pääpiirteittäin: Kattilaputkisto täytetään vedellä ja vesi lämmitetään suunniteltuun lämpötilaan. Lämmityksen jälkeen peittauspiiriin voidaan alkaa syöttää peittauskemikaaleja ja kierrättää niitä piirissä. Peittauksen päätyttyä peittauspiiri tyhjennetään happopitoisesta peittausliuoksesta. Peittauksen jälkeen putkistot huuhdellaan ennen neutralointia ja passivointia. Neutraloinnin jälkeen piiri huuhdellaan uudestaan huolellisesti ennen magnetiittikalvon ajoa. [31; 34.] Liitteessä 2: "Valvonnan menettelyvaiheet vanhan kattilan puhdistuksessa fluorivetyhapolla tai suolahapolla peitattaessa" on esitetty suosituksia peittauksen valvontaan ja mittausten raja-arvoja.

4.2 Peittauskemikaalit

Teräksen peittaukseen käytetään tavallisesti rikkihappoa, suolahappoa ja fosforihappoa. Ruostumattomille ja seostetuille teräksille sopivat eri hapoista räätälöidyt seokset esimerkiksi typpihappo-fluorivetyhapposeos. [12.] Peittaus suunnitelma tulee laatia aina tapauskohtaisesti ja paikalliset ympäristömääräykset huomioiden. Peittauksessa käytettävät kemikaalit valitaan kerrostumien kemiallisen koostumuksen, kattilatyypin, kattilan koon ja rakennemateriaalien perusteella. Mikäli kattilaputkistoissa on joskus havaittu kuparia, suoritetaan kuparinhoito lisäämällä peittauskiertoon tioureaa. [17; 34.]

4.2.1 Inhibiitit

Metallin suojaamiseksi peittaushappoon lisätään orgaanisia aineita, inhibiittejä, jotka muodostavat ohuen kalvon metallipinnoille estäen hapon aiheuttaman syöpmisen ja vedyn kehittymisen. Oikein annosteltuna korroosioinhibiitit passivoivat teräksen, eikä peittaushappo pysty syövyttämään teräspintaa. Teräksen liukenemishäviöitä saadaan pienennettyä suolahapolla peitattaessa 50–95 % ja rikkihapolla jopa 85–95 %. Suojauksen teho vaihtelee terästyypin, käytetyn hapon ja lämpötilan mukaan. Inhibiittien käytön hyödyiksi voidaan myös katsoa vähäisempi sakan muodostus ja vähäisempi hapon tarve peitattaessa.

Inhibiitteinä käytetään esimerkiksi tiokarbamidia, kinoliinia ja dietyleenitriamiinia. Inhibiitit hajoavat hapossa, joten niiden kulutusta ja toimintaa tulisi seurata peittauksen aikana. Mitä vahvempaa happoa käytetään, sitä nopeammin inhibiitit hajoavat liuokseen. [17; 11, s. 119]

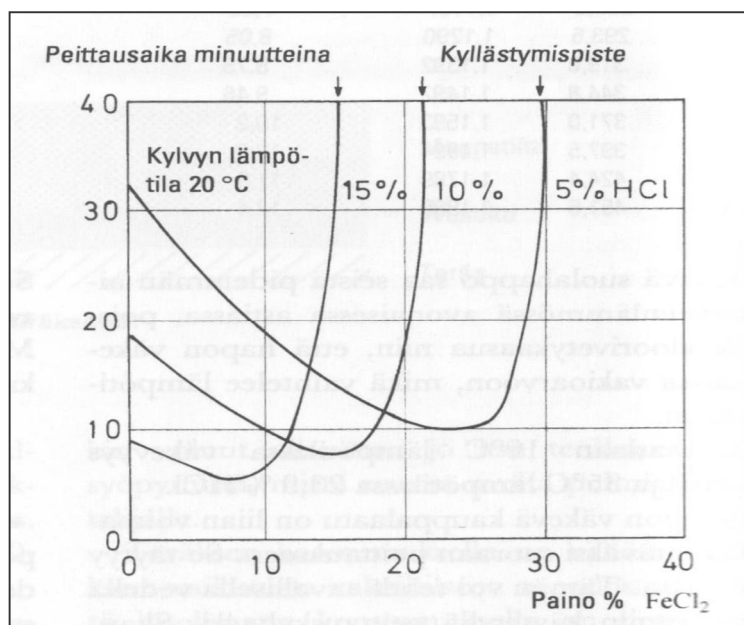
4.2.2 Suolahappo

Suolahappo (HCl) on kloorivetykaasun vesiliuos. Suolahapon etuna on, että sillä saadaan hyvä peittaustulos matalassa lämpötilassa ja prosessissa muodostuneet rautasuolat voidaan poistaa helposti. Hapon teknisesti puhdas kauppalaatu (väkevyyden 33 %) on kuitenkin liian väkevää käytettäväksi peittaukseen sellaisenaan ja siksi se tulee laimentaa ennen käyttöä esimerkiksi vedellä. Suolahapon käytössä kehoitetaan erityiseen varovaisuuteen käytettäessä yli 30 °C:een lämpöisiä peittausliuoksia, sillä suolahapon HTP-arvo voidaan tällöin helposti ylittää. HTP-arvo eli haitalliseksi tunnettu pitoisuus on pienin ilman kemikaalipitoisuus, jonka sosiaali- ja terveysministeriö arvioi voivan aiheuttaa haittaa tai vaaraa työntekijän terveydelle [35]. Suolahapon 15 minuutin HTP-arvo on 7 mg/m³ eli 5 ppm. Suolahappoa on Euroopassa yleisesti käytetty raudan peittaukseen.

Reaktiossa 4 on kuvattu rautaoksidin reagoiminen suolahapon kanssa:



Reaktio on eksoterminen eli lämpöä tuottava ja lämpötilan nousu kasvattaa reaktionopeutta. Peittaus lähtee käyntiin vasta, kun rautaoksidia alkaa liueta rautakloridiksi ja reaktio etenee sitä nopeammin, mitä korkeampi on liuoksen rautakloridipitoisuus ja jatkuu niin kauan kuin liuos ei ole ylikyllästynyt. Väkevyyden noustua liian korkeaksi peittausliuos ylikyllästyy rautakloridista ja peittaus hidastuu radikaalisti ja jopa tyrehtyy. Suolahapon kyllästymispisteitä eri väkevyyksille on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Suolahapon ylikyllästymispisteitä eri väkevyyksille suolahappoliuoksille [11, s. 118].

Reaktiossa 5 on kuvattu suolahapon reagoiminen raudan pinnalla:



Oksidien liuettua suolahappo pääsee reagoimaan puhtaan raudan kanssa, jolloin metallipinnalla kehittyy lisäksi reaktion myötä vetykaasua. Vety poistuu usein pieninä kuplina, mutta voi sitoutua lujiin teräksiin aiheuttaen vetyhaurautta. [11, s. 115–119.]

4.2.3 Rikkihappo

Rikkihappoa käytetään raudan, teräksen, sinkin, kuparin ja kupariseosten peittaukseen. Rikkihappoa myydään 93–98 %:n vahvuisena, mutta terästä peittäessä optimaalinen

liuoksen väkevyys on 5–25 %. Väkevyyksillä 50–98 % happo ei käytännössä tehoa teräkseen tai sen oksideihin. Peittausliuoksen lämpötilan tulisi olla välillä 60–85 °C nopean peittausajan takaamiseksi. Jotta peittausaika saataisiin pidettyä tasaisena, on kylpyyn lisättävä jatkuvasti happoa happopitoisuuden säätämiseksi. Tämä johtuu rautapitoisuuden negatiivisesta vaikutuksesta peittausaikaan. Jos kylvyn rautapitoisuus nousee yli 60 g/l:n, peittaus lopetetaan ja liuos joudutaan uusimaan [12]. Lisäksi rikkihapon ominaisuuksiin kuuluu reaktion aikana voimakas lämmön kehitys ja hapon kyky imeä itseensä vettä.

Rikkihapon etuina on sen halpa hinta ja vähäinen happopitoisten höyryjen kehitys. Lisäksi sitä voidaan sekoittaa mekaanisesti. Huonoina puolina voidaan mainita liuoksen lämmitystarve sekä liunneen raudan vaikutus negatiivisesti peittausaikaan ja peittausulos, joka ei ole yhtä hyvä kuin suolahapolla peittäessä. [11, s. 121–123.]

4.2.4 Fosforihappo

Fosforihappo (H_3PO_4) luetaan mineraalihapoksi ja se on voimakas pelkistävä happo toisin kuin typpihappo ja väkevä rikkihappo, jotka ovat hapettavia. Fosforihappo poistaa helposti oksidit rauta- ja teräsesineistä. Reagoidessaan raudan kanssa se muodostaa rautafosfaattia ja vettä rautaoksidista. Väkevä 70–80 %:nen fosforihappo yleensä laimennetaan käyttöväkevyyteen 15–20 %, ja peittauskylvyn lämpötila on tavallisesti 50–80 °C. Riippuen halutusta peittaus tuloksesta, voidaan fosforihappoa käyttää laimeampana seoksena tai peittausliuoksen yhtenä komponenttina.

Fosforihappo syövyttää rautaa vähemmän kuin suola- tai rikkihappo. Lisäksi sen hyvänä puolena on sen soveltuvuus korkeampiin peittaus-lämpötiloihin, mikä lyhentää peittausaikaa. Huonona puolena on suhteellisen korkea hinta. [11, s. 124–125; 12.]

4.2.5 Typpihappo

Typpihappo (HNO_3) ei sovellu hiiliteräksen peittaukseen, sillä yleisimmät inhibiitit eivät ole sen liuoksissa pysyviä. Ruostumattoman teräksen peittaukseen happo kuitenkin soveltuu. Typpihappo on vahva hapetin. [20, s. 170.]

4.3 Neutralointi ja passivointi

Happopeittauksen jälkeen peittausliuos ajetaan pois peittauspiiristä. Putkistot huuhdellaan ja huuhtelun jälkeen neutraloidaan ammoniakkipitoisella vedellä, jonka pH:n tulisi olla noin 9,5–10. Tavoitteena on saada koko liuoksen pH-arvo noin 8:aan. Passivoinnissa neutraloituun liuokseen lisätään natriumnitriitti- tai vetyperoksidiliuosta, joka väliaikaisesti suojaa teräspintoja korroosiolta. [10, s. 40–41; 17]

4.4 Loppuhuuhtelu

Huuhtelu ja neutralointivedet poistetaan peittauskohteesta esimerkiksi neutralointialtaaseen. Tyhjennyksen jälkeen kohdetta huuhdellaan huolellisesti paineen avulla ionivaihdetulla vedellä, jolloin virtausnopeuden tulisi olla yli 0,5 m/s ja huuhtelutulosta on seurattava huuhteluveden johtokyky mittauksella. Veden johtokyvyn tavoitearvo on alle 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$; huuhtelu voidaan päättää, kun tavoitearvo saavutetaan. VGB:n (VGB Power Tech -niminen tutkimuslaitos) raportin mukaan huuhtelu voidaan lopettaa vasta, kun johtokyvyn arvo 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ on saavutettu kaikilla mittauspisteillä [30, s.30].

Kattilan peittauspiiri voidaan huuhdella osio kerrallaan sulkemalla osa piiristä venttiilein. On huolehdittava, että kaikki apulinjat, veden korkeuden mittarit, puhalluslinjat, haponlisäys-linjat, laskuputket ja mittauslinjat ovat huuhtoutuneet hyvin. Huolellinen huuhtelu on erityisen tärkeää, jotta varmistutaan, ettei peittauspiiriin jää happamia liuoksia. Lopuksi peittautulos tarkastetaan visuaalisesti ennalta asennetuista putkinäytteistä. Hyväksyttävän peittauksen jäljiltä kattilaputkistot ovat täysin puhtaita, eikä niissä ole syöpymiä. [10, s. 41; 17; 30, s. 30.]

4.5 Magnetiittikalvon ajo

Magnetiittikalvon kehitysajo suoritetaan vaiheittain. Ennen tulien sytyttämistä kattila täytetään kaasunpoistetulla vedellä ja veden pH säädetään välille 7–8. Ensimmäisen vaiheen aikana kattilaa lämmitetään pienellä poltinteholla (veden lämmitys voidaan tehdä myös vaihtoehtoisilla tavoilla) ja nostetaan höyrynpaine lieriössä noin 7 bariin, jolloin syöttöveden lämpötila ennen esilämmittimiä on välillä 120–130 °C ja esilämmittimien jälkeen välillä 170–180 °C. Lieriössä kylläisen höyryn lämpötila saa olla välillä 180–200 °C ja tuorehöyryn lämpötila välillä 200–250 °C.

Täyttöveden lämpötilan ollessa noin 100 °C puhdas teräspinta ja kaasunpoistettu vesi reagoivat hitaasti muodostaen magnetiittia ja vetyä. Magnetiittia alkaa muodostua jo ensimmäisen ajovaiheen aikana. Tämä voidaan huomata ensimmäisen ajovaiheen aikana tehdyistä suodatuksista suodatetun veden tummuneena värinä. Tumma väri johtuu muodostuneesta irtonaisesta magnetiitista. Vuorokauden kuluttua tästä aloitetaan pääajovaihe, jolloin nostetaan höyrynpaine 35–40 bariin. Syöttöveden lämpötilan ennen esilämmittimiä tulisi olla välillä 120–130 °C ja esilämmittimien jälkeen välillä 190–230 °C, kylläisen höyryn lämpötila välillä 245–250 °C ja tuorehöyryn lämpötila välillä 400–500 °C. Magnetiitin muodostuminen nopeutuu veden lämpötilan noustessa, tavoiteltu lämpötila on yleensä noin 250–270 °C. Runsas vetyionien (H^+) muodostus laskee kattilaveden pH-arvoa tasolle 6–7 riippuen lämmitysnopeudesta sekä ulospuhallusten määrästä magnetiittikalvon kehitysajan aikana. Jos kattilaveden pH laskee välille 5,5–6, lisätään veteen hydratsiinia, pH:n laskiessa alle 5,5:n veteen annostellaan trinitriumfosfaattia (Na_3PO_4) tai natriumhydroksidia (NaOH). Tavoitteena on saada pH yli 6,5:een, mielellään välille 7–7,5. Kattilaveden pH:n laskiessa alle 5:n, magnetiitin kehitysajo joudutaan keskeyttämään ja aloittamaan alusta.

Magnetiittikalvon kehitysajan pääajovaihe tavoitepaineessa kestää useita tunteja ennen kuin pH alkaa vähitellen nousta alkuperäiselle tasolle 7–8. Tämä kertoo siitä, että teräspinnat ovat kauttaaltaan ohuen magnetiittikalvon peitossa. pH:n nousu johtuu vetyä muodostavan magnetiittikalvon muodostumisen hidastumisesta tai päättymisestä. Muutaman tunnin kuluttua pH voidaan nostaa tasolle 9–9,5. Lieriöstä, kattilavedestä ulospuhalletaan epäpuhtauksia normaalilla ulospuhalluksella, jolloin saadaan poistettua irtonainen magnetiitti.

Kalvon muodostumisen aikana pyritään pitämään kattilan palamisolosuhteet, syöttöveden lämpötila sekä höyrynpaine- ja lämpötila mahdollisimman optimaalisina ja tasaisina, jotta kalvon muodostuminen kattilan eri osiin olisi mahdollisimman hyvä. Magnetiittikalvon kehitysajo voidaan päättää, kun kattilaveden, kylläisen höyryn ja tulistetun höyryn rautapitoisuudet, johtokyky sekä pH vakiintuvat hyväksyttävälle tasolle. [14; 10, s. 46–47.]

