

Ari Aaltonen

# Korroosiotutkimussondin kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinööriytyö

23.9.2014

Tekijä Otsikko  Sivumäärä Aika	Ari Aaltonen Korroosiotutkimussondin kehittäminen  34 sivua + 1 liite 23.9.2014
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kone- ja tuotantotekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Energia- ja ympäristötekniikka
Ohjaajat	Lehtori Juha Kotamies Manager, Competences Jukka Mäkinen
<p>Tämä työ tehtiin Valmet Power Oy:lle. Insinööriyössä tavoitteena oli suunnitella korroosion tutkimussondi kiertoleijukattilan höyrytimen seinämään asennettavaksi. Korroosiosondilla tutkitaan kattilan höyrytimen korroosiota erilaisilla materiaalinäytteillä. Sondin suunnittelulla oli tarkoitus tuoda ratkaisu sekä sondin asennusta että sijaintia koskeviin ongelmiin.</p> <p>Työ koostuu teoriaosiosta sekä erillisestä, yritykselle toimitettavasta sondin suunnitteluosiosta. Teoriaosion keskeisenä aiheena oli korkean lämpötilan korrosio, josta pyrittiin tuomaan esille siihen vaikuttavat seikat voimalaitoksissa jäteperäisten polttoaineiden polton yhteydessä. Työssä keskityttiin kattilan höyrytimen olosuhteissa tapahtuvaan korroosioilmiöön.</p> <p>Yritykselle toimitettava sondin suunnitteluosio sisältää sondin valmistuspiirustukset. Liiketalousasiain varjelemiseksi sondin yksityiskohtaiset tiedot eivät sisälly tähän raporttiin. Suunnittelussa haasteena oli lähinnä käytännön ongelmien ratkaiseminen, noudattaen tutkimussondille määrättyjä reunaehtoja.</p>	
Avainsanat	korkealämpötilakorroosio, höyrytin, kierrätyspolttoaine, sinkki, lyijy

Author Title	Ari Aaltonen The Development of Corrosion Research Probe
Number of Pages Date	34 pages + 1 appendix 23 September 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Mechanical Engineering
Specialisation option	Energy and Environmental Technology
Instructors	Juha Kotamies, Lecturer Jukka Mäkinen, Manager, Competences
<p>This Bachelor's thesis was carried out for Valmet Power Oy. The objective of this thesis was to design a probe, which is to be installed to the water wall of the circulating fluidized bed boiler. A corrosion research probe is used to study the corrosion in the boiler water wall with different material samples. Probe design was intended to provide a solution for the problems related to the installation, as well as the location of the probe.</p> <p>The study consists of a theory section, and a separate design section. The main topic of the theory section was high temperature corrosion. It was aimed to bring forward those matters which have an impact on corrosion in boilers when waste derived fuels are burned. The focus of this study was on the corrosion phenomenon occurring in the surroundings of the boiler water wall.</p> <p>The detailed design of the probe was included in a separate appendix as blueprints. To protect commercial secrets related to the research probe, specific facts about the probe were not covered by this theory section. Challenges with the design of the probe were mainly related to practical problems, while complying with the boundary conditions given for the probe.</p>	
Keywords	high temperature corrosion, water wall, recovered fuels, zinc, lead

## Termien selitykset

Sondi	Mittauslaite tai -väline, joka viedään tutkittavaan kohtaan sen ominaisuuksien määrittämiseksi.
BFB, Bubbling fluidized bed	Kupliva leijupeti (kattila)
CFB, Circulating fluidized bed	Kiertoleijupeti (kattila)
CHP - laitos	Yhdistetty lämmön- ja sähköntuotantolaitos
W / m <sup>2</sup> K	Lämmönsiirtokerroin
PVC	Polyvinyylikloridi
Zn	Sinkki
Pb	Lyijy
S	Rikki
Cl	Kloori
Br	Bromi
K	Kalium
Na	Natrium
NaCl	Natriumkloridi
FeCl	Metallikloridi
SO <sub>2</sub>	Rikkidioksidi
SO <sub>3</sub>	Rikkitrioksidi
SO <sub>4</sub>	Sulfaatti

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Leijupetikattilat	2
2.1	Kupliva leijupetikattila	2
2.2	Kiertoleijukattila	4
3	Höyrystin	5
4	Kattilaympäristön vaatimukset	7
5	Kattilaputkiston materiaalit	7
6	Polttoaineet ja niiden haitalliset aineet	9
6.1	Nykyiset polttoaineet	9
6.2	Haitalliset aineet ja niiden lähteet	11
7	Korroosio	12
7.1	Kemiallinen korroosio	13
7.2	Sähkökemiallinen korroosio	13
7.3	Korkean lämpötilan korroosio	14
8	Korroosio kattilan höyrytimen lämpöpinnoilla	16
8.1	Lähtökohdat	16
8.2	Aktiivinen hapettuminen	18
8.3	Sulfaattien ja sulien suolajäämien vaikutus	19
9	Kuumakorroosion tärkeimpiä tekijöitä	20
9.1	Metallin pintalämpötila	20
9.2	Palokaasujen lämpötila	20
9.3	Lämpötilojen vaihtelu	20
9.4	Sulien suolajäämien ominaisuudet	20
10	Raskasmetallien vaikutus	22
11	Korroosion tutkimustavat	22
12	Korroosiosondi kiertoleijukattilaan	27
12.1	Sondin suunnitteluvaatimuksia	28
12.2	Suunnittelussa huomioituja seikkoja	28

13 Yhteenveto

31

Lähteet

33

## 1 Johdanto

Nykyään voimalaitoksissa poltetaan kasvavissa määrin polttoaineita, jotka aiheuttavat kattilaputkistojen kulumista. Leijupeti- (BFB, Bubbling fluidized bed) ja kiertoleijupetikattiloissa (CFB, Circulating fluidized bed) poltettava jäte ja jäteperäiset polttoaineet sisältävät aineita, jotka mekaanisen eroosion ohella aiheuttavat myös korroosiota. Tässä työssä tarkastellaan kuumakorroosiota lähinnä voimalaitoksen kattilan höyrystimessä, tulipesän olosuhteissa. Työtä tehdessä tuli esille, että korroosiosta höyrystimen lämpötiloissa kirjallisuutta on selkeästi vähemmän saatavilla kuin korroosioilmioista kattilan tulistimen lämpötiloissa. Vaikka korroosiota on tutkitusti esiintynyt höyrystimen lämpöpinnoilla jo vuosikymmeniä, mielletään se edelleen selkeästi harvinaisemmaksi kuin korroosio tulistimien lämpöpinnoilla.

Kuumakorroosio höyrystimen putkissa on kasvavassa suunnassa oleva ongelma. Nykyään laajeneva jätteiden poltto tuo mukanaan enemmän klorideja ja sulfaatteja, jotka aiheuttavat korroosio-ongelmia jo matalammissa lämpötiloissa kattilan tulipesän höyrystinputkissa. Suurimman huolen aiheuttavat höyrystinputkien lämpötilassa n. 300 - 400 °C:n alueella raskasmetallit sinkki ja lyijy, jotka reagoidessaan kloorin ja rikin kanssa muodostavat sulavia suolaseoksia.

Tämä työ tehtiin Valmet Power Oy:lle. Työn tavoitteena oli suunnitella kattilan tulipesään sijoitettava sondi, jolla voidaan tutkia korroosion vaikutuksia tulipesän höyrystinputkiin. Lämpötilasäädettävällä materiaalinäytteellä, joka sijoitetaan kattilan tulipesän seinämälle, simuloidaan höyrystinputkien olosuhteita, ja saadaan arvokasta informaatiota korroosion vaikutuksista höyrystinputkiin erilaisilla polttoaineilla ja lämpötiloilla. Eri polttoaineiden korroosiota aiheuttavien vaikutusten tutkimiseen on jo valmiiksi laitteita ja sondeja. Nämä ovat kuitenkin kooltaan niin suuria, että niiden asennus vaatii laitoksen seisokin ja muutostöitä paineputkistoon. Myös eri kattiloissa on jo valmiiksi paikkoja sondeille, mutta ei kuitenkaan nyt toivotuissa kohdissa. Tämän työn kautta haettiin ratkaisua, joka helpottaa ongelmia sekä sondin asennuksen että sijainnin suhteen.

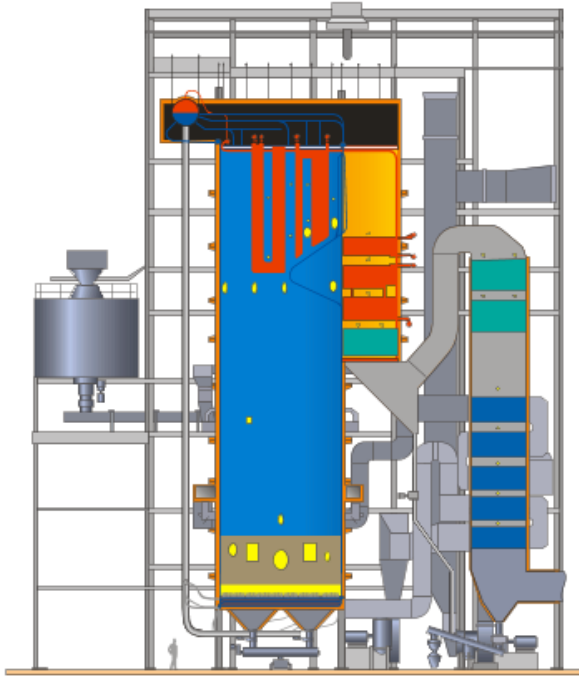
## 2 Leijupetikattilat

Korroosio ja muut kuumiin kattilaympäristöihin vaikuttavat haasteet eivät rajoitu pelkästään leijupolttotekniikkaan. Esimerkiksi korkean lämpötilan korroosiota esiintyy kaikissa eri kattilatyypeissä. Koska tässä työssä suunniteltu tutkimussondi tullee asennetuksi kiertoleijukattilaan, rajattiin käsiteltävät kattilatekniikat kuplivaan leijupeti- ja kiertoleijukattilaan.

