

Anita Vuorenmaa

Korroosio kaukojäähdytysjärjestelmässä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kone- ja tuotantotekniikka

Insinöörityö

30.4.2015

Tekijä Otsikko	Anita Vuorenmaa Korroosio kaukojäähdytysjärjestelmässä
Sivumäärä Aika	54 sivua + 1 liite 30.4.2015
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kone- ja tuotantotekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Energia- ja ympäristötekniikka
Ohjaajat	Energia- ja materiaaliasiantuntija Helka Apajalahti Lehtori Juha Kotamies
<p>Tämän insinööriyön tavoitteena on kartoittaa kaukojäähdytysjärjestelmän sisäiseen korroosioon vaikuttavia tekijöitä sekä HDPE-putkien kautta tapahtuvan happidiffuusion merkittävyyttä verkon teräsjohtojen korroosion kannalta. Putkiston korroosionopeus riippuu monista toisiinsa vaikuttavista vesikemian tekijöistä, joista tärkeimpiä ovat happi ja pH. Happi nopeuttaa yleensä korroosiota selvästi, mutta pieni määrä happea sekä sopiva pH edistävät korroosiolta suojaavan oksidikerroksen muodostumista ja stabiiliutta. Kauko- lämpöverkossa hapensidontaan käytetään hydratsiinia, mutta sen reaktionopeus kauko- jäähdytysjärjestelmän matalissa lämpötiloissa on kuitenkin hyvin alhainen. Korvaavaa jäähdytysverkkoon sopivaa hapensitojaa ei suoraan ole tarjolla.</p> <p>Kaukojäähdytysverkon rakentamisessa harkitaan tulevaisuudessa käytettäväksi HDPE- putkia. Muovin läpi tapahtuu kuitenkin jonkin verran happidiffuusiota, mikä taas voi altistaa verkoston teräsosat korroosiolle. Happidiffuusion suuruus riippuu erityisesti putkimateriaa- lin tiheydestä, putken seinämän paksuudesta, altistuvan pinnan pinta-alasta, lämpötilasta sekä siitä, onko johdot kaivettu maaperään vai ovatko ne ilmatilassa. Kaukojäähdytyskäy- tössä hapen diffuusio HDPE-putkien läpi näyttäisi kuitenkin olevan hyvin pientä ja selvästi suuremman korroosioriskin aiheuttavat verkossa muutoin tapahtuvat happivuodot.</p> <p>Korroosiota voivat aiheuttaa myös mikrobit. Mikrobit voivat muuttaa metallin ja liuoksen rajapinnalla vallitsevia elektrokemiallisia olosuhteita mm. aineenvaihduntatuotteillaan sekä muuttamalla muiden yhdisteiden ja ionien konsentraatioita biofilmin alla. Mikrobiten vaiku- tus voi olla myös korroosiota inhihoiva. Hapettomissa oloissa merkittävimpiä mikrobiologi- gista korroosiota aiheuttavia mikrobeja ovat sulfaattia pelkistävät bakteerit.</p> <p>Tulevia kaukojäähdytysverkon korroosiotutkimuksia varten työssä perehdyttiin myös korroosion mittausmenetelmiin sekä tehtiin mittaus suunnitelma. Jatkossa toteutettavat mittaukset käsittävät painohäviömittauksia koekappaleilla, näytteenottoja suoraan putkis- tosta, mikrobipopulaatioiden määrittämiä, vesianalyysijä, SEM-kuvauksia sekä mahdoli- sesti elektrokemiallisia online-mittauksia.</p>	
Avainsanat	Korroosio, kaukojäähdytys, happidiffuusio, HDPE, mikrobiologi- nen korroosio, MIC

Author Title	Anita Vuorenmaa Corrosion in District Cooling System
Number of Pages Date	54 pages + 1 appendix 30 April 2015
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Mechanical and Production Engineering
Specialisation option	Energy and Environmental Engineering
Instructors	Helka Apajalahti, Energy and Material Specialist Juha Kotamies, Lecturer
<p>The aim of this Bachelor's thesis is to explore factors affecting corrosion inside the district cooling network and also to analyze the significance of oxygen diffusion through HDPE pipes in respect of corrosion. The corrosion rate depends on many related factors in water chemistry, the most critical factors being oxygen and pH. Oxygen usually highly accelerates corrosion but a small amount of oxygen and a favourable pH-value enhance the formation and stability of a protective oxide layer. Hydrazine is used in district warming systems as an oxygen scavenger but the reaction rate of hydrazine is very slow in cooling network temperatures. There is still a lack of a simple and practical oxygen scavenger for district cooling networks.</p> <p>In future, HDPE plastic pipes may be used in district cooling systems. The problem is that plastic allows some oxygen diffusion which may endanger the steel-made parts for corrosion. Oxygen diffusion is dependent on the material density, the wall thickness, the size of the exposed area, temperature, and whether pipes are buried in soil or placed in e.g. tunnels. However, studies imply that in district cooling systems oxygen diffusion through HDPE pipes is minor and a much bigger corrosion risk originates from accidental oxygen leaks in the network.</p> <p>Corrosion can be influenced also by microbes. Microbes can change the electrochemical conditions at the metal-solution interface e.g. with their metabolites and by causing changes in the concentrations of other chemical species under the biofilm. Microbes can also have an inhibitory effect on corrosion. The most important microbes causing microbologically influenced corrosion under anaerobic conditions are sulfate reducing bacteria.</p> <p>Corrosion monitoring methods were also studied and a measurement plan was produced. Forthcoming corrosion investigations will include measurements with exposed weight loss coupons, direct samplings from the network system, evaluation of microbial populations, water analyses, SEM and possibly electrochemical online measurements.</p>	
Keywords	Corrosion, district cooling, oxygen diffusion, HDPE, microbologically influenced corrosion, MIC