Varo Oy:n mukaan magnetiittikalvon ajo olisi hyvä suorittaa hieman alkalisessa pH:ssa (noin 9–9,5), Timo Karjusen mukaansa pH:lla ei näytä olevan vaikutusta magnetiittikalvon laatuun. Asiaa on perusteltu sillä, että mitä alhaisempi pH on ajon aikana, sitä enemmän syntyy sakkaa. Lisäksi korkeampi pH antaa joustoa silloin, jos putkistoon on jäänyt happoliuosta, mikä laskee pH:ta. Näin voidaan välttyä mahdollisilta pH:n laskun aiheuttamilta ongelmilta.

4.6 Kattilan puhallukset

Kattilan puhtaaksi puhallusten tavoitteena on irrottaa ja poistaa putkistosta kaikki epäpuhtaudet, joita on voinut jäädä peittauksen jäljiltä ja jotka saattavat vahingoittaa turbinaa tulevan käytön aikana. Puhallukset aloitetaan heti magnetiittikalvon muodostumisen jälkeen. Puhalluksissa syntyy paljon melua. Meluhaittoja voidaan vähentää johtamalla puhallusputki vesitäytteiseen konttiin. Puhallusten suorittaminen sykleissä, esimerkiksi kahdesti päivässä, tehostaa epäpuhtauksien irtoamista putkipinnoilta. Puhalluskertojen määrää voidaan arvioida puhallusputkeen asennettavan näytelevyn avulla, josta tarkastetaan puhalluksen jälkeen levyyn syntyneitä iskeytyksiä. Iskemien määrä kertoo jäljellä olevista epäpuhtauksista. [18, s. 18–19; 19]

5 Peittauksen suunnittelun lähtökohdat

5.1 Peittaustarpeen arviointi

Kattilan peittaustarpeen arviointi ei ole koskaan yksiselitteinen toimenpide, sillä kattilan peittauskynnys vaihtelee suuresti kattilatyypistä ja kattilan iästä riippuen, lisäksi on huomioitava, ettei peittaus saa haitata kattilan turvallista käyttöä tulevaisuudessa. Peittaus on perusteltua ainoastaan silloin, kun siitä saadaan taloudellista hyötyä. [17.]

Peittaustarve tulisi aina määrittää höyrystimen ja tulistimien lämmönsiirtopinnoilla olevien kerrostumien perusteella [13, s. 2.25]. Kerrostuma- ja magnetiittikalvojen paksuuksien arvioinneista tehtävät johtopäätökset tulee käsitellä tapauskohtaisesti, sillä putken materiaalin lämpötila riippuu lämpövuosta (kW/m^2) sekä sisällä kulkevan veden tai höyryn lämpötilasta [31, s. 45]. Kerrostumien määrää voidaan tarkastella endoskooppilla eli tähystimellä (ahtaiden tilojen tutkimiseen käytettävällä kameralla) tai kattilan eri osista otettujen putkinäytteiden perusteella tai näiden menetelmien yhdistelmällä [17.] Lisäksi oksidikalvojen paksuus voidaan mitata ulkopuolelta radiografialla (röntgenillä). Voimalaitosten vedenkäsittelyyn ja kunnonvalvontaan erikoistuneella Varo Oy:llä on käytössään laitteisto, jolla voidaan mitata höyrystinosan putkiston kerrostumien paksuutta ultraäänimenetelmällä. Menetelmä ei sovellu tulistinputkien oksidikalvojen mittaukseen korkeiden lämpötilojen ja tulistinmateriaalien vuoksi. Menetelmää voidaan käyttää myös peitattavien kerrosten liukenemisen seurantaan. Tuloksista voidaan päätellä kiertäkö peittausliuos kunnolla putkistoissa tai tehoaako peittaushappo tarkoituksenmukaisesti. VTT:llä ja Inspectalla puolestaan on käytössä laitteistoja, joilla voidaan mitata tulistimien oksidikalvoja. Kerrostumien poisto voimalaitoksen vesi-höyrykierrosta vaatii huolellista kemikaalien ja puhdistusmenetelmien valintaa. Epäpuhtauskerrostumat voivat sisältää myös kovettuneita suoloja, fosfaatteja ja silikaatteja ja hiiltä, mutta myös metalleja ja metallien oksideja, kuten kuparia, mangaania, kromia ja alumiinia. [30, s. 22.] Tavoitteena on saada riittävästi tietoa kerrostumien määrästä, rakenteesta, kemiallisesta koostumuksesta ja sijainnista kattilan eri osissa. Vasta tämän jälkeen voidaan tehdä luotettavia johtopäätöksiä peittaustarpeesta [17].

Peittauksen riskialttiuden ja monimutkaisuuden vuoksi sille on etsitty vaihtoehtoja. Ensinnäkin on tärkeää pyrkiä ehkäisemään kerrostumien muodostumista hyvän vesikemian avulla. Kuitenkin jos kerrostumia on jo päässyt syntymään tai putkivaurioita on esiin-

tynyt, seuraavien vaihtoehtojen on oltava harkittuja ja tarkoitettuja ainoastaan tilapäiseksi toimenpiteeksi, joilla voidaan lykätä tai välttää peittausta. Vaihtoehtoiksi on esitetty putkien korvaamista, putkien sisäpintojen korkeapainepesua ja parempaa vesikemian kontrollia. Puhalluksia voidaan käyttää peittauksen esipuhdistukseen tai peittauksen tehostamiseen. Kun putkista on kerran paikallistettu merkittävää korroosiotuotteiden kasaantumista, kerrostumien alapuolista korroosiota ei ole mahdollista pysäyttää, ellei kerrostumia poisteta. Se onko peittäus parempi vaihtoehto kuin putkien korvaaminen, on monimutkainen päätös, joka vaatii monien eri tekijöiden yksityiskohtaista arviointia. [29, s. 3.1–3.2.]

Enerkem Oy suosittelee peittäustarpeen arvioinnin yhteydessä tutkimaan kattilan reductiolinjojen peittäustarpeen sekä seinäputkistojen oksidikalvojen paksuuden. Heidän näkemyksensä mukaan kattilan seinäputkien peittäus on yleisempää kuin tulistinputkien peittäus.

5.2 Peittäustarpeen arvioinnin kriteerit

Sallituista kerrostumien määristä putkistoissa on olemassa lähteestä sekä tarkastelun kohteeksi valitusta kattilan osasta riippuen erilaista tietoa. Kerrostuman määrää 200 g/m^2 pidetään suuntaa antavana peittäusrajana. Tämä vastaa vesifaasissa ekonomaisierissa ja höyrystimessä kerrospaksuutta $60\text{--}70 \text{ }\mu\text{m}$ ja höyryfaasissa tulistimissa $35\text{--}40 \text{ }\mu\text{m}$. Kattilaa voidaan pitää kohtalaisen puhtaana, jos kerrostumien määrä on alle 150 g/m^2 . Tällöin peittäus ei ole yleensä perusteltua. Mikäli lieriötilassa kerrostumien määrä on yli 400 g/m^2 , kattilan lämmönsiirtopintoja voidaan pitää erittäin likaisina. Tällöin peittäus on yleensä perusteltua. Ylikriittisissä läpivirtauskattiloissa höyrystimien kriittisenä kerrostuman määränä pidetään arvoa 250 g/m^2 , jota kerrostumien määrä ei saisi ylittää. [17.] VGB:n mukaan on suositeltavaa suorittaa peittäus, jos kerrostumien määrä höyrystimessä ylittää 500 g/m^2 putken sisäpinnalla tai painehäviö on selvästi lisääntynyt. Tämä vastaa magnetiitin kerrospaksuutta $96 \text{ }\mu\text{m}$ (magnetiitin tiheys on $5,175 \text{ g/cm}^3$). Käytännössä on huomattu, että jos kerrostumien määrä tulistimilla ja välitulistimissa on yli 1000 g/m^2 (vastaa noin $193 \text{ }\mu\text{m}$:n kerrospaksuutta), on odotettavissa huomattavia riskejä, kuten tukkeutumia ja vedyn muodostumista peittäusta suoritettaessa. [30, s. 20.] Laskennallisen tarkastelun perusteella voidaan olettaa, että jos

magnetiittikalvo on jostakin syystä huokoisempaa eli sen tiheys on pienempi kuin normaalisti, magnetiitin kerrospaksuus muodostuu suuremmaksi samalla kerrostuman massalla.

Kerrostumien kemiallisen koostumuksen kannalta kriittisiä arvoja ovat kohonneet kalsium-, piidioksidi- (silikaatti) ja kupari-pitoisuudet, jolloin kattilan peittaustarve on aina huomattavasti suurempi.

Mikäli vesi-höyrykiertoon on päässyt paljon vaarallisia epäpuhtauksia, kuten esimerkiksi merivettä tai happoa, kattilan peittäus on yleensä perusteltua. Huomioitavaa on myös helposti irtoavien kerrostumien esiintyminen, mikä vaikeuttaa varoventtiilien (varoventtiilit suojaavat höyryjärjestelmää mitoitusoloja korkeammilta paineilta), antureiden ja muiden toimilaitteiden tarkoituksen mukaista toimintaa.

Mikäli höyrystinosassa tai tulistimilla paine-ero on kohonnut siinä määrin, että se vaikuttaa kattilan hyötysuhteeseen ja toimintaan tai muodostuneet kerrostumat vaikuttavat selvästi veden ja höyryn lämpötiloihin, lisäävät putkien ylikuumenemisriskiä tai huonontavat voimalaitoksen hyötysuhdetta, on peittäus aina perusteltua.

Kerrostumien sijainti ja kohonnut määrä tulistimissa on selvästi kriittisempi kuin höyrystinosassa (tulipesässä), jossa vesi kiehuu höyryksi. Mikäli kattilassa tai turbiinissa on todettu kerrostumista aiheutuneita vaurioita tai muutoksia, kattilan peittäus on aina perusteltua. [17.]

Varo Oy:n mukaan peittäus on perusteltua silloin, kun peittäus suoritetaan putkimateriaalin käyttöä turvaamiseksi.

6 Laadunvarmistus

6.1 Peittaus

Peittauksen onnistuminen varmistetaan näyteputkilla, joiden läpi peittauskemikaalit ohjataan. Näyteputkien avulla tutkitaan raudan liukenemistä peittauksen aikana sekä tarkistetaan peittaustulos ja kattilan puhtaus peittauksen jälkeen. Näytteiden tulee olla samaa materiaalia kuin peitettävän kattilan putkisto, kustakin materiaalista on oltava näyte. Kohdassa 6.1.2 on kerrottu tarkemmin näyteputkien valmistuksesta. [10, s. 24–27; 17.] Visuaalisella tarkastuksella putkinäytteistä nähdään, kuinka happokäsittely on vaikuttanut peitettävään teräkseen, ja putkinäytteiden avulla voidaan varmistaa sovitut raja-arvot. Peittauksen jälkeen jäljellä olevat epäpuhtaudet voidaan määrittää analyytisesti putkinäytteiltä. Näyteputket voidaan sijoittaa peittauspiiriin näytepalalaitteeseen niin, että peittauskemikaalit kulkevat niiden lävitse koko prosessin ajan. Raudan liukenemistä voidaan tutkia laboratorio-olosuhteissa liitteen 3 ohjeiden mukaisesti tai putkinäytteet voidaan ottaa ennalta sovitusta kattilan kohdista peittauksen päätyttyä. Vanhojen kattiloiden peittauksissa tämä on suotavaa, jotta peittauksen onnistuminen voidaan varmuudella todeta.

On myös esitetty, että visuaalista tarkastelua voidaan tehdä sellaisiin kattilan osiin, joihin päästään helposti käsiksi avaamalla esimerkiksi lieriö. Lieriön avaamista ei kuitenkaan suositella ruostumisvaaran vuoksi, vaan peittaustulos tulisi tarkistaa muilla menetelmillä. [34.]

6.1.1 Peittauspiiristä otettavat analyysinäytteet

Peittauksen aikana otetaan näytteitä peittauskierrosta ja niistä seurataan rautapitoisuutta, inhibiittorin toimivuutta sekä suoritetaan pH-, johtokyky- ja lämpötilamittaukset. Taulukossa 1 esitetään VGB:n suosittelemat peittausprosessin aikana valvottavat parametrit.

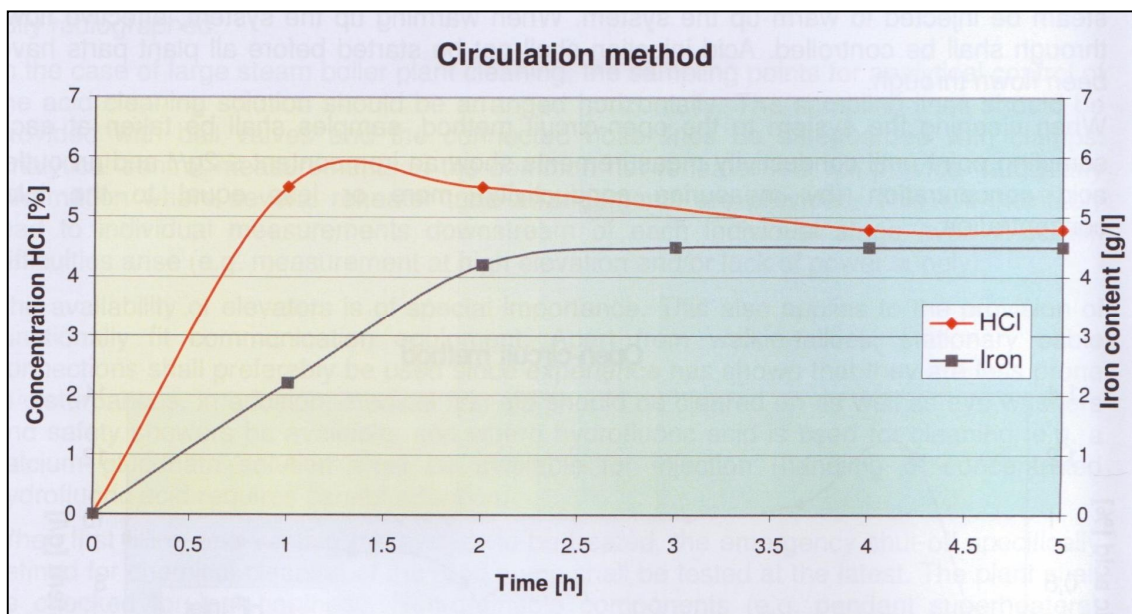
Liunneen raudan määrää voidaan tarkastella titraamalla näyte ammoniumceriumsulfatilla käyttäen ferrofer-rautaindikaattoria. Inhibiittorin toimintaa voidaan seu-

rata niin sanotun teräsvillakokeen avulla. Teräsvilla upotetaan happoliuos-näytteeseen, jolloin liuokseen ei saa muodostua kaasukuplia (indikoivat vedyn kehitystä). Vedyn kehitys happokäsittelyn aikana metallipinnalla on todiste riittämättömästä inhibiittorin suojaustoiminnasta. pH mitataan pH-indikaattoripaperilla tai pH-mittarilla, jonka mittapää on haponkestävä. Jos kattilaputkistoissa on joskus havaittu kuparia, on syytä olettaa, että sitä on siellä edelleen, jolloin peittauksen yhteydessä on syytä suorittaa kuparinpoisto. Kuparia voi olla putkistoissa kerrostumien alla, jolloin sen olemassaoloa on vaikea todentaa. Kuparinpoisto voidaan suorittaa lisäämällä peittauskiertoon tioureaa noin tuntia ennen peittauksen päättymistä.

Taulukko 1. Peittauksessa valvottavat parametrit ja niiden mittaukseen soveltuva menetelmä [30, s. 31].

Parametri	Soveltuva mittausmenetelmä
Sameus	Fotometrinen määrittely, 5 cm:n kyvetillä aallonpituudella 420-440 nm.
Rauta	Liuneen raudan määrä määritetään 1,10-fenantroliinilla ja vetykloridihapolla.
Kupari	Fotometrisellä määrittelyllä liennut rauta 2,9-dimetyyli-1,10-fenantroliinilla
Happo-konsentraatio	Titraus bromitymolisinisellä tai fluorivetyhapon tapauksessa määrittely johtokyvyn avulla.
Lämpötila	Kontaktilämpömittari sekä lämpötilanturia suojaava alusta (thermowell).
Johtokyky	Haponkestävällä elektrodilla
pH-arvo	pH-elektrodilla (tai pH-paperilla).
Redox-potentiaali	Platina-elektrodi vastaan hopea/hopeakloridi.
Inhibiittorin testaus	Happoliuoksessa teräsvilla ei saa näyttää merkkejä vedynkehityksestä.