### 2.1 Kupliva leijupetikattila

Arinatekniikan tilalle tuli 70-luvulla leijukerros poltto (Bubbling fluidized bed, BFB). Se on syrjäyttänyt arinapolton lähes kokonaan ylivoimaisilla ominaisuuksilla yli 20 MW:n tehoilla ja nykyään myös pienemmillä tehoilla. Leijukerrostekniikalla tarkoitetaan polttoa, jossa polttoaine palaa leijutettavan hiekkamassan seassa. Hiekkapetin alapuolelta puhalletaan ilmaa, millä hienojakoinen hiekka saadaan käyttäytymään kuplivan nesteen tavoin. Se mahdollistaa laajat, eri polttoaineiden vaihtoehdot. Erityisen hyvin tekniikka sopii kosteille polttoaineille. Tulipesään syötetty kostea polttoaine hautautuu kuumaan hiekkään, kuivuu siinä ja syttyy lopulta palamaan. Hiekkapetin suuri lämpökapasiteetti tasaa myös reilusti eri polttoaineissa esiintyviä laatuheilahteluja. Kuplivan petin hiekan keskiraekoko on 1 - 3 mm ja leijutusnopeus 0,7 - 2 m/s. (Huhtinen ym. 1999:142.) Kuvassa 2.1 on esitetty nykyaikaisen kuplivan leijupetikattilan sivuprofiili.





Kuva 2.1. Kupliva leijupetikattila, Valmet HYBEX.

Ennen kuin pääpolttoainetta voidaan syöttää kattilaan, on peti lämmitettävä tasolle noin 500 - 600 °C, jotta varmistetaan polttoaineen turvallinen syttyminen. Tämä toteutetaan petiin tai sen yläpuolelle sijoitetuilla öljy- tai kaasutoimisilla sytytyspolttimilla.

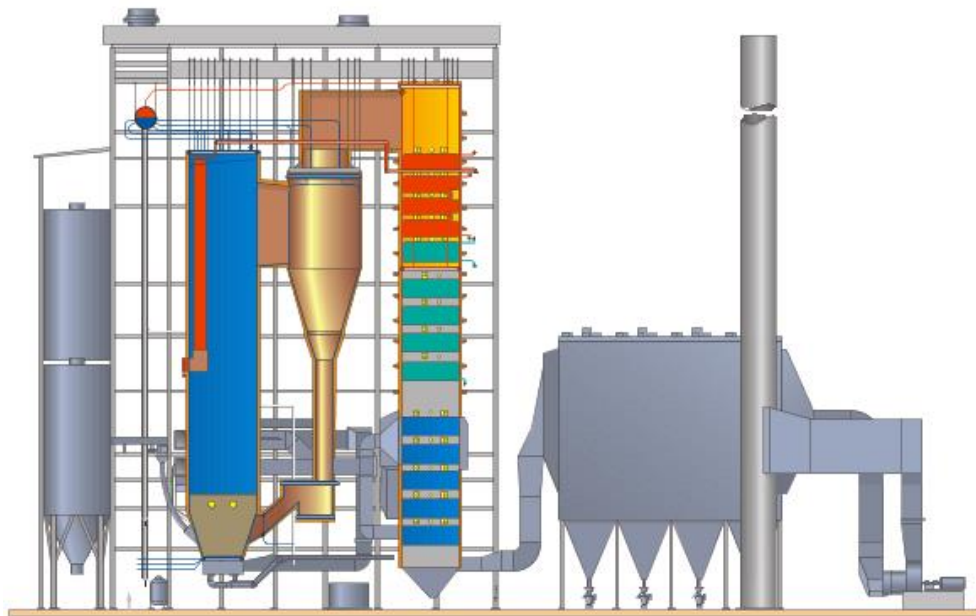
Tuhkan sulamista ja pehmenemistä vältetään petin lämpötilan säädöllä. Liian kuuma tuhka saa hiekan sintraantumaan, mikä helposti aiheuttaa kattilan alasajon. Tästä syystä petin lämpötila pidetään noin 100 °C tuhkan pehmenemispistettä alempana, mikä kotimaisten polttoaineiden kohdalla tarkoittaa noin 900 °C. Jos polttoaine on suunniteltua kuivempaa, täytyy petiä jäähdyttää yleensä vesiruiskutuksella tai muilla ratkaisuilla. (Huhtinen ym. 1999:143.)

Kuplivan leijupetikattilan polttoaineina voidaan käyttää mm. seuraavia (Valmet 2014):

- turve
- sahajätteet
- pelletit
- hakkuujätteet
- kierrätyspuujäte
- maatalouden jätteet
- sokeriruokojäte.

## 2.2 Kiertoleijukattila

Kiertoleijukattiloissa (Circulating fluidized bed, CFB) käytetään reilusti suurempia leijutusnopeuksia ja hienojakoisempaa petimateriaalia verrattuna kuplivaan leijupetiin. Tästä johtuen sille on ominaista voimakas pyörteisyys ja hiukkasten hyvä sekoittuminen tulipesässä. Kiertopetistä ei erotu selvää pintaa, vaan osa hiekasta lähtee kaasujen mukana. Tulipesään liittyvä sykloni kerää kaasujen mukana kulkevan hiekan ja palamattomat hiukkaset takaisin tulipesän pohjalle. Syklonin jälkeen savukaasukanavassa sijaitsevat pääosa tulistimista sekä veden- ja ilmanesilämmittimet, joiden paikka kuitenkin hieman vaihtelee, koska jokainen kattila suunnitellaan tapauskohtaisesti. (Huhtinen ym. 1999:145.) Leijutusnopeudet vaihtelevat 3 - 10 m/s ja hiekan raekoko 0,1 - 0,5 mm. Jotta syklonin erotusaste pysyy hyvänä, on savukaasujen virrattava sykloniin tarpeeksi nopeasti, noin 20 m/s. Mitä suurempi halkaisija syklonilla on, sitä huonommaksi erotuskyky muodostuu. Tästä syystä suuriinkin kiertoleijukattiloihin rakennetaan useampia, alle 8 m halkaisijaltaan olevia sykloneita. Polton käynnistystä varten kattilat varustetaan samanlaisilla käynnistyspolttimilla kuin leijupetikattilatkin. Kuva 2.2 esittää Valmetin edistyksellistä kiertoleijukattilaa.



Kuva 2.2. Valmet CYMIC kiertoleijukattila.

Kiertopetitekniikalla on mahdollista polttaa hyvällä hyötysuhteella myös huonolaatuista hiiltä. Koska hiilessä on vähän haihtuvia komponentteja, se on osoittautunut ongelmalliseksi riittävän palamistulon aikaansaamiseksi kuplivassa leijupoltossa ja pölypoltossa. Kiertoleijussa savukaasujen mukaan tempautuneet polttoainepartikkelit palautuvat uudelleen syklonin kautta polttoon, jolloin saadaan riittävän pitkä palamisaika hyvään palamishyötysuhteeseen. Kiertopetitekniikan etuna ovat myös pienet NO<sub>x</sub> - päästöt, koska palamislämpötilaa voidaan pitää alhaisena (800 - 950 °C). (Huhtinen ym. 2013.)

Kiertoleijukattiloissa käytettäviä polttoaineita (Valmet 2014) ovat

- hiili ja muut fossiiliset polttoaineet
- kierrätyspolttoaineet
- biomassa ja maatalouden tuotteet
- eri polttoaineiden yhdistelmät.

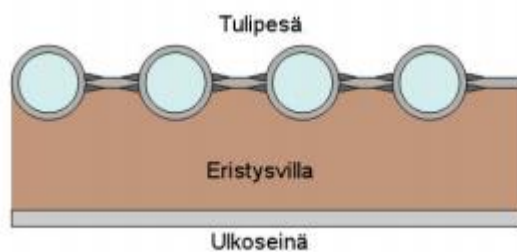
Näistä mm. kierrätyspolttoaineet ja maataloudesta tulevat eri tuotteet aiheuttavat eniten ongelmia korroosion muodossa. Jäteperäiset polttoaineet voivat sisältää suuriakin määriä haitallisia aineita sekä aiheuttaa palamisen epätäydellisyyttä (Bankiewicz 2012).

### 3 Höyrystin

Voimalaitosprosessien vesiputkikattilat voidaan jakaa luonnonkierto-, pakkokierto- ja läpivirtauskattiloihin. Luonnonkiertokattilassa vesi ja höyry liikkuvat putkistossa veden ja höyryn välisen tiheyseron vaikutuksesta. Pakko- ja läpivirtauskattiloissa pumpun muodostama paine liikuttaa vettä ja höyryä. Höyrystimessä syöttövesi keitetään höyryksi. Höyrystinputkisto sijoitetaan yleensä tulipesän seinämiin, josta vesi/höyryseos jatkaa kattilatyyppistä riippuen joko lieriöön ja takaisin uudelleen höyrystimelle, tai tulistimille ja edelleen turbiinille.

Nykyään kattiloiden tulipesän seinämät koostuvat putkista joiden väliin on hitsattu evälevy. Näin muodostuu kaasutiivis membraaniseinä, jonka toisella puolella on eristettä 20 - 30 cm ja peltilevy hallin puolella ulkoseinä, kuten kuvassa 3.1 on

esitetty. Höyrystimessä liikkuva vesi jäähdyyttää höyrystinputkien pintaa erittäin tehokkaasti, jolloin höyrystinputkien materiaalin lämpötilansietovaatimukset eivät nouse kovinkaan merkittäviksi verrattuna tulistinputkien vaatimuksiin. Tästä syystä höyrystimet valmistetaan yleensä tavallisesta seostamattomasta hiiliteräksestä, St 35.8 tai St 45.8 (DIN standardi). Tulipesässä vallitsevat olosuhteet kuitenkin aiheuttavat polttoaineesta ja kattilatyyppistä riippuen usein voimakasta korroosiota ja eroosiota, joita tavalliset hiiliteräket eivät kestä sellaisenaan. Monesti höyrystinputket päällystetään tulenkestävillä massoilla tai muilla päällysteillä niiden eliniän pidentämiseksi. (Huhtinen ym. 1999:105 - 119.) Tähän työhön liittyvän korroosion tutkimussondin tarkoitus on antaa informaatiota juuri höyrystinputkien korroosiosta.



Kuva 3.1 Membraani seinärakenne (Huhtinen ym. 2012).

Termodynamiikan pääsäännön mukaan lämpötilaerot pyrkivät tasapainoon. Lämmön siirtymiseen vaikuttavat mm. lämmönlähteet, materiaalit, eri väliaineet sekä niiden virtaukset. Lämpö voi siirtyä kolmella tavalla: johtumalla, konvektiolla ja säteilemällä. Kattilan höyrystimen tapauksessa lämmön siirtyminen on pääosin säteilyä.

Kattilan petissä palavasta liekistä ja nousevista kuumista palokaasuista siirtyy lämpöä höyrystimen putkiin. Tyypilliset lämmönsiirtokerroimet kiertoileijukattilalle tulipesässä ovat noin 50 - 250 W/m<sup>2</sup>K. Vertailuksi kiehuvan veden ja kiinteän pinnan välinen lämmönsiirtokerroin on jo huomattavasti suurempi, noin 1000 - 60 000 W/m<sup>2</sup>K. (Raiko 2002, 510.)