Kuvasta 8 nähdään, kuinka happo-konsentraatio ja rautapitoisuus indikoivat peittauksen kuluvaan aikaan. Hapon kierrätys peittauspiirissä voidaan lopettaa, jos rautapitoisuuden vakioarvo suhteessa vapaan hapon määrään on saavutettu. [30, s. 30].



Kuva 8. Kaavio peittausajan arvioimiseksi rautapitoisuuden ja hapon konsentraation avulla [30, s. 30].

Tilaaajan puolelta tulisi olla kemisti, joka valvoo peittaus tapahtumaa ja näytteidenottoa. Peittauksen kulku, kellonajat sekä peittauskemikaalien kulutukset tulisi raportoida kirjallisesti. [10, s. 24–27; 17.] Peittauksen yhteydessä olisi hyvä olla myös ulkopuolinen valvoja, mikäli voimalaitoksella ei ole tarvittavaa asiantuntemusta peittauksen valvonnan suhteen. Varo Oy:n mukaan pH:n ja johtokyvyn mittaukset peittausprosessin aikana ovat vaihtoehtoisia ja enemmänkin informatiivisia mittauksia.

6.1.2 Materiaalihäviö

Peittauksen aikaisen materiaalin kuluman eli metallihäviön tutkimiseksi soveltuvat putkinäytteet voidaan ottaa vanhoista varastoiduista käytetyistä putkista tai näytteet voidaan leikata höyrykattilan eri kohdista. Näytteiden valmistelussa on huomioitava seuraavia asioita: näytteet on leikattava kuivina ja niistä on poistettava leikkauspurset. Putkinäytteiden ulkopinnalta ja purseenpoistetuista särmistä on poistettava kaikki pinnoitteet ja korroosio-kerrokset sekä hiottava pinnat metallinpuhtaiksi ja kiillotettava tämän jälkeen (hiontamateriaalin raekoko 400 tai hienempi). Näyteputkien sisähalkaisija ei saisi olla pienempi kuin 25 mm, koska tutkittavan pinnan vähentäminen voisi aiheut-

taa suuria epätarkkuuksia ekstrapoloimalla saatuihin arvoihin. Mekaanisen esikäsitteilyn jälkeen (sahaus, purseiden poisto ja hionta) näyteputkien läpi on puhallettava ilmaa ja niistä on poistettava rasva- ja öljy-jäämät rasvanpoistoaineilla. Tämän jälkeen näyteputket on puhdistettava hapolla tai muulla puhdistusaineella, joka vastaa aiottua esikäsitteilymenetelmää, jos esikäsitteily on tarpeellista. Lopuksi näyteputket on huuhdeltava ionivaihdetulla vedellä ja sen jälkeen asetonilla ja ne tulee varastoida kuiviin olosuhteisiin.

Näytteet punnitaan ennen peittausta ja sen jälkeen, jolloin niistä voidaan tutkia liuenneen raudan määrää. Käytettäessä testitulosten arvioinnissa erityisen tarkkaa analyysivaakaa näyteputkien paino ei saa olla suurempi kuin 90 % vaa'an punnituskyvyn enimmäisarvosta. [30, s. 74–75.] Peittauksen aikaista metallihäviötä putkistossa voidaan tutkia laboratorio-olosuhteissa liitteen 3 ohjeen mukaisesti. VGB esittää kaksi tapaa metallihäviön määrittämiseen, staattisen ja dynaamisen menetelmän, joista staattinen menetelmä on ensisijainen, suositeltu vaihtoehto. Tästä johtuen liitteessä 3 on esitetty vain staattinen menetelmä. Metallihäviö voidaan määrittää myös sijoittamalla näyteputkia peittauspiiriin soveltuviin kohtiin. Tässä menetelmässä on kuitenkin olemassa aina riski menettää näytteet. Siksi tätä metodologiaa pitäisi soveltaa vain poikkeustapauksissa. [30, s. 74.]

Hyväksyttävän peittautuloksen materiaalihäviö on alle 20 g/m^2 suolahapolla peittäessä, mitä pidetään usein myös takuuehtona. Kokemusten perusteella on kuitenkin huomattu, että vanhan laitoksen peittauksessa hyväksyty materiaalihäviön arvo voi olla suurempi kuin 20 g/m^2 . [30, s. 35.] VGB on lisäksi esittänyt peittauksen takuuehdoiksi, että peittauksen jäljiltä pintojen tulisi olla puhtaita ja kiiltäviä ja jäljellä olevien kerrostumien määrä ei saisi olla suurempi kuin 20 g/m^2 .

6.2 Huuhteluedet

Huuhteluvesien sameutta voidaan tarvittaessa tutkia, jotta kiinteiden epäpuhtauksien poistuminen peittauspiiristä varmistetaan. VGB:n mukaan huuhdellaessa pois karkeita epäpuhtauksia huuhtelua tulisi jatkaa niin kauan, että saavutettu sameuden arvo on alle 0,2. Sameudella tarkoitetaan veden vähentynyttä valonläpäisevyyttä, mikä aiheu-

tuu veteen suspendoituneista hiukkasista (veteen sekoittuneista hienojakoisista aineista). Suspendoituneiden aineiden pitoisuus voidaan määrittää gravimetrisesti (painoanalyysillä) tai mittaamalla veden optisia ominaisuuksia, kuten valonsironta tai valoabsorptio fotometrisellä määrittelyllä. Valonsirontan mittaamista pidetään valonabsorptiosta mittaamista parempana, koska menetelmä on osoittautunut suhteellisen herkäksi ja toistettavaksi sekä lisäksi se soveltuu laajalle mitta-alueelle. Valonsironta riippuu vedessä olevien hiukkasten lukumäärästä, koosta, muodosta, väristä sekä taitekertoimesta. Sameus määritetään vertaamalla näytteen ja standardin samoissa olosuhteissa aiheuttaman valonsirontan voimakkuutta. Liuosten sameus voidaan määrittää fotometrisesti: 5 cm:n optinen kyvetti (spektrofotometriin asetettava näyteastia) täytetään testattavalla liuoksella ja säteilyn heikkenemisen eli adsorption (valon imeytymisen aineeseen) määrä mitataan aallonpituudella, joka on alueella 420–440 nm. Näytteet mitataan kaikki kerralla. Referenssinäytteeksi otetaan ionivaihdettua vettä. Näin määritetyt arvot eivät kuitenkaan ole vertailukelpoisia, eikä niitä voida muuntaa vastaamaan nefelometrisellä määrittelyllä saatavia DIN/EN/ISO standardien mukaisia NTU (nefelometrinen sameuden yksikkö) ja FTU (formatsiinisameus-yksikkö) arvoja. Nefelometria on fotometrian alakäsite ja sillä tarkoitetaan valon sirontan mittaamista. [30, s. 28, 67; 41.]

6.3 Magnetiittikalvon ajo

Magnetiittikalvon muodostumista kattilassa seurataan vesi- ja höyrynäytteiden avulla ja kehitysajoa koskevat johtopäätökset tehdään näiden analyysitulosten perusteella. Syöttövedestä, kattilavedestä, kylläisestä- ja tulistetusta höyrystä mitataan säännöllisin väliajoin pH, johtokyky sekä veden rautapitoisuus laboratorioanalyysillä ja suodattamalla kalvosuodatuslaitteistolla. Magnetiittikalvon kehitysajon aikana seurataan ja dokumentoidaan kaikki kehitysajon eri vaiheet ja vesinäytteiden tulokset. Johtokyvyn perusteella voidaan arvioida mahdollisesti kattilakiveä tai erilaisia kerrostumia aiheuttavien epäpuhtauksien määrä sekä mahdolliset saostumat kalvon muodostamisen aikana. Huono magnetiittikalvo edesauttaa myös saostumien muodostumista. [10, s. 47.]

6.4 Kattilan puhallukset

Puhtaaksi puhallusten aikana kattilan puhdistumisen tasoa seurataan puhallusputkistoon asennettavista iskeytymälevyistä [23].

Tavoitteena puhallusten päättyessä on, että seuraavat raja-arvot täyttyvät: [23.]

- Yhtään halkaisijaltaan yli 0,8 mm:n iskeytymää ei sallita.
- Halkaisijaltaan yli 0,4 mm:n iskeytymiä sallitaan kaksi kappaletta.
- Halkaisijaltaan yli 0,2 mm:n iskeytymiä sallitaan kymmenen kappaletta.
- Puhallusten aikana saatetaan joutua laskemaan puhallustasoa, mikäli yllä olevien vaatimusten saavuttaminen osoittautuu ylivoimaiseksi käytettävissä olevan ajan puitteissa, kun lähtökohtana on projektin läpivienti 25 vuorokauden kuluessa.

Vaihtoehtoisesti VGB:n raportissa on annettu puhalluksissa sallituille iskemien määrille seuraavanlaiset raja-arvot, joiden täytyttyä puhallukset voidaan lopettaa: [30, s.59].

- Yhtään yli 1 mm:n iskeytymää ei sallita
- yli 0,5 mm:n iskeytymiä sallitaan enintään 4
- yli 0,2 mm:n iskeytymiä sallitaan enintään 10.

7 Peittausprosessiin liittyvät riskit

Suurin vanhan käytössä olevan kattilan peittaukseen liittyvä riski on oksidikalvon ja mahdollisten kerrostumien alla piilevät vauriot, kuten korroosion aiheuttamat syöpymät ja paikalliset putkien ohentumat, jotka paljastuvat peittauksen yhteydessä. Tällaiset huonokuntoiset putket voivat aiheuttaa peittausliuosten vuodon peittauksen aikana tai lisävaurioita puhdistuksen jälkeen. Tällaisissa paikoissa vauriot olisivat kuitenkin todennäköisesti vääjäämättömiä, vaikka peittautusta ei tehtäisikään. Tällaisessa tapauksessa korjauskustannukset voivat kasvaa odottamattoman suureksi ja huoltoseisokki pidentyä.

Jos putkistoista ei saada poistettua irtonaista oksidikalvoa peittauksen päätyttyä, putkistot ja pumpput voivat tukkeutua tai kärsiä vaurioita. Pahimmassa tapauksessa irronnut oksidi kulkeutuu turbiinille aiheuttaen vaurioita tai eroosiota turbiinin siivillä. Riskinä on myös, että jos tulistimissa on toisistaan paljon poikkeavia materiaaleja, osa niistä puhdistuu peittauksessa hyvin ja osa huonommin, jolloin oksidikalvoa ei saada kunnolla poistettua kaikkialta. [34.]

Varo Oy:n näkemyksen mukaan erityisesti riipputulistimien peittaus on haasteellista, koska peittausahapon kierto on vaikea saada joka paikkaan putkistoihin ja tarvittavien virtausnopeuksien saavuttaminen on hankalaa. Tällöin happoa voi jäädä johonkin kohdin tulistinputkistoa, mikä aiheuttaa ongelmia myöhemmin.

Jos hapon kierrätystä ja huuhtelua ei tehdä oikein, jää peittauskäsittely osassa kattilaa vajaaksi ja putkistoon jää sakkaa. Kierrätystä on vaikea mitata peittauksen aikana, mistä johtuen hyvä kierrätys tulisi varmistaa jo suunnitteluvaiheessa. Lämpötilamittaus antaa jotain osviittaa kierron tilanteesta. Kattilan osittaisella peittauksella voidaan varmistaa tarvittavien tehojen ja kierron aikaansaaminen, mutta tämäkin riippuu suunnittelusta ja käytetyistä pumpuista.

Jos kattilan peittaus on tehty huonosti, ilmenee magnetiittikalvon ajossa ongelmia, mikä näkyy pH:n odottamattomana vaihteluna. Huonosti suoritettu peittaus ilmenee myös suurena veden rautapitoisuuden arvona vielä pitkän aikaa magnetiittikalvon ajon jälkeenkin. Huonosti tehty peittaus ei yleensä ole peittaajan ongelma, sillä Suomessa on ollut tapana muodostaa takuuehdot perusmetallin materiaalihäviön perusteella.

7.1 Kemikaaleista aiheutuvat riskit

Jotta kemikaalien käsittely olisi turvallista, on projektin toimittajalla oltava hallussaan kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteet. Käyttöturvallisuustiedotteista käyvät ilmi tiedot kemikaalin koostumuksesta ja sen vaarallisista ominaisuuksista, terveysvaaroista ja palo- ja räjähdysherkkyydestä, turvallisesta käytöstä ja mahdollisesti tarvittavista henkilönsuojaimista. Lisäksi tiedotteessa annetaan tietoa kemikaalin luokituksesta ja päällysten merkinnöistä sekä varastoinnista, kuljetusmääräyksistä ja jätteiden käsittelystä. Käyttöturvallisuustiedotteet perustuvat kemikaalilakiin 744/1989, kemikaaliasetukseen 675/1993 kemikaalilain soveltamisesta sekä työturvallisuuslakiin 738/2002 kemiallisista tekijöistä ja kemikaalien käytöstä. [10, s. 12.] Peittausta tehtäessä on huomioitava myös asianmukainen henkilökohtainen suojavarustus sekä voimallituksen omat turvallisuusvaatimukset suojavarusteiden osalta.

7.2 Puhalluksista aiheutuvat meluhaitat ja niiden esto

Lainsäädäntö asettaa työnantajalle vaatimuksia meluhaittoja koskien. Valtioneuvoston päätöksen 1404/93 mukaan työnantajan on laadittava ja pantava täytäntöön meluntorjuntaohjelma, mikäli työntekijän melualtistus päivää (8 h) kohden ylittää 85 dB tai äänenpaineen painottoman huippuarvo ylittää 200 Pascalia. Meluntorjuntaohjelman tarkoituksena on vähentää työntekijöiden melualtistusta siten, että melualtistuksesta aiheutuvat haitat vähennetään mahdollisimman alhaiselle tasolle. Valtioneuvoston päätöksen 1404/93 tarkoituksena on suojella työntekijää melun aiheuttamilta vaaroilta ja haitoilta, jotka kohdistuvat työntekijän kuuloon tai terveyteen tai turvallisuuteen. Lisäksi työturvallisuuslaki (738/2002) velvoittaa työnantajaa selvittämään työhön liittyvät haitta- ja vaaratekijät.

Direktiivi (2003/10/EY) terveyttä ja turvallisuutta koskevista vähimmäisvaatimuksista työntekijöiden suojelemiseksi altistumiselta fyysisistä vaaratekijöistä (melu) aiheutuville riskeille velvoittaa, että työnantajan on arvioitava ja tarvittaessa mitattava melutasot, joille työntekijät altistuvat. Työnantajan on toteutettava riskien arviointi, jossa otetaan huomioon muun muassa altistuksen taso, tyyppi ja kesto, direktiivissä asetetut raja-arvot ja toiminta-arvot, riskiryhmät sekä melun välilliset vaikutukset työntekijöiden

terveyteen ja turvallisuuteen. Työnantajalla on oltava hallussaan tallennettuna riskien arviointi, ja työnantajan on eriteltävä ne toimenpiteet, jotka on toteutettava direktiivin mukaisesti. Riskien arviointi on pidettävä säännöllisesti ajan tasalla. [24.]