#### 4 Kattilaympäristön vaatimukset

Höyrykattilaympäristö on erittäin vaativa ympäristö materiaalien kannalta. Mahdollisimman täydelliseen palamiseen ja hyvään sähkön- tai lämmöntuotannon hyötysuhteeseen pyrittäessä pidetään lämpötilat ja putkistopaineet mahdollisimman korkeina. Usein juuri materiaalien kuumankesto määrittelee lämpötiloille ylärajat, joten oikea materiaalivalinta on ehdottoman tärkeä ja sillä saavutetaan monia etuja.

Kattiloissa lämpötilat ovat korkeimmillaan tulipesässä, ja tulipesässä savukaasujen lämpötila nouseekin yleensä 800 - 1300 °C:n välille. Tulipesästä savukaasut johdetaan tulistimiin, joissa tulistetaan höyryä 450 - 550 -asteiseksi. Savukaasut ovat vielä tulistimelta lähtiessään noin 600 - 800 °C:n lämpötilassa. Vaikka lämpöpintojen oikealla sijoittelulla voidaan vaikuttaa pintojen kestävyys, näin korkeat lämpötilat rajaavat käytettävät materiaalit lähinnä teräksiin. Teräksienkin kuumankesto vaihtelee paljon eri teräslaatuojen välillä. Polttoaineesta riippuen lämpöpinnoilla esiintyy korroosiota, ja myös eroosiota erityisesti leijukerroskattiloissa. (Huhtinen ym. 1999:170 - 174.)

#### 5 Kattilaputkiston materiaalit

Oikeiden putkimateriaalien valinta on tärkeä kompromissi käyttöiän ja laitoksen tehokkaan ja taloudellisen käytön välillä. Putkimateriaaleilta vaaditaan pääsääntöisesti seuraavia mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia:

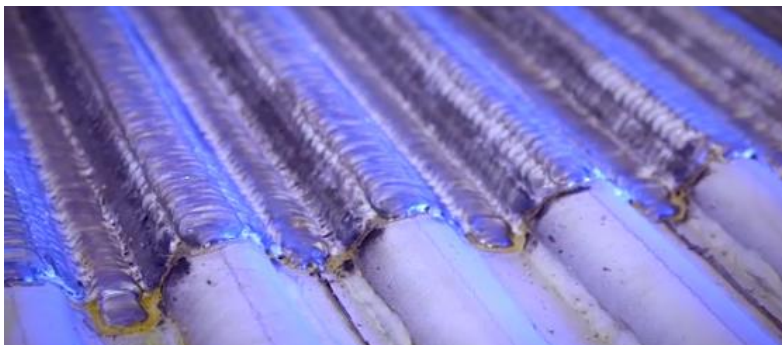
- kuumakorroosion kestävyys (myös höyrytimen vesi/höyrypuolen hapettuminen)
- myötöraja (osa kattila putkista on lämpötiloissa, joissa myötöraja on ensimmäinen suunnitteluehto)
- virumiskestävyys (lämpötilasta ja ajasta riippuva murtuminen putkistopaineissa)
- sitkeys (määrää materiaalin soveltuvuuden tiettyyn kohteeseen)
- hitsattavuus.

Materiaalien valinnoissa eri kohteisiin täytyy huomioida kohteen olosuhteet: maksimilämpötilat, palokaasujen lämpötila ja koostumus, paikalliset olosuhteet ja polttoaineen koostumus. (Huhtinen ym. 1999.)

Mekaanisten vaatimusten lisäksi hinta ratkaisee paljon. Kattilaputkien materiaalit lähtevät halvimmista hiiliteräksistä seuraavaksi edullisimpiin matalaseosteräksiin, ja kalleimmassa päässä ovat korkeaseosteräket ja ruostumattomat teräket. Paineastiateräksille on omat laajat standardit, jotka määrittelevät pitkälti höyrykattiloissa käytettävät teräslaadut.

Myös putkien pinnoittaminen on yleisesti käytetty vaihtoehto niiden keston parantamiseksi. Metallisista ja keraamisista materiaaleista koostuvia ruiskutettavia pinnoitteita käytetään. Niiden kestäminen saattaa vaihdella, ja ne ovat alttiimpia vaurioille, jolloin korroosio pääsee kehittymään jopa yllättäen. Hitsauspinnoitteet ovat ilmeisesti tehokkaampia suoja korroosiota vastaan. Putket vuorataan hitsaamalla ja näin saadaan tehokas suoja, ja kuitenkin lämmönjohtavuus tulipesästä prosessiin ei kärsi paljoakaan pinnoitteiden hyvien lämmönjohtavuuksien ansiosta. (Interweldinc 2014.)

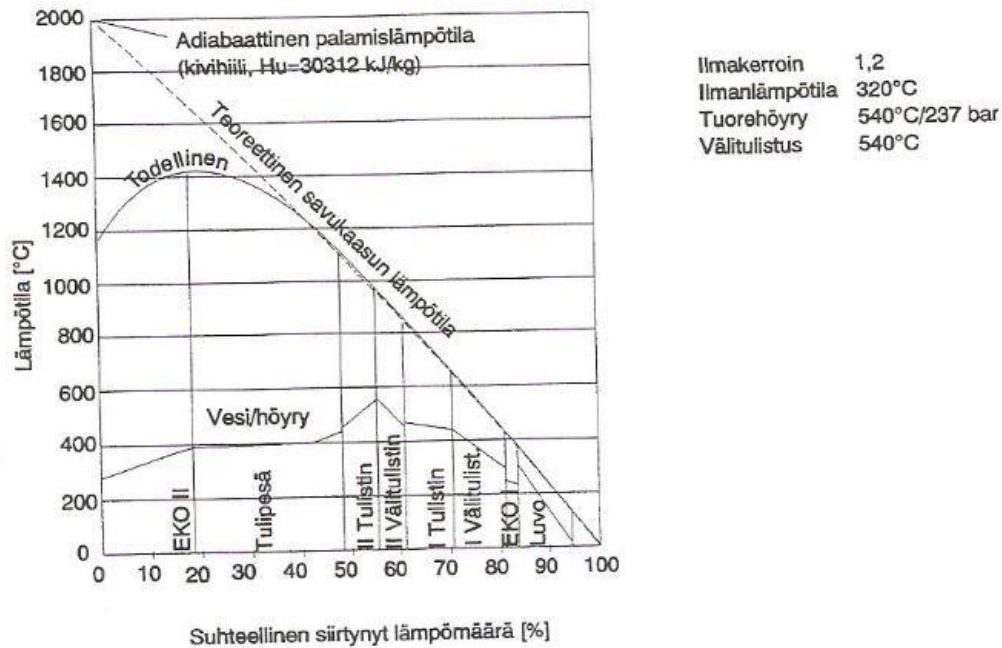
Esimerkiksi kuvassa 5.1 esitetty hitsauspinnoitteena käytetty seos, kauppanimellä (Special Metals Corp.) Inconel 625, on havaittu hyväksi korroosion suojaksi. Kromi-molybdeeni-nikkeli erikoisseosteräs tutkimuksissa sietää vahvasti korrosoivaa ympäristöä yli 400 °C:seen. Kokeissa on havaittu, että sen kuluminen metallin lämpötilassa 540 °C:ssa oli 0,2 µm/h eli 1,7 mm/vuosi. Näin ollen sen käyttämistä tulistimien suojaksi vielä tutkitaan. (Lee ym. 2006.)



Kuva 5.1 Hitsauspinnoite Inconel 625 (Interweldinc 2014).

Kattilan lämpöpintojen materiaalivalinta on tasapainottelua käyttöominaisuuksien ja kustannusten välillä. Kuten aikaisemmin jo todettiin, käytännössä jäähditys tapahtuu yleensä prosessiveden ja höyryn avulla, eikä erillisiä jäähdytysjärjestelmiä tarvita.

Kuvassa 5.2 on esitetty esimerkkinä erään suuren hiilipölykattilan lämpötilatasot. Tulipesässä vallitseva jopa 1400 °C:n lämpötila ei muodostu ongelmaksi. Kattilasta riippuen höyrystimeen pumpattava syöttövesi jäädyttää höyrystinputkia sen verran tehokkaasti, että niiden pintalämpötila nousee maksimissaan noin 450 °C:seen (Huhtinen ym. 1999: 173).



Kuva 5.2 Suuren hiilipölypolttokattilan lämpötilatasot (Huhtinen ym. 1999: 171).

## 6 Polttoaineet ja niiden haitalliset aineet

### 6.1 Nykyiset polttoaineet

Leijutekniikalla poltettavien polttoaineiden kirjo on melko laaja. Suuri osa näistä sisältää haitallisia aineita, jotka ovat osallisia korroosion kehittymiseen. Kierrätys- ja jätepolttoaineisiin liittyy vahvasti sinkki (Zn) ja lyijy (Pb), joilla on merkittävä vaikutus korroosioilmiössä. Seuraavassa sinkin ja lyijyn suurimmat polttoainelähteet Euroopan alueella.

## Jätepuu

Jätepuu tai kierrätyspuu polttoaineena pitää sisällään erilaisia puumateriaaleja kierrätyksestä, rakennusjätteestä, purkujätteestä tai kaupan ja teollisuuden tarpeista. Siinä on kuitenkin erilaisissa muodoissa mukana suuri määrä muita materiaaleja kuten metallia, muovia, betonia ja eri kemikaaleja. Jätepuun hinta on jopa 60 % halvempi kuin uuden puun, joten sen käyttö polttoaineena on puolusteltavissa. (Bankiewicz 2012:8.)

Jätepuu sisältää keskimäärin:

- pintakäsiteltyä puuta 15 % (painosta)
- kyllästettyä puuta 3,5 %
- maa-ainesta 0,6 %
- muoveja 0,1 %
- rautaa/terästä 0,5 %
- betonia 0,05 %.

## Yhdyskuntajäte

Yhdyskuntajätettä voidaan yleisesti pitää tasalaatuisena polttoaineena, jota on vähän tai ei ollenkaan käsitelty ennen polttoa. Sisältö keskimäärin:

- orgaanisia aineita 30 - 40 %
- paperia/kartonkia 15 - 25 %
- muoveja 7 - 15 %
- metallia, lasia, tekstiilejä 1 - 7 % (kukin)
- muuta 18 - 30 %.



## Kiinteä kierrätysjäte

Kiinteä kierrätysjäte on yhdyskuntajätteestä ja teollisuusjätteestä eroteltua kiinteää jätettä. Se koostuu:

- paperista 40 - 50 %
- muoveista 25 - 35 %
- tekstiileistä 10 - 14 %.

## Muut jäteperäiset polttoaineet

Osuus yhdyskuntajätteestä joka ei täytä Euroopan standardeja. Käytännössä kokonaan seulottua jätettä. Silpottu ja lajiteltu, missä esimerkiksi metallit ja lasit eritelty. Nopeinten kasvava jätteiden osuus Euroopan alueella. (Bankiewicz 2012.)

## 6.2 Haitalliset aineet ja niiden lähteet

Korkean lämpötilan korroosiota edistäviä ainesosia, joita tavataan jäteperäisten polttoaineiden yhteydessä, ovat rikki (S), kloori (Cl), bromi (Br), alkalimetallit pääosin kalium (K) ja natrium (Na) sekä raskasmetallit lyijy (Pb) ja sinkki (Zn). Näistä lyijyä ja sinkkiä saattaa olla välillä polttoaineessa jopa yli prosentin verran painosta (Bankiewicz 2012:1). Seuraavassa lyhyt kuvaus, mistä näitä ainesosasia päätyy polttoaineeseen:

### Sinkki (Zn)

Sinkkiä päätyy jätteeseen monista eri lähteistä, mutta suurimpana on teollisuudessa galvanointi. Lisäksi eri seokset sisältävät sinkkiä, kuten messinki. Lasien värjäyksessä ja eri muovien valmistuksessa käytetään sinkkiä. Kierrätyspuussa sitä tavataan pintakäsittelyaineissa ja maaleissa.

## Lyijy (Pb)

Bankiewicz (2012) toteaa väitöskirjassaan, että arviolta 90 % lyijyn kokonaismäärästä jätteissä tulee paristoista, lasituotteista ja sähkölaitteista. Lajitellussa jätteessä suurimpana lyijyn lähteenä (lyijyoksidit) voidaan pitää muoveja, tekstiilejä, kumia ja nahkaa.

## Kloori (Cl)

Kloori on peräisin pääasiassa muoveista (PVC). Yhdyskuntajätteessä noin 70 % kloorista tulee muoveista, loput ruokajätteistä, jotka sisältävät suolaa, puun käsittelyaineista, maaleista ja muista kemikaaleista. Klooria on myös luonnostaan puussa.

## Bromi (Br)

Suurimpana bromin lähteenä voidaan pitää palonsuojatuotteita. Esimerkiksi noin 90 % kaikista sähkö- ja elektroniikkatuotteista on palosuojattu, ja ne sisältävät bromia eri määriä. Yhdyskuntajätteestä eroteltu kiinteäjäte, tekstiilit ja muovit sisältävät bromia, koska palonsuojaus on monesti näistä valmistetuissa tuotteissa vaatimuksena. Jossain määrin päätyy myös rakennusjätteestä palonestotuotteiden mukana bromia polttoaineeseen. (Bankiewicz 2012:10,11.)

## 7 Korroosio

Korroosiota tapahtuu eri materiaaleille, ei ainoastaan metalleille. Sanastollisesti tässä työssä tarkoitetaan korroosioilmiöllä metallin syöpymistä. Korroosio on materiaalin muuttumista käyttökelvottomaan muotoon joko liukenemalla ympäristöönsä tai reagoimalla ympäristönsä kanssa ja muodostamalla kiinteitä korroosiotuotteita (oksidit, "ruoste", ym.). (TTK 2005.) Tuloksena ovat painohäviöt, pinnan laadun heikkeneminen, putkistojen ja säiliöiden puhkeaminen jne. Seurauksena on jo pelkästään Suomessa miljardien eurojen tappiot vuodessa. On arvioitu, että maailmanlaajuisesti korroosiosta aiheutuvat menetykset olisivat noin 20 - 30 % koko metallin valmistuskapasiteetista vuodessa. (Tunturi ym. 1988.) Näin ollen menetykset eivät rajoitu pelkästään

tuhoutuneisiin tuotteisiin, vaan myös siihen suureen määrään energiaa, mikä on tarvittu metallien ja erilaisten tuotteiden valmistusprosesseihin.

Useimmat metallit reagoivat ilman hapen kanssa ja muodostavat oksidikerroksen. Muodostunut metallioksidi vaikeuttaa metallin ja hapen reaktiota, jolloin hapettuminen eli korrosio vähenee. Korroosionopeus on riippuvainen siitä, kuinka nopeasti happi tai metalli tunkeutuu oksidikerroksen läpi. Kromi, molybdeeni, alumiini ja pii ovat tyypillisiä lisäaineita, jotka parantavat metalliseoksen oksidikerroksen korroosion kestävyttä. (Tunturi ym. 1988.)

Korroosiossa voidaan erottaa kolme päätyyppiä: kemiallinen korrosio, sähkökemiallinen korrosio ja korkean lämpötilan korrosio. Näistä ainoastaan viimeiseen perehdytään tämän työn puitteissa.

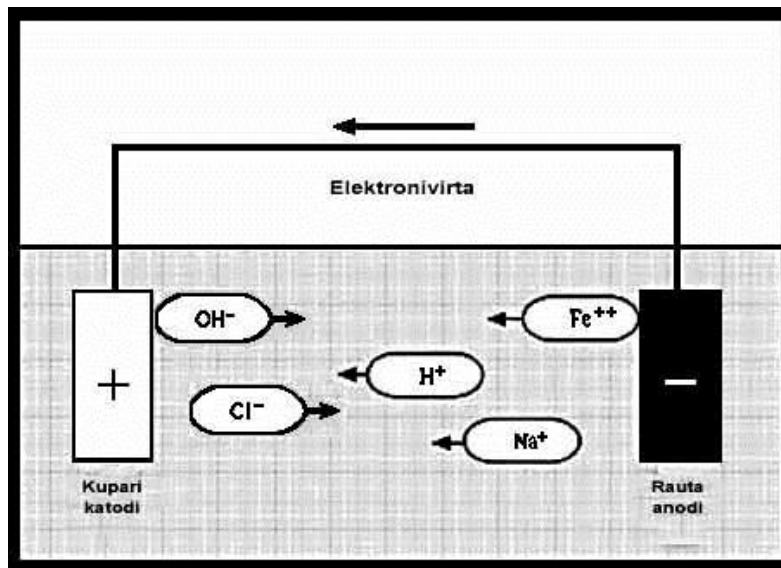
### 7.1 Kemiallinen korrosio

Kemiallinen korrosio on materiaalin suoraa liukenemista syövyttävään ympäristöön (esim. vesiliuokset, hapot, sulat, metallit, liuottimet jne.). Usein liukeneminen tapahtuu selektiivisenä syöpymisenä, missä jokin osa seoksesta liukenee muuta rakennetta nopeammin. Esimerkkeinä ovat messinkien sinkinkato vedessä ja grafitoituminen valuraudassa. (TTK 2014.)

### 7.2 Sähkökemiallinen korrosio

Sähkökemiallinen korrosio on materiaalin liukenemista ympäristöön sähköisten tai kemiallisten ilmiöiden yhteisvaikutuksesta. Sen muodostumiseen tarvitaan eri jalousasteiset metallit tai metallipinnan kohdat, sähköä johtava yhteys (elektronijohde) metallien (tai niiden kohtien) välille, ja elektrolyyttinen (ionijohtava) yhteys metallien tai niiden kohtien välillä. Nämä johtavat korroosiparin muodostumiseen, korroosiovirran syntyyn ja epäjalomman materiaalin liukenemiseen. Kuvassa 7.1 on esitetty yksi tällainen reaktio. Liukenemisen yhteydessä metalli saattaa reagoida ympäristönsä kanssa ja muodostaa kiinteän korroosiotuotekerroksen, joka eristää metallipinnan elektrolyytistä. Näin korroosiovirta katkeaa ja korroosion eteneminen pysähtyy, tapahtuu ns. passivaatio. Monet korroosion kestävät metallit, kuten alumiini, kromi,

titaani, ruostumattomat teräkset jne. perustuvat passivoitumisilmioon. Sähkökemiallinen korrosio lajitellaan edelleen eri alalajeihin. (TTK 2014.)



Kuva 7.1. Korrosioparin muodostuminen (Opetushallitus).

### 7.3 Korkean lämpötilan korrosio

Melkein kaikki nykyteknologian käytössä olevat metallit, metalliseokset ja materiaalit hapettuvat ja korrodoituvat korkeissa lämpötiloissa. Korrosion mekanismi ja syntyvät korrosiotuotteet ovat suuresti kiinni siitä, minkälaisissa ympäristöissä ja lämpötiloissa materiaaleja tarkastellaan. Ilmiö ei rajoitu pelkästään kaasufaasiin, vaan kiinteät tuhka- ja suolakerrostumat vaikuttavat edistävästi korrosioon. Nestefaasissa sulat metallit ja sulat suolat aiheuttavat reilusti erikoislaatuisia ongelmia riippuen ympäristöstä. Ilmiössä tapahtuu monilta osin erittäin monimutkaisia reaktioita eri yhdisteiden välillä riippuen ympäristöstä ja lämpötiloista.

Korkean lämpötilan korrosiolla tarkoitetaan kuivassa ympäristössä tapahtuvaa metallin tai metalliseoksen syöpymistä. Tällaisessa kuivassa kaasu-ympäristössä metallin pinnalle ei pääse muodostumaan vettä. Kuitenkin samassa ympäristössä saattaa olla muita aineita nestemäisessä muodossa, esimerkiksi sulaa suolaa tai kuonaa (Aromaa 2005: 88). Korkean lämpötilan korrosion perusilmio voidaan kuvata metallin muuttumista erilaisiksi yhdisteiksi korkean lämpötilan kiihdyttämän reaktionopeuden ansiosta, tai metallin liukenemistä sen pinnalle muodostuneisiin

osittain suliiin korroosiotuotteisiin. Metallin pinnalle muodostuva oksidi koostuu useasta kerroksesta metallista riippuen. Kun oksidikerros on muodostunut metallin pinnalle, korroosion alkaminen ja jatkuminen vaatii, että joko metalliatomit tai happi, tai ionit ja elektronit kulkeutuvat muodostuneen oksidikerroksen läpi. (Huhtinen ym. 1999: 195; TTK 2014.)

Korkean lämpötilan korroosio on luonteeltaan myös sähkökemiallinen, mutta lämpötila-alueen ja kineettisten edellytysten vuoksi kuitenkin erittäin omaleimainen ilmiö. Sitä esiintyy esimerkiksi lentokoneiden kaasuturbiinimoottoreissa, voimalaitosten kattiloissa ja eri teollisuuksien prosesseissa. Käytännössä mikä tahansa komponentti, joka altistuu korkeille lämpötiloille reagointialttiissa ympäristössä, kuuluu mahdolliseen riskiin. Tämä tekee ilmiöstä melko laajan, kun mietitään erilaisten kuumaprosessien määrää jo pelkästään teollisuuden eri aloilla.