8 Hanasaaren voimalaitoksen peittäus

8.1 VTT:n elinikäselvitykset

Hanasaaren voimalaitoksen kolmoskattilaa koskevasta elinikäselvityksestä vuodelta 1996 käy ilmi, että välitulistimella on ollut korroosioauriosta johtuva vuoto. Tutkimuksissa havaittiin näyteputken ulkopuolella paksu kerrostuma, jonka alta putkimateriaali oli ohentunut, minkä lisäksi putken sisäpinnalla oli paksuhko oksidikerros. Oksidikerros oli paikoin putken otsapinnalla jopa 1 mm:n paksuinen. Ulkopuolisesta kerrostumasta löytyi rikkiä, kalsiumia ja jonkin verran klooria. Korroosiomekanismiksi määritettiin sulfidoituminen ja hapettuminen.

Vuoden 2008 selvityksessä primääri-, sekundääri- ja tertiääritulistimista löytyi kerrostumia, mutta ei selviä korroosio- tai kulumisjälkiä. Välitulistimen putkien ulkopinnoilla havaittiin ohutta toispuoleista kerrostumaa. Putkien sisäpinnalla oli paksuhko oksidikalvo, jossa oli toistuvan lohkeilun jälkiä ja putkien todettiin ohentuneen toispuoleisesti ulkopinnaltaan. Oksidikalvon paksuus oli maksimissaan 270 µm.

Neloskattilaa koskevissa selvityksissä on esitetty seuraavaa: Vuoden 2005 elinikäselvityksessä on havaittu putkien mikrorakenteen ja kovuuden muuttuneen termisiä vaikutuksia kuvaavalla tavalla. Sisäpinnan oksidin todettiin olevan noin 450 µm ja sisäpinnoilla havaittiin merkkejä kuumakorroosiosta.

Vuonna 2006 sekundääri- ja tertiääritulistimien putkistoista löydettiin toispuoleista ulkopuolista kerrostumaa ja niiden alta hyvin lieviä syöpymäjälkiä. Putkien sisäpinnan oksidikerroksien todettiin olevan ehjiä ja sileitä, joskin paikoittain varsin huokoisia. Välitulistimen ulkopinnalla havaittiin toispuoleista noin 5 mm:n kerrostumaa. Putkien sisäpinnalta löydettiin kohtuullisen paksu oksidikerros, jossa näkyi merkkejä aiemmin tapahtuneesta lohkeilusta sekä vanhoja syöpymäkuoppia. Välitulistimen mikrorakenteen ja kovuuden havaittujen poikkeamien katsottiin johtuvan pitkäaikaisesta käytöstä materiaalille (10CrMo910) verraten korkeassa lämpötilassa.

Vuonna 2007 otettujen näytteiden perusteella välitulistimen katsottiin altistuneen voimakkaalle lämpörasitukselle. Yksi näyteputkista alitti minimiseinämävahvuuden ja sen ulkohalkaisija oli kasvanut virumisen johdosta. Näyteputkissa oli ulkopinnoilla toispuo-

leista kerrostumaa ja näiden alla paikallista 5–8 mm:n syöpymää. Putken sisäpinnalla oli 0,9–1,2 mm:n paksuhko oksidikerros, jossa oli merkkejä toistuvasta lohkeilemisesta. Analyysin perusteella välitulistin oli toiminut materiaalille (10CrMo910) verraten melko korkeassa lämpötilassa. [3.]

Liitteissä 4, 5 ja 6 esitetään VTT:n vuosina 2006–2008 tekemien Hanasaaren B-voimalaitoksen kattiloiden 3 ja 4 tulistimia ja ekonomaiseria koskevien elinikäselvitysten tutkimusraporteissa esitettyjä havaittuja oksidikerrosten paksuuksia taulukoituina sekä kuvia tutkituista oksidikalvoista.

Helsingin Energian Hanasaaren B-voimalaitoksella ei ole vielä löydetty syytä siihen, mistä oksidikalvojen paksuuntuminen alun perin johtuu. Kattilaputkistojen elinikäselvitysten perusteella oksidikalvojen tiedetään olevan kattilaputkistoihin liian paksuja. Tästä ei kuitenkaan ole vielä aiheutunut akuutteja ongelmia, joita teoreettisen tiedon valossa olisi pitänyt ilmetä. Ristiriitana on, että vesikemia näyttäisi toimivan asianmukaisesti, mikä todettiin esimerkiksi turbiinin korjaustöiden yhteydessä (turbiinin moitteeton kunto ja puhtaus kertovat hyvälaatuisesta ja puhtaasta höyrystä). Toimivan ja tarkoituksenmukaisen vesikemian seurauksena oksidikalvojen ei pitäisi paksuuntua.

8.2 Peittauksen suunnittelu

Suomessa on yksi ainut toimittaja, Enerkem Oy, joka pystyy suorittamaan suuria ja vaativia voimalaitosten peittäusprojekteja (Ruotsissa toimii Wistrand Group niminen yritys, jolla on myös valmius suuriin peittäusprojekteihin). Enerkem Oy:ltä voi tilata kokonaistyön, joka sisältää suunnitelmat, tarvittavat kemikaalit, putkistot ja pumput, jätevesien neutralointialtaat, joiden tilavuus on 200 m³/allas, sekä magnetiittikalvon ajon. Tilaajan tulisi vaatia erikseen magnetiittikalvon kehitysajosta tehtävä yksityiskohtainen suunnitelma aikatauluineen [17]. Enerkem mittaa peittauksen aikana happopitoisuutta, rautapitoisuutta ja inhibiittorin toimivuutta. Heillä on myös näytepalalaitte peittäustuloksen tarkistamista varten. Laadunvarmistuksen vertailukohdaksi voidaan ottaa Helsingin Energian Vuosaari B-voimalaitoksen peittäus vuodelta 1997, jonka aikana peittäusliuoksesta mitattiin pH- ja rautapitoisuus kerran tunnissa. Enerkem Oy:llä työhön ei kuulu putkistojen puhtaaksi puhalluksia, joka on tarvittaessa tilattava toiselta toimittajalta.

Peittauksen suunnittelu lähtee siitä, että peittaajalle toimitetaan kattilan likaisimmas-ta/pahiten kerrostumia sisältävästä paikasta näyteputkia testipeittaukseen, jotta sopivin peittausliuos voidaan määrittää. Lisäksi tarvitaan kattilan tilavuustiedot, tiedot pumppu-jen tehoista, painehäviöistä sekä kuvaukset tulistimista.

Määritettäessä peittauksessa käytettävät kemikaalit ja prosessikierto, putkinäytteitä tulisi tarkastella oksidikalvojen osalta ja tutkimukset dokumentoida. Enerkem Oy:n mu-kaan ainut toimiva peittauskemikaali vanhoihin kattiloihin on suolahappo, sillä vain se on tarpeeksi tehokas oksidikalvon ja kerrostumien poistoon. Putkinäytteitä on otettava sieltä, missä kerrostumia epäillään esiintyvän eniten suhteessa toiminnan tunnuslukui-hin ja vesi-höyry-analyyseihin. Yleensä putkinäytteet kannattaa ottaa höyrystimestä poltinvyöhykkeeltä ja tulistimesta rasi-tetuimmilta alueilta [32, s. 45]. Kertyneet koke-mukset aikaisemmista putkivaurioista sekä tehdyt huomiot muiden putkitöiden aikana tulisi käsitellä. [30, s. 22.] Liitteessä 7 esitetään seikkoja, jotka tulisi olla tilaajan puolel-ta selvitettyinä peittauksen yksityiskohtaisen suunnittelun alkaessa, sekä asioita, joita tulee ottaa huomioon peittauksen aikana. Liitteessä 8 on kuvattu Hanasaari B-voimalaitoksen hiilipölykattiloiden tulistinrakenne ja materiaalit. Liitteessä 9 on koko-naiskuva Hanasaaren B-voimalaitoksesta.

Peittausprojektin suunnittelussa on hyvä huomioida, että projektin kustannukset voivat nousta odotettua korkeammaksi, mikäli peittaus joudutaan suorittamaan kahteen ker-taan. Tällöin peittauspiiriin joudutaan syöttämään uusi happoliuos ja jätevesiä varten on varattava lisä-allas. Jos oksidikalvojen paksuus ja kerrostumien määrä Hanasaaren kattiloissa on niin suuri kuin VTT on tutkimuksissaan esittänyt, tämä voi olla todennä-köistä. Toinen hintaa nostava asia on jätevedet. Jätevesien käsittelyyn liittyviä asioita on syytä suunnitella ja selvittää huolella ennen peittaukseen ryhtymistä, sillä jätevesien käsittely voi tulla hyvin kalliiksi, jos kaikki peittauksessa syntyneet vedet joudutaan toi-mittamaan ongelmajätelaitokselle. Suunnittelemalla peittaus huolellisesti voidaan yksin jätevesien käsittelyssä saavuttaa huomattavat säästöt.

8.3 Toimenpiteet prosessitiloissa ja peittauslinjaston rakennus

Kattilaputkisto on mahdollista peitata vain osittain, esimerkiksi vain tulistimien osalta, mikäli todetaan, ettei koko putkistoa ole tarpeellista peitata. Osittainen peittäminen ei vaikuta peittaukseen liittyviin muihin toimiin, kuten puhtaaksi puhalluksiin, vaan ne voidaan suorittaa normaalisti, mutta vain peitatuille osille.

Peittauslinjasto ja siinä tarvittavien putkistojen, venttiilien ja säiliöiden sijainnit suunnitellaan työn tilaajan ja toimittajan kesken. Hanasaaren voimalaitoksen tiedot käyttöönottopeittauksesta ovat löydettävissä Salmisaaren voimalaitoksen arkistoista, mikäli niitä myöhemmin tarvitaan. Voimalaitoksen vastuulle jäävät sellaiset työt, jotka ovat eri alan ammattilaisten hoidettavia, kuten peittäuspiiriin meno- ja paluulinjojen liitokset sekä korkeapaine- että välitulistuspuolelle, imulinjan liittäminen syöttövesisäiliöön sekä tarkastus-yhteiden katkaisu, ulospuhalluslinjan rakennus, kattilan entisöintityöt, jätevesialtaiden pengertäminen sekä lupa-asioiden hoito (mielellään noin 3 kuukautta ennen projektin alkua).

Peittauksen aikana tarvittavan veden, sähkön ja lämmön saanti on suunniteltava ja varmistettava peittäusta suunniteltaessa. Veden lämmitys (n. 80 °C:ksi) toteutetaan yleensä syöttösäiliöstä otetulla lämpimällä vedellä ja höyryllä lämmittämällä. Enerkem Oy esitti, että kuumaa vettä kuluu koko kattilan peittäuksessa noin 3 kertaa peitattavan kohteen tilavuuden verran. Vuosaaren B-voimalaitoksen kattiloiden peittäuksessa happokäsittelyä varten tarvittava vesi pumpattiin puhdasvesisäiliöstä ja veden lämmitys tapahtui kaasuturbiinilla [33, s. 3].

8.4 Tarvittavat luvat

8.4.1 Peittäuskemikaalit

Kemikaaleihin liittyviä lupia ei tarvitse hakea silloin, kun työ ostetaan ulkopuoliselta toimittajalta, vaan lupa-asioiden hoito jää toimittajan vastuulle.

8.4.2 Jätevedet

Peittauksesta syntyneet vedet johdetaan yleensä suureen altaaseen tai säiliöön, jossa hapot ja emäkset neutraloituvat keskenään. Vesiä käsiteltäessä joudutaan todennäköisesti säätämään liuoksen pH:ta, jotta rautapitoinen sakka saadaan erotettua vedestä ja toimitettua erikseen hävitettäväksi.

Lähtökohtaisesti työn toimittajan kanssa olisi hyvä neuvotella sopimus, jossa toimittajan vastuulle jää syntyvien jätevesien jatkokäsittely ja hävitys. Tällöin työn tilaajan ei tarvitse hakea lupaa jätevesien väliaikais-säilytykselle. Jos kuitenkin jätevesien käsittely aiotaan hoitaa itse, on mahdollista, että jätevesien säilytykseen on haettava ympäristökeskukselta lupa, mutta se riippuu jätevesien määrästä ja vesien sisältämien haitallisten aineiden pitoisuudesta.

Jätevesien hävitykselle on kolme vaihtoehtoa; Vesien lasku vesilaitoksen, tässä tapauksessa Helsingin Veden, viemäriin. Toinen vaihtoehto on lasku mereen ja kolmas sekä kallein vaihtoehto on toimittaa vedet ongelmajätelaitokselle hävitettäväksi. Syntyvistä jätevesistä on otettava aina näyte, joka toimitetaan viemärilaitokselle ja sen perusteella annetaan päätös siitä, mihin jätevedet voidaan laskea. [22.]

Varo Oy esitteli jätevesien käsittelylle kolme vaihtoehtoa: Peittaus voidaan suorittaa niin, että jätevedet ovat viemäröitävissä heti neutraloinnin ja jäädytyksen jälkeen tai jätevedet voidaan kuljettaa tankkiautolla sellaiselle käsittelylaitokselle missä ne voidaan jatko-käsitellä asiantuntijoiden toimesta, tai syntyvät jätevedet voidaan käsitellä neutralointialtaissa voimalaitoksella, jolloin ne voidaan mahdollisesti laskea viemäriin, mikäli siihen saadaan vesilaitokselta lupa, ja jäljelle jäävä raskasmetallipitoinen sakka toimitetaan ongelmajätelaitokselle. Valitusta peittaushaposta ja peittaushapon kierrätyksestä riippuen syntyvän jäteveden määrä voi olla 2–9 kattilan tilavuutta.

8.4.3 Meluilmoitus

Kattilan puhtaaksi puhalluksista aiheutuvan suuren melun vuoksi on puhalluksista laadittava meluilmoitus ja meluntorjuntaohjelma. Ympäristönsuojelulain 60 §:n mukaan toiminnanharjoittajan on tehtävä kirjallinen ilmoitus melua aiheuttavasta toiminnasta

ympäristökeskukselle viimeistään 30 päivää ennen toiminnan aloittamista. Vastuu ilmoituksen jättämisestä on sillä, jonka toiminnasta melua aiheutuu. [21.]

Naapureille on tehtävä meluilmoitus, mikäli: [21.]

- Ympäristön melutaso ylittää 85 dB ja
- puhalluksia suoritetaan öisin, yli kaksi päivää klo: 22.00 – 7.00 tai yli viisi päivää klo: 18.00 – 22.00 välisinä aikoina tai
- meluaminen jatkuu yli 25 vuorokautta tai
- jakson aikana työskennellään yhtä viikonloppua useammin klo: 7.00 – 22.00 välisenä aikana.

8.5 Magnetiittikalvon ajo

Vuosaaren B-voimalaitoksen käyttöönottopeittaukseen liittyen Esko Sillanpää Foster Wheeler Oy:stä on laatinut ohjeistuksen magnetiittikalvon ajosta. Ohjeistuksesta käyvät ilmi silloiset toimenpiteet ennen magnetiittikalvon ajoa ja sen aikana sekä paineen ja pH:n arvot ajon aikana.

8.6 Kattilan puhallukset

Helsingin Energian Salmisaaren voimalaitoksella toteutettiin vuonna 2010 kattilan puhtaaksi puhallukset. Työn toteutuksesta ja suunnittelusta vastasi YIT ja heiltä tilattiin konsultin tekemä puhallussuunnitelma. Puhalluksessa käytettävien parametrien määrittämiseksi on olemassa tietokoneohjelma, jota tässäkin suunnitelmassa käytettiin apuna. Tom Huovilaisen 22.9.2010 tekemästä muistiosta löytyy ohjeistus, työnkuvaukset sekä muita huomioitavia asioita projektin läpiviemiseksi.