Reaktioita metallin muuttumiselle erilaisiksi yhdisteiksi ja niiden reaktiotuotteita on esitetty taulukossa 7.1.

Taulukko 7.1 Reaktio mekanismeja ja niiden reaktiotuotteita (TTK 2014).

<b>Mekanismi</b>	<b>Reaktiotuote</b>
hapettuminen	oksidit
sulfidoituminen	sulfidit
hiillettyminen	karbidit
kloridikorroosio	kloridit

Korkean lämpötilan korroosio on yleisesti ilmiöltään tasaista syöpymistä. Kuitenkin eri ympäristöissä, kun kaasussa on mukana epäorgaanisia yhdisteitä, ilmenee myös

pistemäistä syöpymistä, jonka laatu voi vaihdella reilusti pienelläkin alueella. (Tunturi 1988: 127.)

Korkean lämpötilan korroosion teoreettisessa käsittelyssä keskitytään yleisesti oksidikerroksen muodostumisen tarkasteluun. Termodynaamisilla tasapainolaskuilla voidaan selvittää, onko jokin korroosion aiheuttava reaktio teoriassa mahdollinen. Tutkimuksia on tehty paljon ja monista prosesseista on teoreettiset mallit olemassa. Vaikka teoreettiset mallit eivät monesti antaisikaan täydellistä kuvaa tai ennustetta jonkin metallin tai metalliseoksen kestävydestä, helpottavat ne ainakin käytännön kokeiden tulkitsemista ja korroosion syiden löytämistä. Korroosion tutkimuksessa täytyy muistaa, että ilmiöt ovat käytännön tiedettä, ja lopulta käytännön kokeista saadaan ratkaisevat tulokset. (Tunturi 1988.)

## **8 Korrosio kattilan höyrystimen lämpöpinnoilla**

### **8.1 Lähtökohdat**

Viime aikoina kattiloissa poltettavien polttoaineiden valikoima ja niiden koostumukset ovat muuttuneet jätteenpolton ja erilaisten biopolttoaineiden myötä. Nämä polttoaineet tuovat mukanaan klorideja, raskasmetalleja ja muita matalassa lämpötilassa sulavia aineita, jotka voivat lisätä voimakkaasti kattilan likaantumista ja ennen kaikkea putkimateriaalin ohenemista korroosion vaikutuksesta. Kuvassa 8.1 on esitetty osa käytöstä poistettua membraaniseinää, josta on selkeästi nähtävillä putkien ohentuma.

Tämän hetken kattiloiden korroosiotutkimuksessa haastavinta vaikuttaisi olevan se, ettei käytännössä tunneta samanaikaisesti mukana olevien raskasmetallien, kloridien, sulfaattien ja oksidien yhteisvaikutuksia korroosioon (Bankiewicz 2012).

Polttolaitoksien kattiloissa korrosio on lähes yksinomaan korkean lämpötilan korroosiota. Tulipesässä ja savukaasukanavassa ilmenevä korrosio on usein seurausta pinnoille muodostuneista tuhkerrostumista. Kerrostuma saattaa aiheuttaa metallipinnalle paikallisen korroosiolle otollisen ympäristön. Paikalliset pelkistävät olosuhteet tulipesässä voivat heikentää oksidikerrosta ja näin metallin suojaa. Näin kloori ja rikki pääsevät reagoimaan metallin kanssa, muodostaen reaktiotuotteita, jotka

saattavat pahentaa tilannetta. Kerrostumista vapautuva kloori reagoi putkimateriaalin kanssa ja hapettuessaan muodostaa suolahappoa tai vapaata klooria, jotka voivat reagoida uudelleen putkimateriaalin kanssa. Näin syntyy kehä, jonka vuoksi pienetkin kloorimäärät voivat aiheuttaa suuren korroosionopeuden. Tulipesän ja lämpöpintojen kuonaantuminen aiheuttaa korroosiota nopeasti, jos muodostunut kerrostuma on sulana metallipinnan pintalämpötiloissa. (Koskinen 2006: 28.) Yleensä kattilalaitoksissa kaasufaasi sisältää reilusti eri aktiivisia yhdisteitä, esimerkiksi rikkidioksidia. Metallioksidin lisäksi syntyy metallisulfidia ja reaktiomekanismit muuttuvat ja korroosionopeus kasvaa. Lisäksi myös epäorgaaniset yhdisteet kaasufaasissa voivat tiivistyä suliksi metallien pinnoille. Tämä kasvattaa korroosionopeutta reilusti, koska ionien kulkunopeus sulassa on huomattavasti nopeampaa kuin kiinteässä faasissa. Tässä mielessä erityisen haitallisia suoloja ovat alkalimetallisuolat, esimerkiksi rikkipitoista polttoainetta poltettaessa natriumkloridi, joka reagoi kaasumaisen rikin kanssa muodostaen helposti sulavaa natriumsulfaattia. Kloridi pelkästään voi aiheuttaa myös korroosiota. (Tunturi 1988: 153,127.)



Kuva 8.1 Korroosion ohentamaa höyrytinputkistoa (Delta Test 2014).

Korroosioriskin vuoksi jätteenpoltossa joudutaan pitämään selkeästi alempia höyryn arvoja (400 - 450 °C). Sähkön ja lämmön yhteistuotannossa höyryn arvot ovat pidettävä ainakin noin 500 - asteisena prosessin hyötysuhteen vuoksi. Tästä syystä

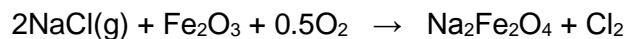
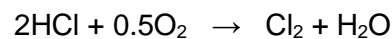
CHP - laitokset ovat alttiimpia korroosiolle, ja huonolaatuista kierrätyspolttoainetta ei näihin haluta ottaa vastaan. (Koskinen 2006: 28.)

Yleisesti korkean lämpötilan korrosio voidaan jakaa kahteen perusmekanismiin, aktiiviseen hapettumiseen ja sulfaattien ja sulien suolajäämien vaikutukseen.

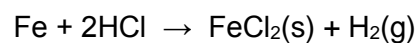
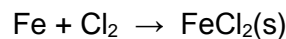
## 8.2 Aktiivinen hapettuminen

Mekanismi ilmenee metallin lämpötilan ollessa yli 450 °C, ja se koostuu useasta vaiheesta.

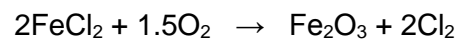
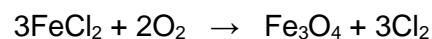
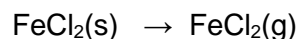
1. Vetykloridi hapettuu palokaasuissa vesihöyryn kanssa, tai kloridit, kuten natriumkloridi (NaCl) reagoi putken pinnalla metallioksidien kanssa muodostaen klooria (Cl<sub>2</sub>):



2. Vapaa kloori tunkeutuu suojaavan metallioksidikerroksen läpi oksidin ja metallin väliin, ja reagoi raudan tai muiden metallin komponenttien kanssa muodostaen metalliklorideja:



3. Metallikloridihöyry tunkeutuu metallin pinnalta läpi sen peittävän kerroksen ja reagoi hapen kanssa putken ympäröivässä palokaasussa muodostaen metallioksidia ja klooria:

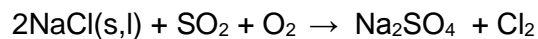




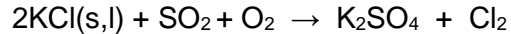
Vaiheessa 3 klooria vapautuu ja suurin osa yhdistyy palokaasumassan mukaan. Kuitenkin osa kloorista saattaa sekoittua takaisin metallin ja oksidin väliin ja reagoida metallin kanssa muodostaen haihtuvia metalliklorideja uudelleen. Näin muodostuu jatkuva kierros, joka kuljettaa metallia kloridien muodossa poisputken pinnalta kohti suurempaa hapen osapainetta. (Lee ym. 2006.)

### 8.3 Sulfaattien ja sulien suolajäämien vaikutus

Kun haihtuneet kloridit ja suolat palokaasuissa tulevat kosketuksiin viileämmän putken pinnan kanssa, ne muodostavat putken pinnalle joko nestemäisiä tai kiinteitä jäämiä, jotka voivat sisältää sulfaatteja ja alkaliklorideja.



Kertyneet metallikloridijäämät reagoivat kaasumaisten rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) tai rikkitrioksidin ( $\text{SO}_3$ ) kanssa muodostaen tiivistyneitä alkalisulfaatteja pinnalle.



Kloridien olemassaolo jäämissä saattaa johtaa eutektiseen sulamiseen, jossa suolaseokset sulavat niiden matalimmissa mahdollisissa lämpötiloissa sekoittuen metallia suojaavan oksidikerroksen kanssa.

Monet eri seikat vaikuttavat korroosionopeuteen laitoksissa, missä poltetaan jätteitä ja kierrätyspolttoaineita pääpolttoaineena tai sekapolttona. Mm. kloorin ja rikin määrä, tulipesän lämpötila ja sen hallinta sekä lämpötilan hetkelliset muutokset niissä paikoissa, mitkä ovat alttiita keräämään tuhka-jäämiä. (Lee ym. 2006.)

## 9 Kuumakorroosion tärkeimpiä tekijöitä

### 9.1 Metallin pintalämpötila

Liian suuri lämpösäteily, tai riittämätön vesi/höyryvirtaus putkissa aiheuttaa korkeita lämpötiloja metallin pinnalle. Se johtaa nopeasti tuhkaajämien sulamiseen ja nopeutettuun korroosioreaktioon. Normaalisti jätteenpolton yhteydessä tulipesän seinämissä höyrystinputkien lämpötila on alle 300 °C, ja tulistimien pinta alle 450 °C. (Lee ym. 2006:3.) Haasteeksi muodostuukin laitoksen hyötysuhde, joka paranee korkeammilla höyryn lämpötiloilla mutta vaatii tulistimilta parempaa korroosionsietoa.

### 9.2 Palokaasujen lämpötila

Kaasujen lämpötila vaikuttaa jäämien koostumukseen ja niiden kerääntymisen nopeuteen. Höyrystimen putkien pintalämpötilan ollessa palokaasujen lämpötilaa alempi, lämpötilagradientti kaasun ja metallin pinnan välillä saa aikaan höyrystyneiden komponenttien tiivistymisen putkien pinnalle. Kun lämpötilajakauma on kovin jyrkkä putken pinnan ja kaasujen välillä, kohoaa kloridin määrä jäämissä ja aiheuttaa suolan sulamisen alemmassa lämpötilassa. Lisäksi lämpötilaero aiheuttaa lämpörasituksia jäämäkerrostumaan ja putken seinämään. Tämä saattaa vaikuttaa oksidikerroksien ja metallin kontaktiin, mikä puolestaan johtaa suojaavan kerroksen halkeamiin ja lohkeamiseen. (Lee ym. 2006:3.)

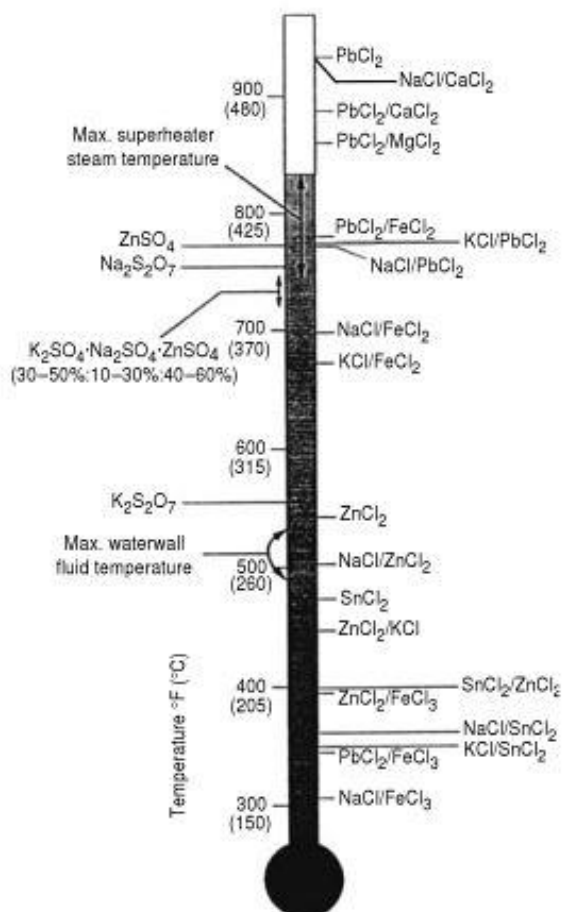
### 9.3 Lämpötilojen vaihtelu

Käytännön kokeissa on havaittu, että korroosionopeus kiihtyy jopa moninkertaisesti lämpötilojen vaihtelusta. Kierrätyspolttoaineet ja jätepolttoaineet ovat melko epätasaisia koostumuksiltaan. Se johtaa polttoaineen lämpöarvojen heilahteluihin, ja näin myös palokaasujen lämpötilan vaihteluun tulipesässä ja sen eri kohdissa. (Lee ym. 2006:3.)

### 9.4 Sulien suolajäämien ominaisuudet

Kaasussa läsnä olevat kloridit, sulfidit, alkalit ja raskasmetallit vaikuttavat jäämien fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Y. Kawaharan (2002: 223) mukaan jäämien

paksuus vaikuttaa korroosionopeuteen positiivisesti, ehkä toisin kuin voisi päätellä. Kuvassa 9.1 on havainnollistettu eri suolojen sulamislämpötiloja jäteperäisten polttoaineiden polton yhteydessä.



Kuva 9.1 Kuvaus eri suolojen sulamislämpötiloista kattilassa (Lai 2007: 343).

Yksi reaktio kuitenkin on korroosiota vastaan ja vähentää kloorin ja kloridien vaikutusta kaasuihin. Haihtuneen alkalisuolan sulfatoituminen muuntaa klorideja sulfaattisuolaksi, ja vapautunut kloori reagoi vesihöyryn kanssa muodostaen kloorivetykaasua (HCl). Koska sulfaattisuolat aiheuttavat korroosiota korkeammassa lämpötiloissa, ei niistä ole niin suurta haittaa tässä tapauksessa. (Lee ym. 2006:4.) Alkalikloridien (KCl, NaCl) aiheuttamaa korroosiota on tutkittu ja käsitelty kirjallisuudessa runsaasti. Yleensä näitä tavataankin jätepolttolaitteissa mittavia määriä.

## 10 Raskasmetallien vaikutus

Kattiloissa, joissa poltetaan jätteitä tai jätepitoisia polttoainesekeituksia, pidetään höyrystinputkien lämpötila nykyään pääosin välillä 300 °C - 400 °C. Näin matalissa lämpötiloissa pelkästään alkalikloridien (KCl, NaCl) ei yleisesti ole havaittu muodostavan korroosiota. Kuitenkin monesti jätepolttainesekeituksissa on mukana raskasmetalleja, erityisesti sinkkiä (Zn) ja lyijyä (Pb). Tämä muuttaa tilanteen edulliseksi korroosiolle jo höyrystimen lämpötiloissa, kuten Bankiewicz (2012: 2) toteaa väitöskirjassaan.

Bankiewicz kertoo myös jäteperäisten polttoaineiden poltosta, kun mukana on rikkiä, klooria ja raskasmetalleja. Monessa tutkimuksessa on havaittu sinkin ja lyijyn mukanaolo matalammassa lämpötiloissa muodostuneisiin suliiin, joissa ilmeisesti jäämien muut tekijät toimivat ikään kuin sulatteena. Siitä seurauksena metallin suojaava oksidikerros liukenee syntyneeseen sulaan ja tuloksena on vakava korrosio. Silloin sinkki ja lyijy todennäköisesti tiivistyvät putkien pintaan ensiksi sulfaatteina, ja sitten klorideina, ja selkeästi alle 400 °C:n lämpötiloissa.

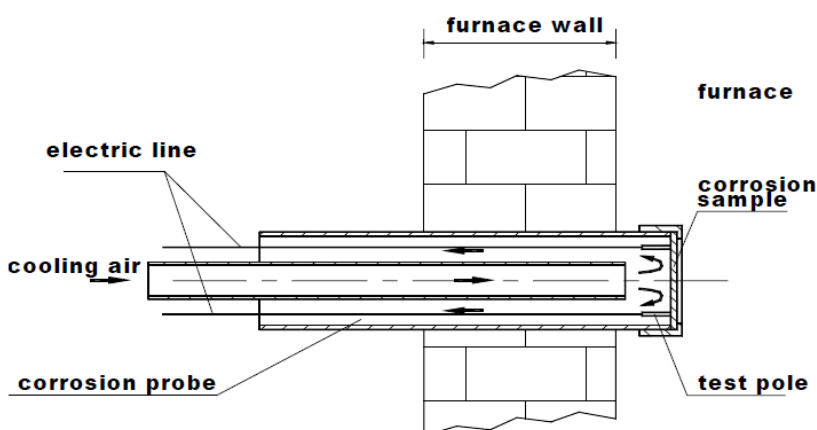
Näyttöä on siitä, että sinkki- ja lyijykloridit alentaisivat jäämien sulamislämpötiloja välille 200 °C - 300 °C. Ilmiötä edesauttavat jäte- ja kierrätyspolttoaineen poltossa jatkuvat polttoaineen laadun ja olosuhteiden muutokset. Näiden tekijöiden summana syntyy putkien pinnoille tarttuvia, osittain sulaneita jäämiä, jotka aiheuttavat aggressiivista korroosiota. Tutkimuksien mukaan sulan faasin kehittyminen putkien pinnoille jo 200 - 300 °C:ssa on merkittävä tekijä korroosionopeuteen. Sinkin ja lyijyn yksilöllisiä vaikutuksia korroosiossa on kuitenkin tutkittu melko vähän. Lisää tutkimusta kaivattaisiin sinkin ja lyijyn klorideista, sulfaateista ja oksideista, ja niiden vaikutuksista prosessissa. Siitä huolimatta, että niiden osuus on prosessissa kiistaton, niiden yksityiskohtaisia korroosiomekanismia ei kuitenkaan tunneta kokonaan. (Bankiewicz 2012: 14,17.)

## 11 Korroosion tutkimustavat

Tässä kappaleessa esitellään joitakin esimerkkejä korroosion tutkimuksessa ja korroosion valvonnassa käytetyistä mittauslaitteista kattiloiden tulipesän ympäristöissä. Korroosion tutkimukseen tähdätyillä ratkaisuilla on yleensä sama tavoite, antaa

arvokasta informaatiota korroosion kehittymisestä ja siihen johtavista mekanismeista. Korroosion valvonnassa käytetyt ratkaisut antavat viitettä esimerkiksi laitoksen käyttöarvoista ja mahdollistavat käyttöasetuksien hienosäädön putkistomateriaalin iän pidentämiseksi (Rowantechnologies 2014).

Erilaisia sondiratkaisuja löytyy paljon. Jokaisella kattilanvalmistajalla on omiin tarkoituksiin kehitettyjä sondeja ja niihin liittyviä menetelmiä, joilla tutkitaan korroosion lisäksi eri ilmiöitä palamisprosesseista, esimerkiksi kaasun virtausta ja tuhkan koostumusta. Korroosion tutkimukseen tarjoavat omia ratkaisujaan myös useat erilliset yritykset ja tutkimuslaitokset omine mittaussondeineen. Lukuun ottamatta kaupallisten mittaussondivalmittajien valikoimaa, ei kattilan korroosion tutkimuslaitteistoista ole paljoa tietoa julkisesti saatavilla. Kattilavalmistajat varjelevat omia tutkimusmenetelmiään.



Kuva 11.1 Esimerkki piirustus mittaussondin rakenteesta (Heng 2006).

Useimmissa tavatuissa sondiratkaisuissa putkimuotoinen sondin runko on asennettuna kattilan seinämässä valmiiksi sijaitsevaan luukkuun. Yleensä sondi on ilmajäähdytteinen ja sen kylmään päähän kiinnitetään liitännät jäähdytykselle ja mahdollisille lämpötilan mittauksille (kuva 11.2). Sondin mittauspää on työntyneenä tulipesän puolelle määrättyllä etäisyydellä (kuva 11.3). Kokoonpanoon useimmin kuuluu lämpötilan säätö, se todennäköisesti on toteutettu PID-säätimellä (kuva 11.4) joko yhdessä jäähdytysilma yksikön kanssa, tai erillisenä yksikkönä.



Kuva 11.2 Sondi rungon kiinnitys luukkuun (Rowantechnologies 2014).

Yleiset sondiratkaisut hyödyntävät kattilan miesluukkuja. Tässä hyötynä on se, että sondista voidaan valmistaa reilun kokoinen, ja asennus on verrattain helppoa. Kuitenkin luukkujen sijainti ei välttämättä ole aina se oikea, missä kohdassa mittausta olisi optimaalinen suorittaa.



Kuva 11.3 Sondin näytepää tulipesän puolella (Rowantechnologies 2014).



Kuva 11.4 Lämpötilan / jäähdytysilman säätöyksikkö (Rowantechnologies 2014).

Yleensä sondit ovat ilmajäähdytteisiä ja ilman virtausta säädetään PID-yksiköllä. Joissakin tapauksissa voidaan käyttää myös vesijäähdytystä, jos sondi on hyvin pitkä.