Salmisaaren voimalaitoksen puhallusten meluntorjuntaohjelman laati Henriikka Virta ja se on löydettävissä Helen-intranetistä. Ohjelmassa esitetään lainsäädännön asettamat

vaatimukset, melulle asetetut raja-arvot ja niiden laskenta-kaavat sekä altistuksen sallittavat alemmat ja ylemmät toiminta-arvot, meluntorjuntaohjelman sisältö, melualtistuksen selvitys ja vähentämisen keinot. [24.] Puhallukset suunniteltiin niin, etteivät ne ylittäneet lakisääteiseen meluilmoitukseen vaadittavia raja-arvoja. Lisäksi paikan päällä suoritettiin melumittauksia ulko- ja sisätiloissa mahdollisten ulkopuolisten valitusten ja henkilökunnan työolojen vuoksi. Pelastuslaitokselle suoritettiin ilmoitus mahdollisesta melusta ja syntyvistä höyryistä. Kaupunkilaisten tiedotus hoidettiin Helsingin Energian virallisen viestinnän kautta. Puhallusten ulostuloalueelle rakennettiin suuri varoalue, lisäksi nimettiin tiedotuksesta vastaava henkilö ja varauduttiin höyrypilven aiheuttamiin näkyvyysongelmiin.

Salmisaassa äänenvaimennus toteutettiin äänenvaimennuskontilla, joka sijoitettiin puhallusputkiston päähän pihalle. Äänenvaimennuskontissa olevat purkautumisaukot oli sijoitettu kontin kattoon, jotta ääni- sekä höyry ohjautuisivat ylöspäin. Kontin ympärille tehtiin soravalli ja kontin sivuille asennettiin äänenohjauslevyjä (ecophon-akustiikkalevy), joiden tarkoituksena oli ohjata ääntä ylöspäin. Kontti sijoitettiin niin, että Salmisaaren A- ja B-rakennukset toimivat melua eristävinä seininä ja akustiikkalevyt vaimensivat melua kaupungille päin. Puhallusten aikaista kattilan puhdistumisen tasoa seurataan puhallusputkistoon asetettavien iskeytymälevyjien avulla. Salmisaassa käytetyt levyt olivat pinta-alaltaan 2540 mm², paksuus oli 3 mm, pinnankarheus Ra 0,02, levyn toinen puoli oli kiillotettua peilipintaa ja materiaali rakenneterästä (mustaa rautaa). [23.]

Vuosaaren B-voimalaitoksen käyttöönottopeittauksen yhteydessä suoritetuista kattilan puhtaaksi puhalluksista on olemassa Esko Sillanpään (Foster Wheeler Oy) kirjoittama ohjeistus. Ohjeistuksessa on kuvattu valmistelevat toimenpiteet, huomioitavat asiat ennen puhalluksia, puhallusten suoritus, laadittu puhallusten päiväkohtainen ohjelma, jossa on esitelty eri vaihtoehtoja puhallusten suorittamiseksi, sekä puhallusten seurantaan tarkoitettu puhallustaulukko.

8.7 Projektin kesto

Voimalaitoksen valmisteleisiin töihin tulee kulumaan aikaa arviolta noin kaksi viikkoa. Lisäksi voimalaitokselle on rakennettava puhallusputkisto, jonka rakentamiseen kuluva aika on myös huomioitava. Enerkem Oy:n esittämät arviot projektin kestolle olivat heidän osaltaan seuraavat: Peittauslinjaston rakentamiseen kuluu noin kaksi viikkoa. Peittauksen happokäsittelyyn kuluu aikaa noin 8–12 h. Tosin, jos peittaus joudutaan suorittamaan kahteen kertaan, aikaa tulee kulumaan enemmän. Magnetiittikalvon ajo vie kaksi vuorokautta. Yhteensä peittaus ja magnetiittikalvon ajo vievät noin viikon.

9 Yhteenveto

Insinööriyössä selvitettiin, miksi voimalaitosten kattilaputkistoja peitataan, millaisia toimenpiteitä peittauksen suorittaminen aiheuttaa voimalaitoksella, kuinka peittaus ja sen valvonta teoriassa suoritetaan ja millaisia riskejä ja hyötyjä peittauksesta on odotettavissa. Lisäksi tärkeänä tarkastelun kohteena oli putkistoja suojaava oksidikalvo, joka poistetaan peittaamalla ja lopuksi muodostetaan oikeilla olosuhteilla uudestaan putkipinnoille. Työ pyrkii myös antamaan neuvoja peittaustarpeen arviointiin sekä esittelemään arvioinnin kriteerejä.

Peittauksesta saatavien taloudellisten hyötyjen arviointi on haastavaa, sillä osa hyödyistä on välittömiä, kuten hyötysuhteen parantuminen, ja osan arvo tulee näkyviin vasta vuosien päästä esimerkiksi vähentyneinä korjauskustannuksina ja korjausseisokkeina. Sitä, kuinka paljon vältetyissä korjauskustannuksissa tultaisiin tulevaisuudessa säästämään, voidaan vain ennustaa, koska todellista putkistojen kuntoa on vaikea tutkia laajamittaisesti ja osa ongelmista on piileviä. Peittaustarvetta on syytä arvioida monelta kantilta sekä puntaroida peittauksen tuomia hyötyjä ja mahdollisesti aiheutuvia riskejä keskenään. On myös syytä miettiä, millaisia ongelmia ja riskejä on odotettavissa, jos peittaus päätetään jättää suorittamatta.

Helsingin Energian Hanasaaren B-voimalaitoksella ei ole vielä löydetty syytä siihen, mistä oksidikalvojen paksuuntuminen alun perin johtuu. Kattilaputkistojen elinikäselvitysten perusteella oksidikalvojen tiedetään olevan kattilaputkistoihin liian paksuja. Tästä ei kuitenkaan ole vielä aiheutunut akuutteja ongelmia, joita teoreettisen tiedon valossa olisi pitänyt ilmetä. Ristiriitana on, että vesikemia näyttäisi toimivan asianmukaisesti, mikä todettiin esimerkiksi turbiinin korjaustöiden yhteydessä (turbiinin moitteeton kunto ja puhtaus kertovat hyvälaatuisesta ja puhtaasta höyrystä). Toimivan ja tarkoituksenmukaisen vesikemian seurauksena oksidikalvojen ei pitäisi paksuuntua. Täysin ongelmitta ei kuitenkaan ole selvitty, sillä kattilaputkistojen on esimerkiksi todettu kärsivän korkeista käyttölämpötiloista.

Enerkem Oy:n näkemys asiasta on, että oksidikalvot ovat yksinkertaisesti kasvaneet vuosien saatossa korkean käyttöiän seurauksena. Tilanteen aiheuttajaksi voidaan olettaa olevan muitakin syitä, sillä kaikkia Hanasaaren voimalaitoskattiloiden historian aikana tehtyjä toimia ja ratkaisuja ei ole välttämättä kirjattu tai huonoja ratkaisuja ei ole tunnistettu.

Ongelmia voidaan hoitaa väliaikaisilla ratkaisuilla, kuten vaurioituneiden putkien paikantamisella ja vaihtamisella uusiin, mutta ainut tehokkaasti ongelmia poistava ratkaisu on putkistojen peittäminen.

Peittauksen suunnittelussa on huomioitava, että oksidikalvojen paksuuksille sekä peittauksen ja magnetiittikalvon ajon aikaiselle valvonnalle on esitetty erilaisia menetelmiä ja suositeltuja raja-arvoja eri lähteissä. Eri lähteiden välillä olevat ristiriidat johtuvat erilaisista tarkastelun kohteista. Sallittuihin raja-arvoihin voivat vaikuttaa peitettävän kattilan tyyppi, peittäuskohteen materiaalit, peitettävä kattilan osa, tavoiteltu tutkimusten tarkkuus sekä peittäusmenetelmien ja kemikaalien eroavaisuudet. Peittäminen, magnetiittikalvon ajo ja puhtaaksi puhallukset on syytä suunnitella huolella ja tiiviissä yhteistyössä työn toimittajan sekä ulkopuolisen valvontaan erikoistuneen yrityksen kanssa. Vanhojen kattiloiden peittäukseen liittyvät omat riskinsä, jotka on syytä tunnistaa, ja mahdollisiin ongelmiin tulee varautua ennen projektin aloitusta.

Vaikka peittauksen suorittaminen todettaisiin tarpeelliseksi ja taloudellisesti kannattavaksi pitkällä aikavälillä, voivat poliittiset päätökset muuttaa tilannetta. Hanasaaren B-voimalaitoksen toiminnan lopettamista ja rakennusten purkua on esitetty toteutettaviksi 2020-luvulla. Lopettamispäätöksen toteutuessa ei peittauksen suorittaminen ole enää taloudellisesti järkevää. Hanasaaren B-voimalaitoksen kohtalo on vielä avoin ja lopullisen päätöksen asiasta tulee tekemään kaupunginvaltuusto.

Lähteet

- 1 Kunnossapitoyhdistys ry 2004. Korroosiokäsikirja. Rajamäki: KP -Media Oy.
- 2 Lokkiluoto Anu. 2014. Materiaaliasiantuntija TKT. Helsingin Energia. Suullinen tieto, 15.1.2014. (Keskustelu)
- 3 Lokkiluoto Anu. 2013, VTT:n tutkimusraportin tiivistelmä. Helsingin Energia. 9.8.2013.
- 4 Heinämaa Teemu. 2013. Diplomityö. Hiilen ja biomassan seospolton korroosiovai-
kutukset voimalaitosmateriaaleihin
- 5 Helsingin Energia. 2013. Kotisivu. <<http://www.helen.fi/Kotitalouksille/Neuvoa-ja-tietoa/Energia-ja-ymparisto/Energiantuotanto/>>. Luettu 19.2.2014.
- 6 Wikipedia. 9.3.2013. <<http://fi.wikipedia.org/wiki/Konvektio>>. Luettu 29.1.2014.
- 7 Huttinen, M, Kettunen, A, Nurminen, P, Pakkanen, H. 2004. Höyrykattilatekniikka. Edita.
- 8 Vainio Petteri. 2012. Opinnäytetyö, Kattilavesien kemikalointi Hovinsaaren voimalaitoksella.
- 9 Lokkiluoto Anu. 2006. Diplomityö, Korroosio-ongelmat kombivoimalaitoksen lämmöntalteenottokattilassa.
- 10 Hirvonen Jouni. 2012. Opinnäytetyö. Kaasujäähdyttimien ja kaasukattilan peittäus.
- 11 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa 1. 1996. Suomen Galvanotekni-
sen yhdistyksen julkaisu nro 5.
- 12 Forsén, O. 2013. Metallien peittäus. Luentomateriaali.

- 13 EPRI Electric Power Research Institute. 2007. Program of Technology innovation Oxide growth and exfoliation on alloys exposed to steam.pdf
- 14 Sonninen, R. 2005. Höyrykattilan magnetiittikalvon kehitysjon ohje.
- 15 Lindroos V, Sulonen M, Veistinen M. 1986. Uudistettu Miekk-Ojan Metallioppi. Helsinki. Otava.
- 16 Laitinen Kai. 2012. Materiaalien vaurioitumismekanismit, luentoaineisto.
- 17 Sonninen, R. 2003. Magnetite layering procedure.
<<http://www.scribd.com/doc/133147301/Magnetite-Layering-Procedure>>. Luettu 16.2.2014
- 18 Jokkiraita Juha. 2011. Opinnäytetyö, Cymic -kattilalaitoksen käyttöönoton aikaiset apuaineiden kulutukset ja päästömittaukset.
- 19 Lahti Energia Oy. Kotisivu. <<http://www.lahtienergia.fi/lahti-energia/ajankohtaista/kymijaerven-alueella-aloitetaan-uuden-voimalaitoksen-peittaukset-ja-puhtaaksipuhallukset>>. Luettu 17.2.2014.
- 20 Garverick, L. 1994. Corrosion in the Petrochemical Industry. Ohio: ASM International.
- 21 Ympäristökeskus. Kotisivu. 26.2.2014.
<<http://www.hel.fi/hki/Ymk/fi/Yritykset,+toiminnanharjoittajat/Luvat,+ilmoitukset,+maksut/Ymparistolainsaadannon+mukaiset+luvat+ja+ilmoitukset/Meluilmoitukset>>. Luettu 26.2.2014.
- 22 Pyörälä Päivi. 2014. Tuotannon tukipalveluiden yksikön päällikkö. Helsingin Energia. Suullinen tieto. 26.2.2014. (Keskustelu)
- 23 Huovilainen Tom, Salmisaaren voimalaitoksen kattilan puhtaaksi puhallus, muistio. Helsingin Energia. 22.9.2010.
- 24 Virta Henriikka, Meluntorjuntaohjelma. Helsingin Energia. 6.2.2006.

- 25 Jantunen Toni. 2011. Opinnäytetyö, Kattilavesien laadun seuranta ja toimintaohje tuotantolinja 4:n kattilavesien happipitoisuuden hallitsemiseksi.
- 26 Huttinen M, Korhonen R, Pimiä T, Urpalainen S. 2008. Voimalaitostekniikka. Opetushallitus
- 27 Lokkiluoto Anu. 2014. Materiaaliasiantuntija TkT. Helsingin Energia. Sähköposti-viesti. 19.3.2014.
- 28 Nylund Tim. 2014. Toimitusjohtaja. Enerkem Oy. Suullinen tieto, 12.3.2014. (Puhelinkeskustelu)
- 29 EPRI Electric Power Research Institute. 2006. Heat recovery generator (HRSG) chemical cleaning guidelines case studies.pdf
- 30 VGB Internal cleaning of water-tube steam generating plants and associated pipework. 2006. VGB Power Tech e.V.
- 31 Helsingin Energia Vuosaari B-voimalaitoksen kattiloiden peittauksien aikaohjelma Blokki 1. 1997. Foster Wheeler Oy.
- 32 Höyrykattiloiden käyttöikäopas. 1990. Energiataloudellinen Yhdistys, ETY.
- 33 Manninen J. Helsingin Energia Vuosaari B-voimalaitoksen peittauskokous. 4.3.1997. Muistio.
- 34 Peittaus-projektin suunnittelu ja toteutus. 1.4.2014. Helsingin Energia. Kokous.
- 35 Wikipedia. 12.3.2013. <<http://fi.wikipedia.org/wiki/HTP-arvo>>. Luettu 4.4.2014.
- 36 Auerkari P, Salonen J, Holmström S, Tuurna S. 2006. Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilan 4 tulistimien käyttökunto- ja elinikäarvio: sekundääri-, tertiääri- ja välitulistin. VTT tutkimusraportti
- 37 Auerkari P. 2007. Hanasaari Kattila 4: ekonomaiserin ja välitulistimen kunto- ja elinikä tarkastelu. VTT tutkimusraportti.

- 38 Auerkari P, Salonen J. 2008. Hanasaari kattila 3: ekonomaiserin ja tulistimien kunto- ja elinikä tarkastelu. VTT tutkimusraportti.
- 39 Kaukolämmön kiertoveden käsittely. 2007.
<http://energia.fi/sites/default/files/suosituskk3_2007.pdf> Energiateollisuus ry.
Luettu 9.4.2014
- 40 Karjunen Timo, Kattiloiden sisäpuolisen korroosion ja likaantumisen hallinta.
8.4.2014. Varo Oy.
- 41 Laboratorioanalyysit, veden sameuden nefelometrinen määrittäminen. 27.3.2010. Opetushallitus
<http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_sameuden_nefelometrinen_maaritys.html> Luettu 15.4.2014

Tyypillisiä hiilipölykattiloissa käytettäviä tulistinmateriaaleja.

Taulukko 1. Hiilipölykattiloiden tulistinmateriaaleja ja niiden kemiallisia koostumuksia [4].

Materiaali	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Seostamaton St 44 (SFS1100)	0,2	0,15-0,55	0,4-1,2	< 0,05	< 0,05	–	–	–
Niukkaseosteinen 15Mo3	0,12-0,20	0,15-0,35	0,50-0,80	< 0,04	< 0,04	–	< 0,30	0,25-0,35
Niukkaseosteinen 13CrMo44	0,10-0,18	0,15-0,35	0,40-0,70	< 0,04	< 0,04	–	0,70-1,00	0,40-0,50
Niukkaseosteinen 10CrMo910	< 0,15	0,15-0,50	0,40-0,60	< 0,04	< 0,04	–	2,0-2,50	0,90-1,10
Runsasseosteinen martensiittinen X20CrMoV121	0,17-0,23	< 0,5	< 1,0	< 0,03	< 0,03	0,30-0,80	10,0-12,5	0,80-1,20
Runsasseosteinen martensiittinen X6CrNiMo1713	0,04	0,75	2	< 0,03	< 0,03	12,0-14,0	16,0-18,0	2,0-2,50

Valvonnan menettelyvaiheet vanhan kattilan puhdistuksessa fluorivetyhappolla tai suolahapolla peitattaessa.

Taulukko 1. Peittauksen aikana suoritettavan valvonnan vaiheet, edellytykset, parametrit ja ohjeet [30, s. 33].

Procedural steps	Condition	Parameter	Guide value	
			Open-circuit method	Circulation method
Functional check	Operating supplies	Leak tightness	Pump shut-off device shall trip if pressure is exceeded	
	Plant components			
Acid treatment	Flow rate < 0.5 m/s	Iron	< 2g/l	Constant
		Acid	1 – 10 %	1 – 10 %
	Temperature 50 - 80 °C	Corrosive attack on metal (Steel wool test)	Inhibitor test ok	Inhibitor test ok
		Metal loss Weight loss	max. 40 g/m ² per treatment	max. 40 g/m ² per treatment
Flushing to low conductivity	Flow rate > 0.5 m/s	Conductivity	< 20 µS/cm	< 20 µS/cm
Removal of initial rust	Temperature < 40 °C	Iron		< 1 g/l
		Citric acid		> 0.5 %
				No visible sign of flocculation during alkalisation
Alkalisation		pH value ÷	> 10	> 9.5
Copper dissolution		Copper		constant
		Redox potential	positive	positive
		Hydrogen peroxide	verifiable	verifiable
Passivation		Redox potential	positive	positive
		Hydrogen peroxide	verifiable	verifiable
Post-flushing		pH value	> 10	> 10

Required

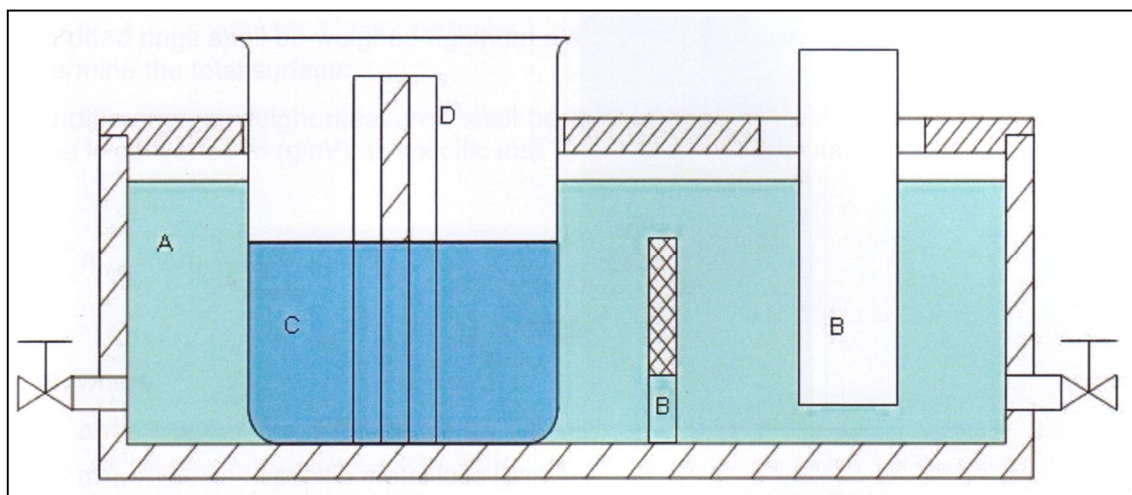
Optional

Staattinen menetelmä materiaalin kuluman (metallihäviön) määrittämiseksi sekä tulosten laskeminen [30, s. 75].

1. Koejärjestely:

Koejärjestelmän on koostuttava (katso kuva 1):

- Vesiastiasta (A)
- lämmityksestä, lämpötilamittarista ja ohjauslaitteesta (B)
- dekantterilasista, jossa on happoliuosta (C)
- testiputkien pidikkeestä (D).



Kuva 1. Materiaalin kuluman määrittämisen koejärjestelmä ja tarvittavat osat [30, s. 75].

2. Testin suorittaminen

Tuore happoliuos näyte asetetaan astiaan. Jotta happonäyte saataisiin pidettyä vakio-
lämpötilassa, upotetaan astia lämpötilakontrolloituun vesikylypyyn kuvan 1 mukaisesti.
Näytteet eivät saa olla kontaktissa keskenään. Happoliuos saa olla astiassa niin kauan
kuin peittäus kestää. Aika ajoin happoliuosta on sekoitettava käsin lasisauvan tai muun
vastaavan avulla. Näyteastiassa olevan happoliuoksen lämpötilan tulee mukaila peit-
tauspiirissä olevan happoliuoksen lämpötilaa. Kun peittäus on päättynyt, nostetaan
näyteputki happoliuoksesta veteen ja kuivataan asetonilla.

3. Testitulosten arviointi

Testiputket punnitaan uudestaan analyysivaa'alla ja mitataan koko pinta-alan määrittämiseksi. Punnitusten ero on metallihäviö Δm koko näytteessä. Tämä arvo muunnetaan tarkaksi häviöksi yksikköön g/m^2 seuraavan kaavan mukaan.

$$m_{AB} = \Delta m \times \frac{1}{A_{total}}$$

Missä:

- Δm = massan erotus (g)
- m_{AB} = tarkka metallihäviö
- A_{total} = putken kokonaispinta-ala

Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilan 4 tulistimien käyttökunto- ja elinikäarvio: sekundääri-, tertiääri- ja välitulistin [36].

VTT:n tutkimusraportissa esitetään Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilan 4 sekundääri-, tertiääri- ja välitulistimesta otettujen näyteputkien tarkastelujen perusteella arvio vastaavien kattilanosien käyttökunnosta ja jäljellä olevasta eliniästä. Näyteputket on kerätty vuosihuollon yhteydessä vuonna 2006. Arvioinnissa on yhdistetty lähtötiedot käyttöhistoriasta, näyteputkien mittaustulokset, putkiterästen odotettu lujuuden kehittyminen, arvioitu seinämän oheneminen sekä materiaalin lämpötilan nousu käytön aikana. Lisäksi raportista selviää näytteenottoalueet.

Taulukossa 1 esitetään putkinäytteistä mitatut sisäpuolisten oksidikerrosten paksuudet ja poikkileikkausten kovuudet.

Taulukko 1. Sisäpuoliset oksidipaksuudet (max) ja kovuudet (HV5 keskiarvo \pm keskihajonta) [36, s. 10].

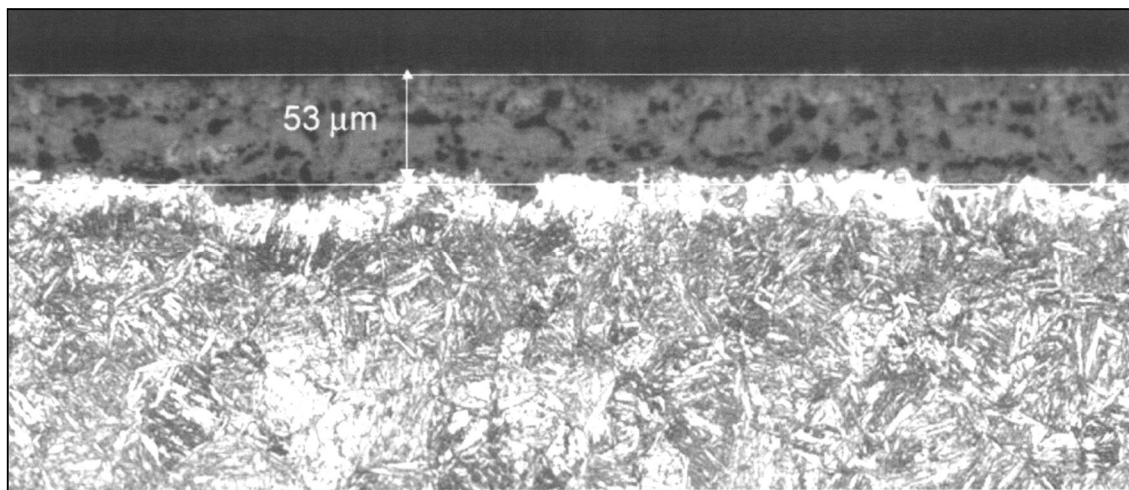
Näytteet	Verho / putki	Oksidipaksuus, max	Kovuus, HV5
Sek.tulistin	5 / 42	74 μm	234 \pm 3
	10 / 42	58 μm	231 \pm 2
	15 / 42	66 μm	231 \pm 3
Tert.tulistin	5 / 38	70 μm	235 \pm 3
	10 / 38	94 μm	236 \pm 5
	15 / 38	80 μm ¹⁾	229 \pm 3
Välitulistin 2	5 / 7	322 μm ¹⁾	155 \pm 5
	12 / 7	480 μm ¹⁾	138 \pm 3
	25A / 7	320 μm ¹⁾	138 \pm 1
	25Y / 7	606 μm ¹⁾	128 \pm 1
	35A / 1	150 μm ¹⁾	129 \pm 2
	35Y / 7	554 μm ¹⁾	137 \pm 5
	50 / 7	486 μm ¹⁾	124 \pm 1
	61A / 7	138 μm ¹⁾	154 \pm 4
61Y / 7	384 μm ¹⁾	149 \pm 3	

Taulukko 1.

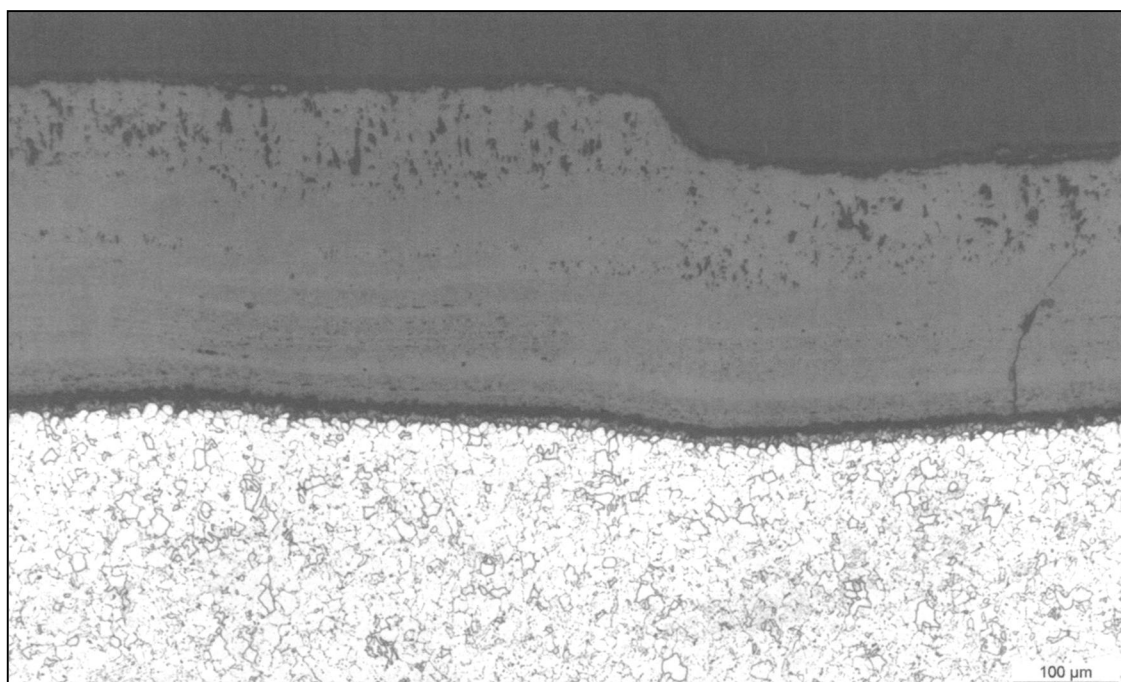
1) ainakin osittain lohkeillut oksidi

Kuvassa 1 nähdään sekundääritulistimen näyteputkelta 5/42 kuvattu tasainen ja sisäiseltä huokoisuudeltaan tiivis oksidikalvo.

Kuvassa 2 on kuva välitulistimelta 2 otetusta näytteestä 25Y/7, jossa sisäpintaoksidi on paksuhkoa ja oksidi on lohkeillut ajoittain pois.



Kuva 1. Sekundääritulistimen tiivis sisäpintaoksidi (putki 42) verho 5 [36, s. 16].



Kuva 2. Kuva huokoisesta ja lohkeilleesta sisäpintaoksidista välitulistimelta 2. Mitattu lohkeamakohtasta (verho 25Y, putki 7) [36, s. 18].

Hanasaari K4 ekonomaiserin ja välitulistimen kunto- ja elinikä tarkastelu [37].

VTT on tutkinut Hanasaaren B-voimalaitoksen kattilan 4 ekonomaiserista ja välitulistimesta vuonna 2007 otetuista putkinäytteistä näytteitä vastaavien osien käyttökuntoa ja odotettavissa olevaa elinikää. Taulukossa 1 esitetään näyteputkien poikkileikkauksista mitattuja kovuuksia ja suurimpia sisäpintaoksidin paksuuksia.

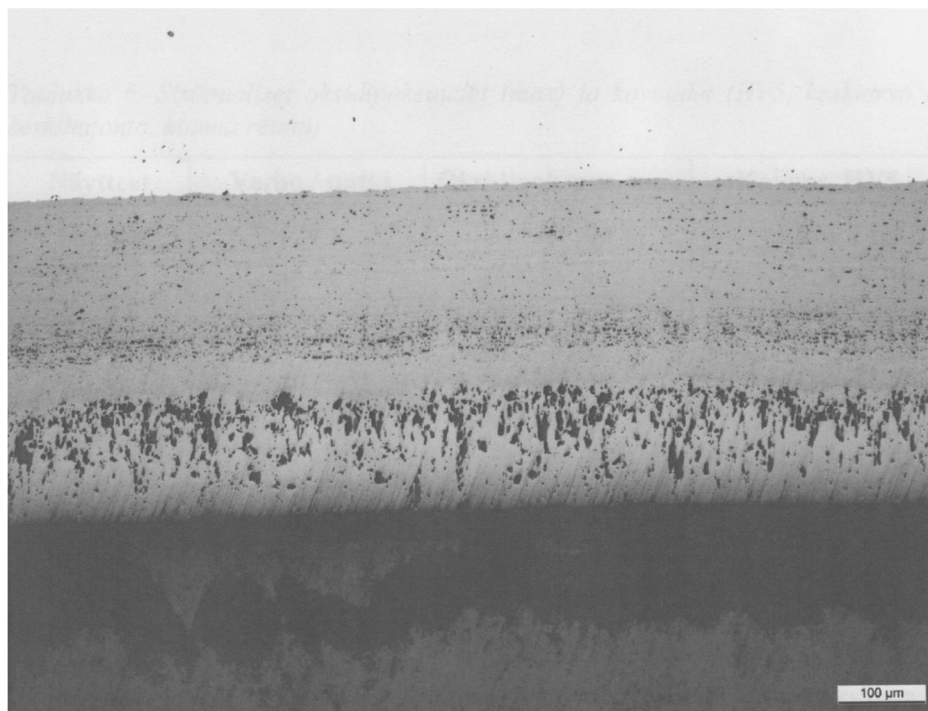
Taulukko 1. Sisäpuoliset oksidipaksuudet (max) ja kovuudet (HV5, keskiarvo ± keskihajonta, kuumareuna) [37, s. 22].