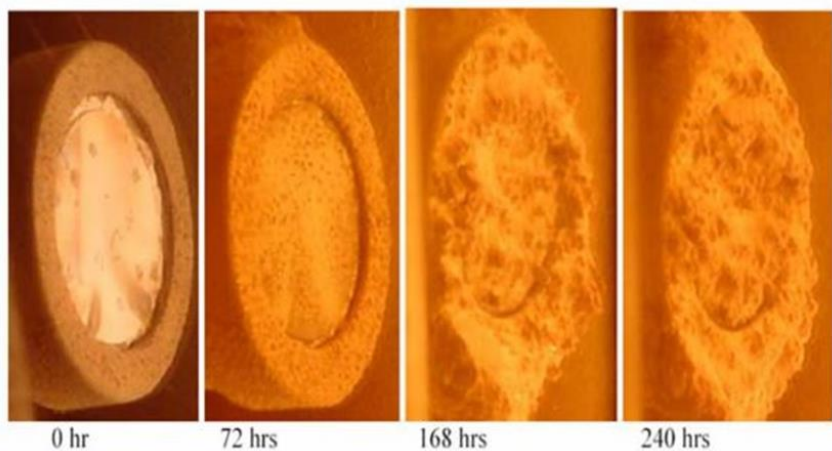
Kuva 11.5 Korroosiosondi testilaitoksessa (Heng 2006).

Sondin asennus suoraan seinämän läpi vaatii yleensä muutostöitä höyrytimen putkistoon, josta tulee merkittävä lisäkustannus.



Kuva 11.6 Sondin materiaalinäytteen kiinnitys runkoon (Heng 2006).

Sondin käyttökohde vaikuttaa suuresti sen rakenteeseen. Kuvissa esitellyt sondit ovat hiilikattilassa käytettyjä, ja samanlaista rakennetta ei voida käyttää esimerkiksi kiertoleijukattilassa hiekan kuluttavan vaikutuksen vuoksi.



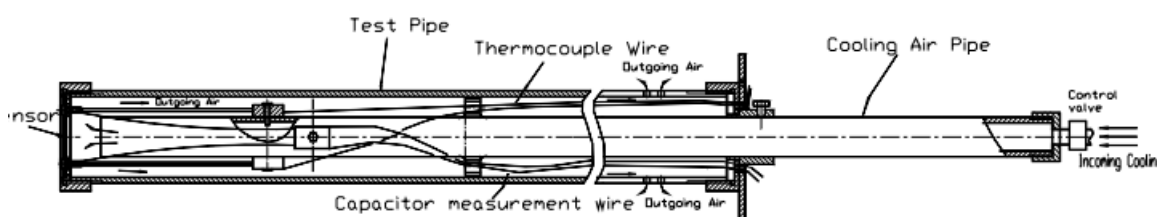
Kuva 11.7 Näytteen kuonaantuminen koeajan mukaan (Heng 2006).

Kuvassa 11.8 esitetyn sondiratkaisun näytteeseen on hitsattu kaksi rst elektroodia molemmille puolille. Sillä mitataan nelijohtoisella resistanssin mittauksella potentiaalia näytekappaleessa ja siitä voidaan laskea näytteen paksuuden muutos ja korroosionopeus. (Rowantechnologies 2014.)





Kuva 11.8 Korroosionäyttekappaleen reaaliaikainen paksuuden mittaus (Rowantechnologies 2014).



Kuva 11.9 Sondin leikkaus (Rowantechnologies 2014).

## 12 Korroosiosondi kiertoileijukattilaan

Tämän työn yhteydessä suunniteltu sondi oli kuitenkin eroava paljon edellisistä. Monesti sondien rungot on sijoitettu kattilassa oleviin miesluukkuihin, joita on kattilasta riippuen rajoitettu määrä, ja niiden sijaintiin ei voi vaikuttaa. Yleensä sondien halkaisija on myös melko suuri (>100 mm), mikä mahdollistaa helposti toteutettavan jäähdytyksen ja valmistamisen. Tässä tapauksessa kuitenkin sekä sijoittaminen että koko olivat haasteina. Avainasemassa oli sondin halkaisija, joka piti mitoittaa niin, että sondi voidaan asentaa mihin tahansa kohtaan höyrytimen membraaniseinää, läpi höyrystinputkien välissä olevasta evälevystä. Tämä mahdollistaa sondin vapaan asentamisen riippumatta kattilan omien luukkujen sijainnista.

Kyseinen sondi eroaa merkittävästi myös muista tutkituista siinä mielessä, että se sijoitetaan kiertoileijukattilaan (CFB), missä petimateriaali nousee palokaasujen mukana ja laskeutuu osin seinämien vierellä taas alaspäin. Siitä syystä sondi jää seinämän tasolle, jotta laskeutuva petimateriaali ei aiheuttaisi kulumaa ympäröiville putkille pyörteilemällä seinästä ulkonevan sondin jälkeen. Vastaavia sondiratkaisuja on

varmasti toteutettu ainakin joidenkin kattilavalmistajien puolesta, mutta niistä ei julkista materiaalia ole saatavilla.

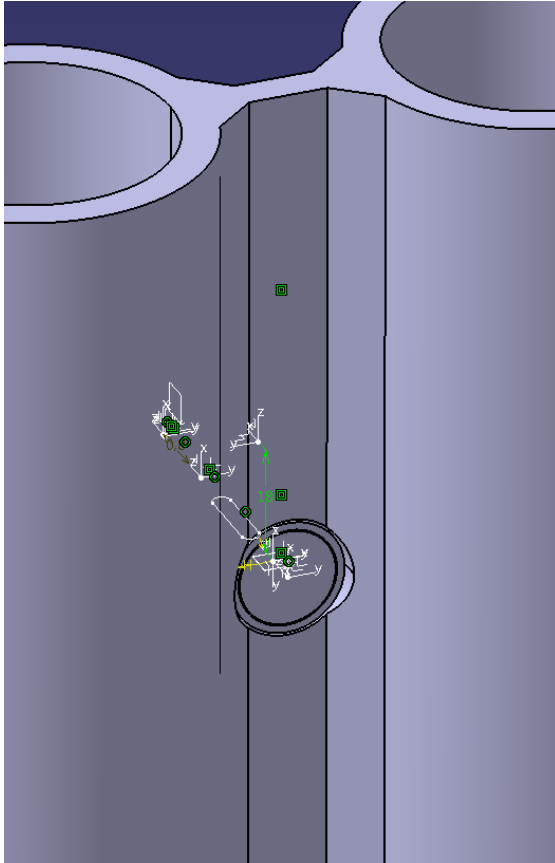
### 12.1 Sondin suunnitteluvaatimuksia

Suunnittelun lähtökohtina oli saada materiaalinäyte membraaniseinämän 25 mm leveästä evälevystä läpi tulipesän puolelle, seinän tasoon. Näyte tuli olla vaihdettavissa laitoksen normaalin toiminnan aikana, tutkimusaikojen ollessa jopa kuukauden pituisia. Näytteen, joka on noin 6 mm paksu, tuli olla jäädytetty ja sen lämpötila muutettavissa välillä 240 - 340 °C. Mukaan haluttiin myös mahdollisuus korottaa näytteen lämpötilaa 60 °C suuremmaksi kuin ympäröivän seinän lämpötila. Lämpötilaa näytteessä mitataan 1,5 mm:n paksuisella termoelementillä. Alkuperäisen vaatimuksen mukaan sondi tuli olla myös asennettavissa laitoksen normaalin käynnin aikana.

Osien, joista sondi koostuu, tuli olla ns. hyllytavaraa mahdollisimman pitkälle. Näin välttyttäisiin erikoisvalmisteisten osien tuomilta lisäkustannuksilta. Aikaisempien mittaussondien mittauslaitteistoista hyödynnetään lämpötilanmittaus- / jäädytysilmayksikköä. Muilta osin varsinaisia vaatimuksia sondille ei ollut.

### 12.2 Suunnittelussa huomioituja seikkoja

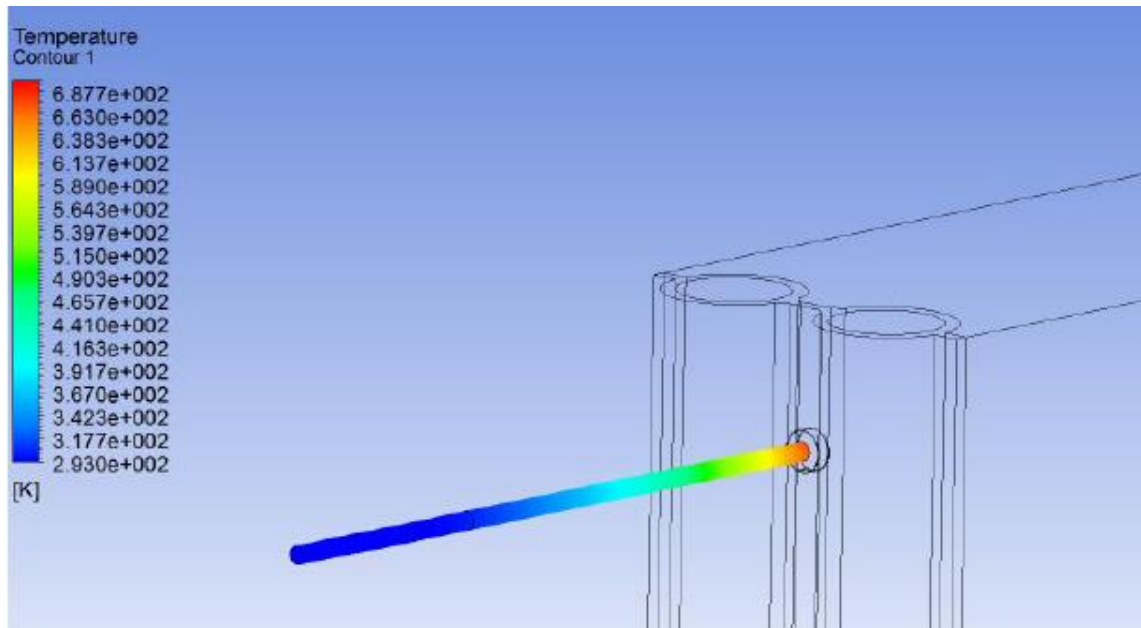
Vaikka varsinaisia vaatimuksia sondille ei niin paljoa ollut, rajoitti näytteen pieni koko kuitenkin paljon eri toteutusvaihtoehtoja. Näytteen pinta-alasta tarvittiin itse korroosion tutkimukseen vain pieni osa. Kuvassa 12.1 on esitetty materiaalinäyte tulipesän puolelta kuvattuna. Tutkittavat olosuhteet ovat höyryputkien välissä, samassa tasossa kuin putket yhdistävä evälevy.