Näytteet	Verho / putki	Oksidipaksuus, max	Kovuus, HV5
Ekonomaiser	12 / 1	24 μm	126 \pm 2
	40 / 1	24 μm	132 \pm 2
Välitulistin 2	25 / 1	280 μm ¹⁾	125 \pm 4
	40 / 1	200 μm ¹⁾	125 \pm 3
	35 / 7 yläpää	1250 μm	119 \pm 2
	35 / 7 alapää	940 μm	128 \pm 2
	50 / 7	370 μm ¹⁾	135 \pm 3

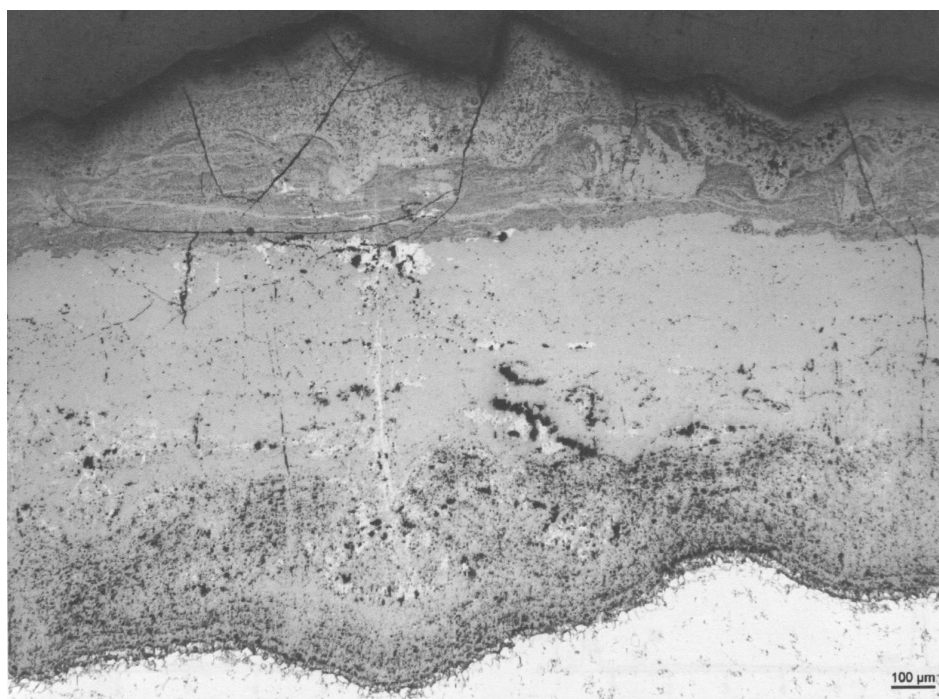
Taulukko 1.

1) voimakkaasti lohkeillut oksidi

Kuvat 1 ja 2 havainnollistavat välitulistimien putkien odotetussa eliniässä olevat merkittävät paikalliset erot. Tähän viittaavat esimerkiksi samoista putkista (35/7 ja 50/7) mitauksissa todetut erot. Kuvassa 1 nähdään välitulistimen putkinäytteen 50/7 sisäpintaoksidin oksidikerroksen paksuus poikkeaa huomattavasti välitulistimelta otetusta toisesta näyteputkesta 35/7. Kuvassa 2 on esimerkki putkinäytteen 35/7 ulkopinnan hapettumasta ja kerrostumasta. Putken aiemmissa tutkimuksissa putkessa todettiin olevan valmistusvika. Samasta putkesta mitattiin välitulistinputkien paksuin sisäpintaoksidin (0,9-1,2 mm maksimikohdassa).



Kuva 1. Välitulistimen putkinäytteen 50/7 (kuumin reuna) sisäpintaoksidi [37, s. 21]



Kuva 2. Välitulistimen putken 35/7 (kuuma reuna) ulkopinnan kerrostumaa [37, s. 21].

Hanasaari K3: ekonomaiserin ja tulistimien kunto- ja elinikä tarkastelu [38].

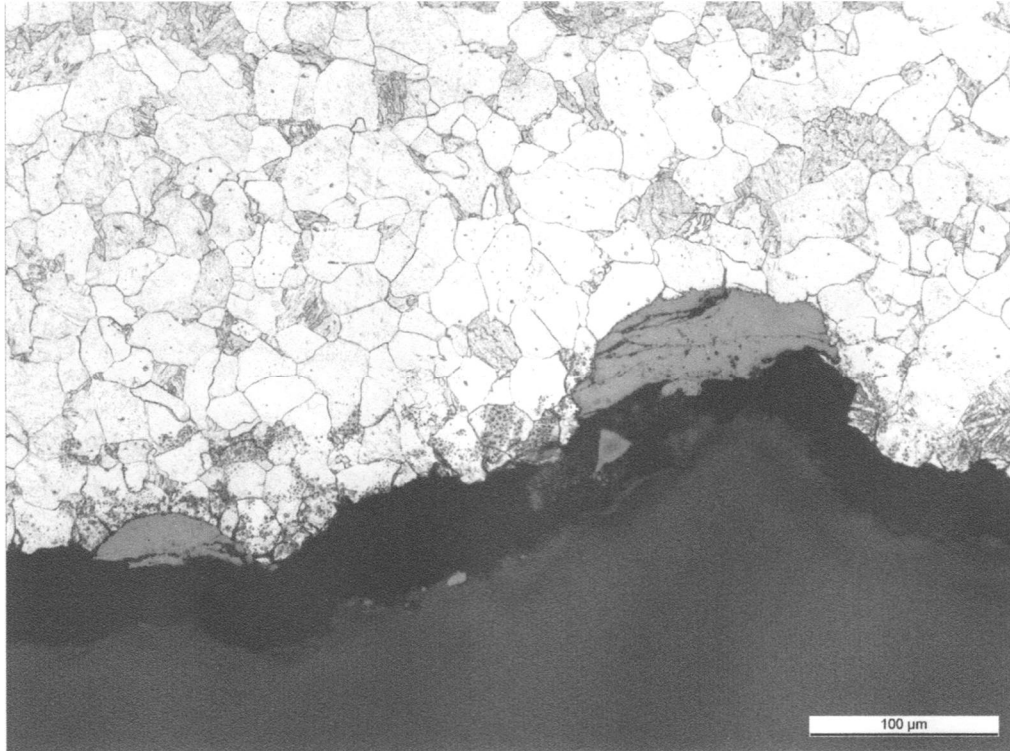
VTT:n tutkimusraportissa vuodelta 2008 arvioidaan Hanasaaren kattilan 3 näyteputkien perusteella ekonomaiserin ja välitulistimen käyttökunto ja odotettavissa oleva elinikä näytteitä vastaaville osille.

Taulukossa 1 esitetään poikkileikkauksista mitattuja kovuuksia ja putkinäytteistä määritettyjä suurimpia pintaoksidin paksuuksia.

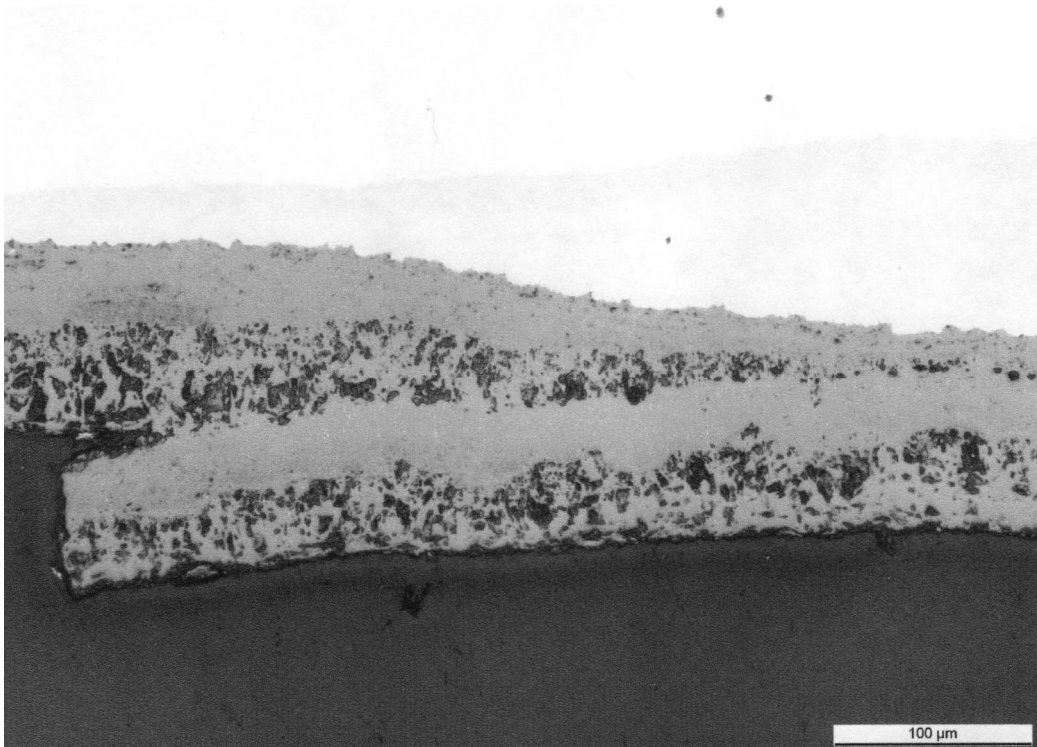
Taulukko 1. Sisäpuoliset oksidipaksuudet (max) ja kovuudet (HV5, keskiarvo ± keskihajonta, kuumareuna [38, s. 34].

Näytteet	Verho / putki	Oksidipaksuus, max	Kovuus, HV5
Ekonomaiserin	44 / 26	30 μm ¹⁾	126 ± 2
	66 / 40	50 μm ¹⁾	125 ± 2
Primääritulistin	16 / 1	50 μm ¹⁾	152 ± 3
	86 / 1	75 μm ¹⁾	144 ± 2
Sekundaaritulistin	7 / 1	50 μm ¹⁾	241 ± 2
	7 / 42	50 μm ¹⁾	231 ± 5
	16 / 42	45 μm ¹⁾	256 ± 2
Tertiääritulistin	4 / 1	45 μm ¹⁾	240 ± 2
	4 / 34	65 μm ¹⁾	224 ± 2
	18 / 34	60 μm ¹⁾	235 ± 2
Välitulistin 2	25 / 1	150 μm ¹⁾	150 ± 2
	45 / 1	150 μm ¹⁾	143 ± 1
	26 / 7	260 μm ¹⁾	142 ± 1
	45 / 7	270 μm ¹⁾	137 ± 1
	28 / 7 ²⁾	205 μm ¹⁾	145 ± 2
60 / 9 ²⁾	265 μm ¹⁾	149 ± 1	

Kuvassa 1 nähdään primääritulistimelta otetun putkinäytteen sisäpintaoksidin rakenne sekä mikrorakenne. Kuvassa 2 on kuva välitulistimen putkinäytteen 45/1 sisäpintaoksidista. Välitulistimella sisäpintaoksidien todettiin olevan melko paksuja ja oksidi on hilleilyt ajoittain pois vaihtelevan suuruisilta alueilta.



Kuva 1. Primääritulistimen putkinäytteen 16/1 sisäpintaoksidi [38, s. 27].

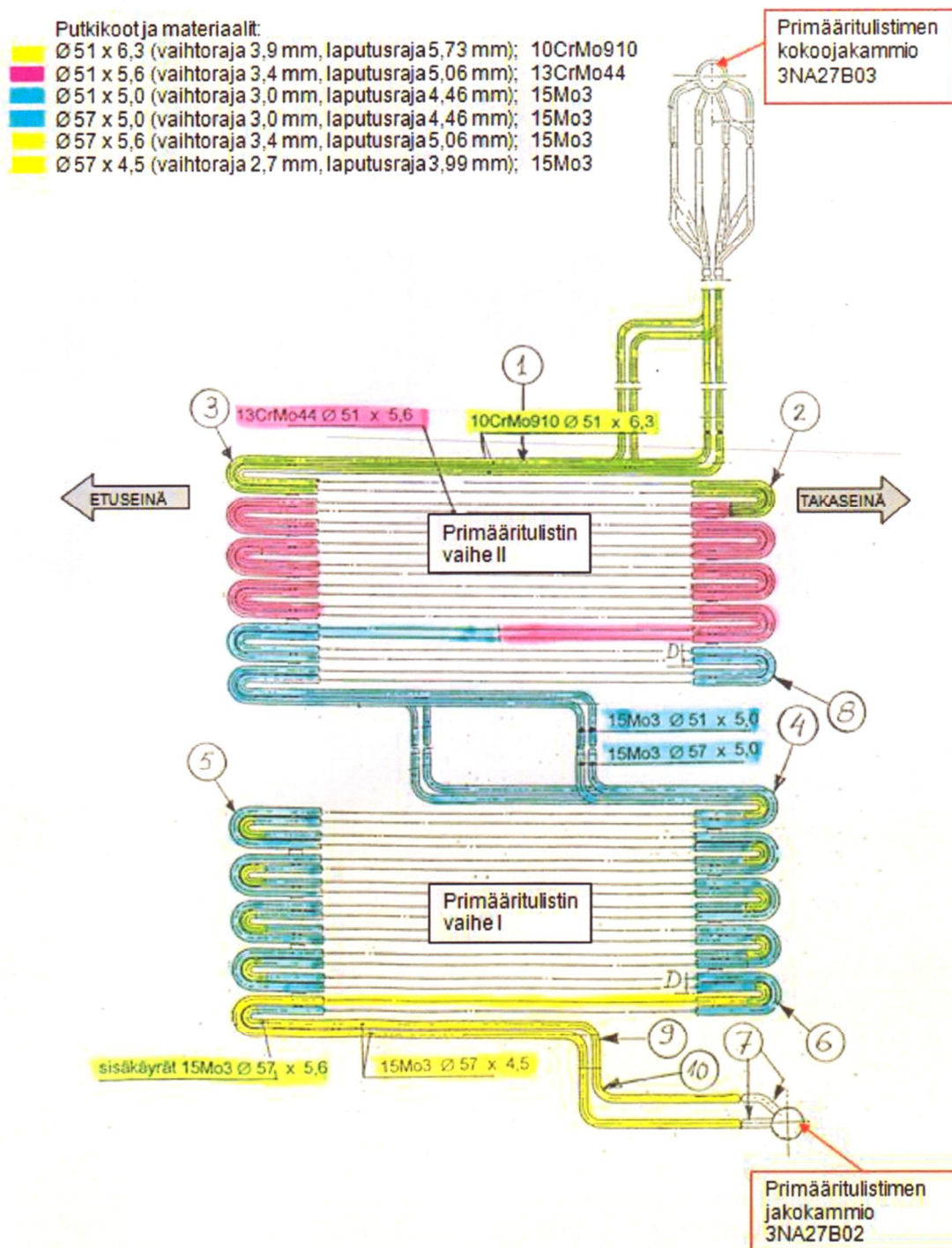


Kuva 9. Välitulistimen putkinäytteen 45/1 sisäpintaoksidi [38, s. 31].