Kuva 12.1 Näyte tulipesän puolelta 3D-ohjelmalla esitettynä.

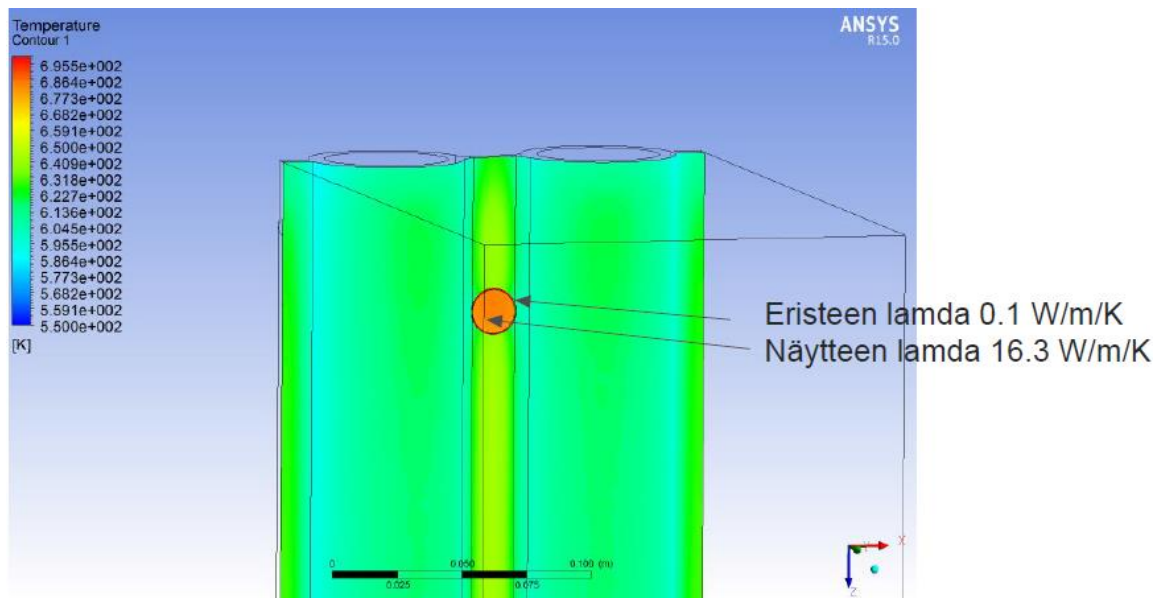
Sondin rungon materiaaliksi valittiin austeniittinen ruostumaton teräs, X5CrNiMo17-12-2 (EN 1.4401, AISI 316), jota sanotaan myös haponkestäväksi teräkseksi. Sen käyttöä puoltaa kestävyys ja korroosionkesto. Sondin rungon rakenteessa otettiin huomioon lämpölaajeneminen sen käyttölämpötilan maksimi vaihteluvälillä, noin 20 - 400 °C.

Valmiista sondista ei tehty lämpötilamallinnusta, sen kokonaisuuden liian monen muuttujan vuoksi. Näin lämpötilajakauma, kuinka paljon lämpöä johtuu näytteen kautta sondin runkoon, tulee selviämään lopullisesti vasta testausvaiheessa. Kuvassa 12.2 nähdään viitettä antava lämpötilamallinnus, joka tehtiin suunnittelun alkuvaiheessa Valmetin toimesta. Joissakin olosuhteissa näytekappaleen lämpötila ei mahdollisesti tulisi olemaan riittävän korkea, näin ollen sondiin liitettiin mahdollisuus lisälämmitykselle.



Kuva 12.2 Lämmönjohtumista sondin rungossa kuvaava yksinkertaistettu mallinnus (Valmet 2014).

Jotta lämpövirta ei muodostuisi liian suureksi näyttekappaleesta ympäröivään evälevyyn, päätettiin näytteen ympärille laittaa eriste. Sopivan eristeen ja sen kiinnityksen ratkaiseminen kuitenkin jää tämän työn puitteiden ulkopuolelle, sen vaatiman erityisosaamisen vuoksi. Kuvassa 12.3 on esitetty viitteellinen lämpötilajakauma jäädyttämättömässä näytteessä ja sitä ympäröivässä seinämässä.



Kuva 12.3 Näytteen ja seinämän viitteelliset lämpötilat (Valmet 2014).

Näytteen vaihdon yhteydessä täytyy termoelementti kiinnittää uuteen näytekappaleeseen. Näytteen mahdollinen kuonaantuminen testiaikana ei vaikeuta näytteen vaihtamista. Sondin rakenne tekee mahdolliseksi tuhkakerrostuman kovettumisesta johtuvan, lievästi jumiutuneen näytteen poistamisen.

Poiketen alkuperäistä suunnitelmasta sondin asennus joudutaan tekemään laitoksen huoltoseisokin aikana, ja se vaatii tarkkuutta ammattitaitoiselta asentajalta. Sondin kiinnitys tapahtuu hitsaamalla membraaniseinämän ulkopuolelle evälevyyyn, ja osittain höyryputkien päälle.

### 13 Yhteenveto

Jäteperäisten polttoaineiden polton on havaittu aiheuttavan korroosiota jo matalissa höyrytimen lämpötiloissa. Vahvasti korroosiota aiheuttavat kloridit ja alkalit. Kuitenkin tutkimusten perusteella raskasmetallit lyijy ja sinkki reagoivat tuhkakäämissä ja aiheuttavat ilmeisesti suurimman korrosiovaikutuksen alentamalla jäämien sulamislämpötilaa reilusti. Näin tavataan vakavaa korroosiota jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa. On erittäin tärkeää selvittää, kuinka korrosoivia tuhkakäämien ainesosat ja niiden yhdisteet ovat, jotta voidaan tehokkaasti estää korroosiota tai olla varautuneena vaurioihin, joita se saattaa aiheuttaa.

Työssä käytettyjen kirjallisuuslähteiden perusteella, jokseenkin vielä tuntemattomista reaktioista koostuva korrosioilmiö höyrytimessä, jäteperäisten polttoaineiden kohdalla vaatisi lisää tutkimusta osalleen, ainakin lyijyn ja sinkin osalta.

Tutkimukseen liittyy myös tämän kirjallisuusraportin ohella suunniteltu korrosion tutkimussondi. Kohtalaisen laajan kattiloiden mittaussondeihin perehtymisen jälkeen, huomataan, että kysymys on enempi valmistajien omista toteutuksista. Näin ollen niistä ei julkisesti ole tietoa paljon saatavilla sitä etsiville. Kattilat ovat niin yksikkökohtaisia, että ulkopuolisten valmistajien vastaavista malleista ei juuri ollut viitteeksi tässä tapauksessa. Korkean lämpötilan korrosion mittausvälineitä valmistavia yrityksiä löytyy jonkin verran, mutta niiden tarjoamat tuotteet ovat helpompiin ympäristöihin tarkoitettuja.

Korroosion tutkimussondin toteutuksessa huomioitiin sille annetut vaatimukset suurilta osin. Eroa alkuperäisiin suunnitelmiin tuli lähinnä muutaman erikoisvalmisteisen osan tarpeen kohdalla, ja myöhemmin mukaan tullut lisälämmityksen mahdollisuus. Lopputuloksena saattaa olla toimiva kokonaisuus, mutta kuten todettu jo aikaisemmin, toimivat tuotteet vaativat aina testauksen, ja tässä tapauksessa sen aika on vasta myöhemmässä ajankohdassa.

## Lähteet

Aromaa, J. 2005. Korroosionestotekniikan perusteet. Helsinki University of Technology, 2005. Helsinki.

Bankiewicz, D. 2012. Corrosion behaviour of boiler tube materials during combustion of fuels containing Zn and Pb. Väitöskirja. Åbo Akademi.

Cengel, Y & Ghajar, A. 2011. Heat and Mass Transfer, Fundamentals and applications. Mcgraw-Hill. NY.

Delta Test. 2014. Verkkodokumentti. <<http://www.deltatest.de>> Luettu 19.9.2014.

Heng, B. 2006. Novel Corrosion Sensor for Advanced Energy Systems. University of Alabama, Birmingham, Department of Mechanical Engineering. AL. Verkkodokumentti. <[http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UCR\\_HBCU/pdf/presentations/WedB/Ban.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/UCR_HBCU/pdf/presentations/WedB/Ban.pdf)> Luettu 20.9.2014.

Huhtinen, M. ; Kettunen, A. ; Nurminen, P. & Pakkanen, H. 1999. Höyrykattilatekniikka. Helsinki. Edita.

Huhtinen, M ; Korhonen, R & Pimiä, T. 2012. Voimalaitostekniikka. Helsinki. Edita.

Kawahara, Y. 2002. High Temperature Corrosion Mechanisms and Effect of Alloying Elements for Materials Used in Waste Incineration Environment. USA.

Koskinen, J. Syke. 2006. Ympäristökeskuksen raportti. Jätteen rinnakkaispolton rooli ja rajaehdot Suomen jätestrategiassa 15/2006.

Lai, G. 2007. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. ASM International. NY.

Lauren, T. 2005. Methods and Instruments for Characterizing Deposit Buildup on Heat Exchangers in Combustion Plants. Lisensiaattityö. Åbo Akademi.

Lee, S.; Themelis, N. & Castaldi, M. 2006. High-Temperature Corrosion in Waste-to-Energy Boilers. Journal of Thermal Spray Technology. Volume 16 (1) March 2007 - 7. Verkkodokumentti.  
<[http://www.researchgate.net/publication/237507525\\_Combating\\_Corrosion\\_in\\_WTE\\_Facilities\\_-\\_Theory\\_and\\_Experience](http://www.researchgate.net/publication/237507525_Combating_Corrosion_in_WTE_Facilities_-_Theory_and_Experience)> Luettu 18.7.2014.

Raiko, R.; Saastamoinen, J.; Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. 2002. Poltto ja palaminen. International Flame Research Foundation - Suomen kansallinen osasto.

Rowantechologies 2014. Verkkodokumentti.  
<[http://www.rowantechologies.co.uk/monitoring.html#tab\\_probe](http://www.rowantechologies.co.uk/monitoring.html#tab_probe)> Luettu 20.9.2014.

TTK. 2005. Tampereen teknillinen yliopisto Materiaaliopin laitos. Verkkodokumentti  
<[http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv\\_2\\_1\\_6.php](http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_2_1_6.php)> Luettu 10.9.2014.

Tunturi, P. ym. 1988. Korroosiokäsikirja. Suomen Korroosioyhdistys. Helsinki.