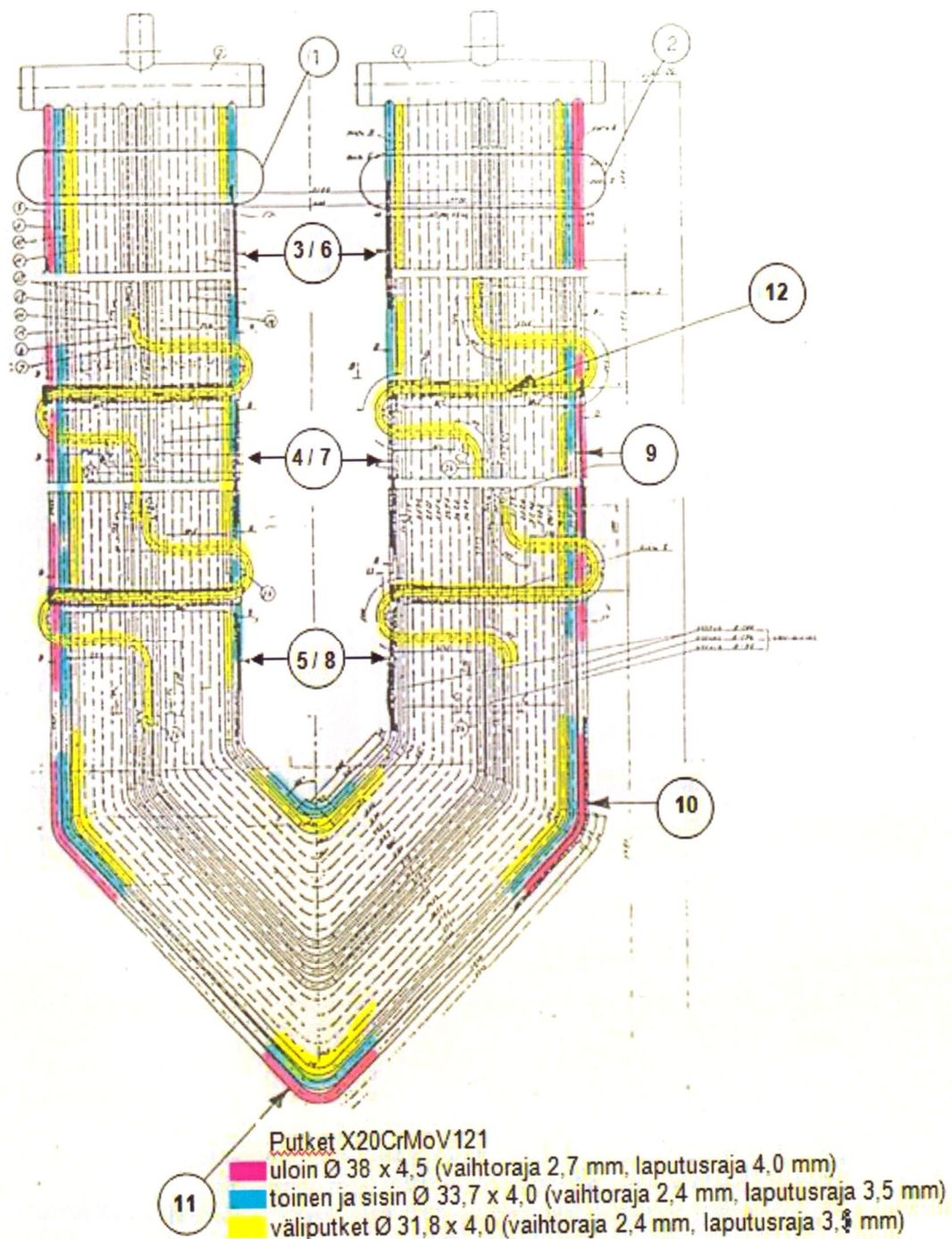
Ennen peittauksen suunnittelun alkamista huomioitavia ja selvitettäviä asioita [32, s. 45].

- Peittauksen laajuus
- peittausmenetelmä ja kemikaalit
- järjestelmän materiaalit
- varmistettava riittävän vesimäärän hankinta, saatavuus ja virtaus. Veden tarve on noin 6-10 kertaa peitattavan järjestelmän tilavuus
- Peittausliuosten lämmityksen toteutus:
 - veden lämmitys syöttövesisäiliössä ennen järjestelmään pumppausta
 - veden lämmitys erillisellä lämmönsiirtimellä
 - veden lämmitys polttimella
- peittausvesien jälkikäsittely. Mihin neutraloimattomat tai neutraloidut peittausliuosjätteet sekä huuhteluvedet tyhjenetään? Missä peittausliuosjätteet neutraloidaan?
- järjestelmän toimiva kierrätys on varmistettava jokaisessa osassa, eikä virtausnopeus saisi ylittää 2 m/s, sillä inhibiitin suojausvaikutus pienenee virtausnopeuden kasvaessa.
- riippuvien tulistimien (tulistimien joihin voi muodostua ilmapusseja) peittauksessa on valvottava, että kaikki tulistinputket yhdistyvät peittauskiertoon.
- happopeittauksen loputtua on peittausliuos tyhjennettävä mahdollisimman nopeasti järjestelmästä
- peittauksen jälkeen suoritetaan neutralointi ja huuhtelu mahdollisimman pian
- kaikissa vaiheissa on pyrittävä estämään peittausliuoksessa olevan liukenemattoman tavaran kerääntyminen järjestelmän kohtiin, jotka ovat vaikeasti tarkastettavissa tai puhdistettavissa.

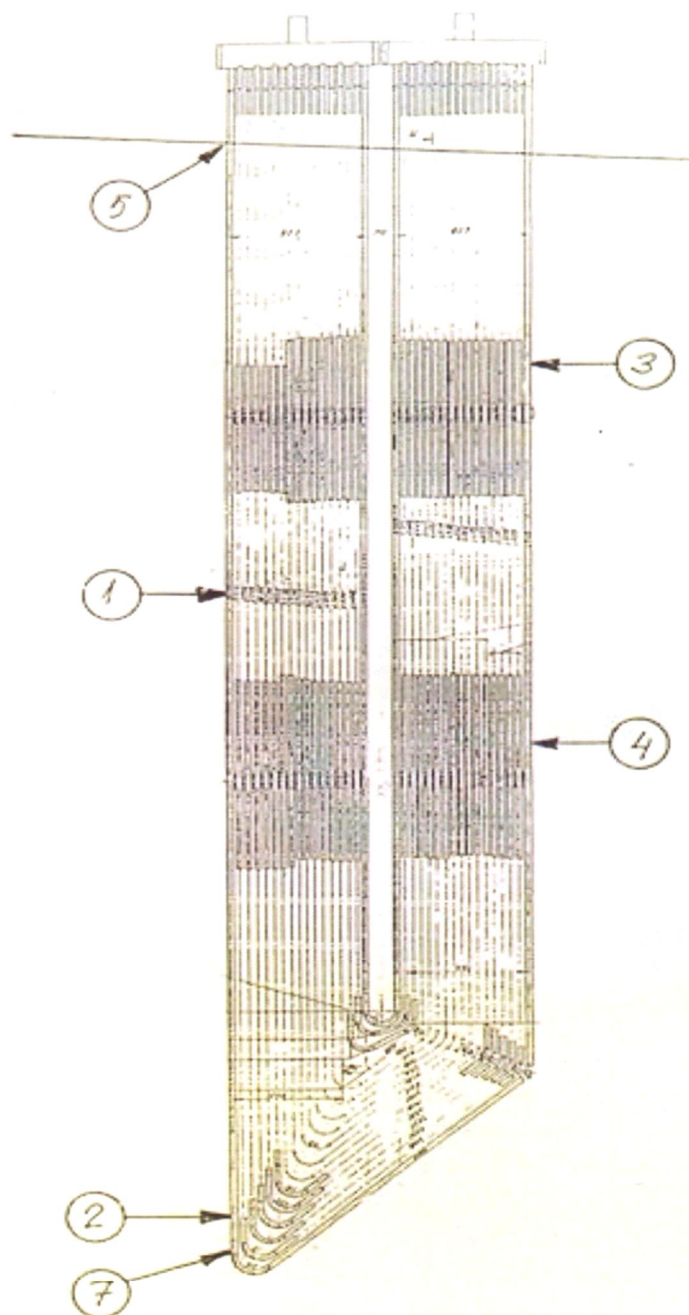
Hanasaari B-voimalaitoksen hiilipölykattiloiden tulistinrakenteet ja materiaalit [4].



Kuva 1. Hanasaari B-voimalaitoksen primääritulistin ja materiaalit.



Kuva 2. Hanasaari B-voimalaitoksen sekundääritulistin ja materiaalit.



Putkikoot ja materiaalit:

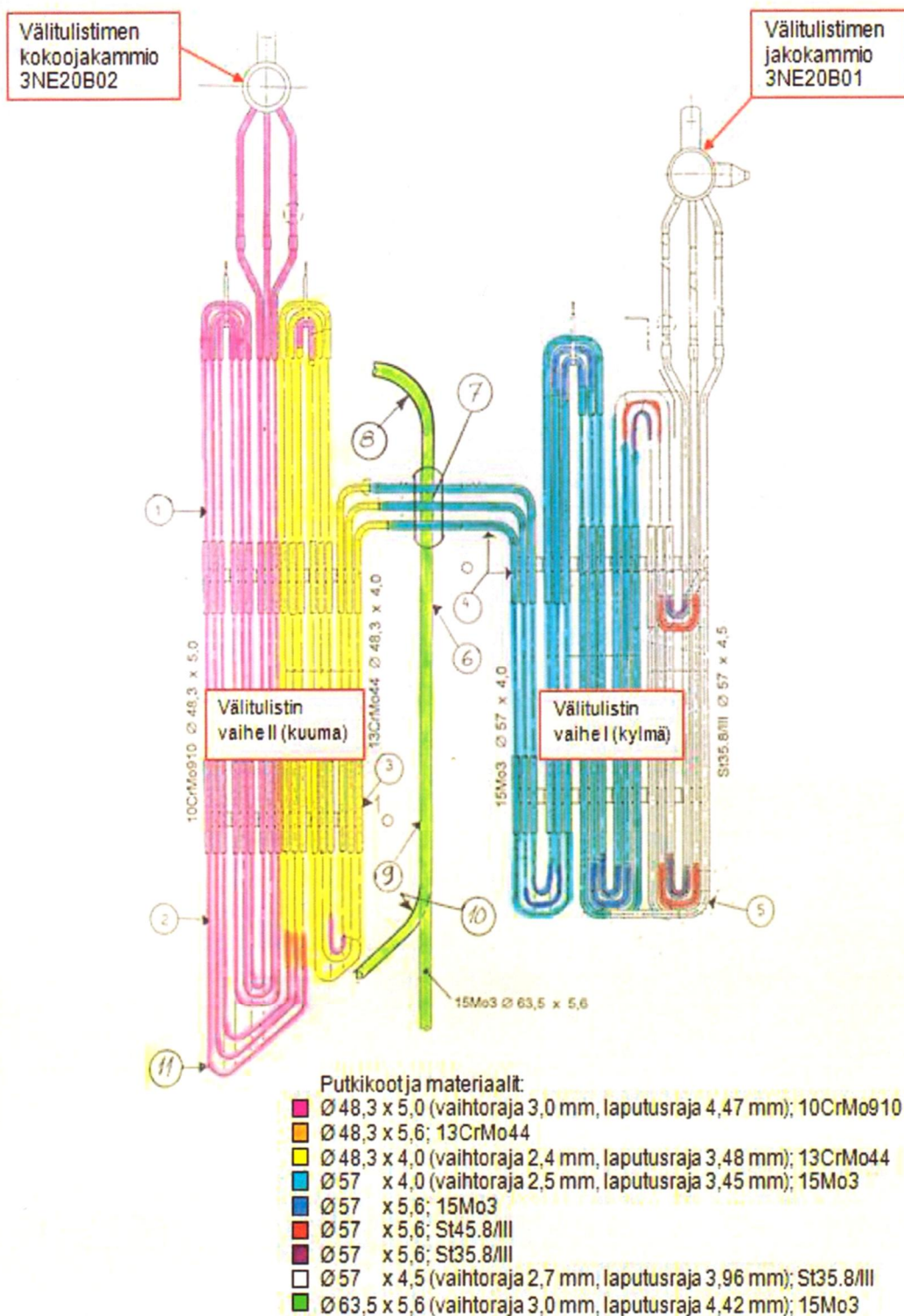
Putket X20CrMoV121

uloin: $\text{Ø } 38 \times 5,6$ (vaihtoraja 3,5 mm, laputusraja 5,0 mm)

seuraavat 4 putkea: $\text{Ø } 33,7 \times 5,6$ (vaihtoraja 3,5 mm, laputusraja 5,0 mm)

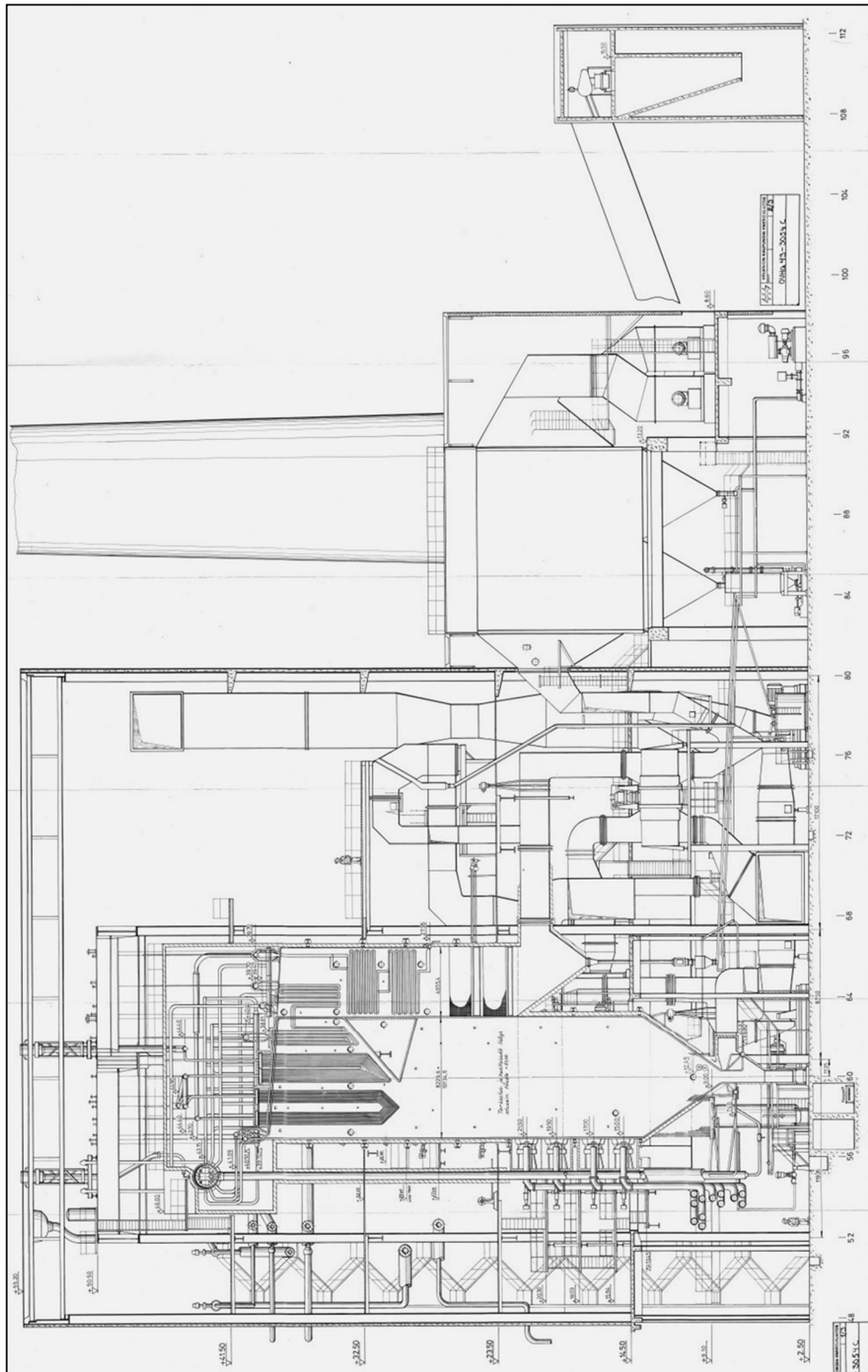
loput: $\text{Ø } 31,8 \times 6,3$ (vaihtoraja 4,0 mm, laputusraja 5,7 mm)

Kuva 10. Hanasaari B-voimalaitoksen tertiääritulistin ja materiaalit.



Kuva 11. Hanasaari B-voimalaitoksen välitulistin ja materiaalit.

Kuva Hanasaaren B-voimalaitoksesta



Kuva 1. Kuva Hanasaaren B-voimalaitoksesta kokonaisuudessaan.