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Kaukojäähdytys	2
2.1	Kaukojäähdytyksen tuotanto	2
2.2	Kaukojäähdytysveden laatuvaatimukset	4
3	Korroosio ilmiönä	5
3.1	Korroosion sähkökemiallinen tausta	5
3.2	Oksidikerroksen muodostuminen ja passivoituminen	8
3.3	Korroosion eri muotoja	11
3.3.1	Yleinen korroosio	11
3.3.2	Pistekorroosio	12
3.3.3	Rako- ja piilokorroosio	12
3.3.4	Galvaaninen korroosio	13
3.3.5	Eroosio- ja kavitaatiokorroosio	14
3.3.6	Jännityskorroosio ja korroosioväsyminen	15
3.3.7	Vetyhaurastuminen	15
3.3.8	Mikrobiologinen korroosio	15
4	Korroosioon vaikuttavat tekijät putkistossa	16
4.1	Happi	16
4.2	pH	17
4.3	Hiilidioksidi	20
4.4	Kovuus	21
4.5	Liuenneet suolat ja sähkönjohtavuus	22
4.6	Alkaliteetti	23
4.7	Lämpötila	23
4.8	Virtausnopeus	26
4.9	Muita vaikuttavia tekijöitä	26
5	Hapensidonta	27
5.1	Hydratsiini	27
5.2	Muita hapensitojia	28

6	Happidiffuusio HDPE-putkissa	29
6.1	HDPE putkimateriaalina	29
6.2	Happidiffuusio	30
6.3	Laskennallinen happidiffuusio	32
7	Mikrobit ja korroosio	34
7.1	Mikrobien kasvu virtausputkissa	34
7.2	Aerobinen ja anaerobinen MIC	35
7.3	Korroosion mikrobiologinen inhibiatio	37
7.4	Biokorroosion tutkiminen ja torjuminen	37
7.5	Mikrobien konsentraatiot kaukojäähdytysjärjestelmässä	39
7.6	HDPE-putket ja mikrobit	40
8	Korroosiomittaukset	40
8.1	Korroosion monitoroinnin menetelmiä	40
8.2	Mittaussuunnitelma	42
8.2.1	Magnetiittisakkakohteiden tunnistus	43
8.2.2	Painohäviömittaukset	43
8.2.3	Näytteet suoraan putkistosta	45
8.2.4	Vesianalyysit	45
8.2.5	Online-korroosiomittaus	46
9	Johtopäätökset	46
	Lähteet	49
	Liitteet	
	Liite 1.	

Lyhenteet

HDPE	High-density polyethylene. Korkeatiheyspolyeteeni.
MIC	Microbiologically influenced corrosion. Mikrobiologinen korroosio.
PE	Polyethene. Polyeteeni.
SEM	Scanning electron microscopy. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.
SRB	Sulfate reducing bacteria. Sulfaattia pelkistävät bakteerit.

1 Johdanto

Korroosio on merkittävä metallirakenteiden käyttöikään vaikuttava ilmiö. Virtausputkijärjestelmissä korroosio voi ohentaa teräsputkia ja aiheuttaa vuotoja ja putkirikkoja. Tämä insinöörityö on osa Helenille (ent. Helsingin Energia) tehtävää projektia, jossa tavoitteena on selvittää, kuinka suuri ongelma korroosio on kaukojäähdytysverkostossa ja onko havaittu korroosionopeus hyväksyttävä. Työssä keskitytään vain kaukojäähdytysverkoston sisäiseen korroosioon, jolloin ulkoinen korroosio on rajattu käsittelyn ulkopuolelle. Sisäiseen korroosioon vaikuttavat olennaisesti verkossa kiertävän veden koostumus sekä vallitsevat olosuhteet. Työn yhtenä keskeisenä aiheena onkin kaukojäähdytysverkon kiertoveden vesikemia, jonka optimointiin pyritään projektin avulla saamaan lisää tietoa.

Tässä työssä käsitellään myös muoviputkien käytön vaikutuksia korroosioon. HDPE-materiaalista valmistetut putket ovat kiinnostava vaihtoehto perinteisille teräsputkille monien hyvien ominaisuuksiensa takia, ja niitä onkin Euroopassa kaukojäähdytyskäytössä jo muutamissa kaupungeissa, kuten Göteborgissa, Kööpenhaminassa ja Pariisissa. Myös Helen harkitsee HDPE-putkien käyttöönottoa. Muoviputkien käyttöön epäillään kuitenkin liittyvän eräs potentiaalinen ongelma: happidiffuusio. Iso kysymys tällä hetkellä onkin, missä määrin HDPE:n läpi tapahtuu happidiffuusiota todellisessa käytössä ja millaisen korroosioriskin muoviputket aiheuttavat verkoston teräsputkille.

Korroosio on kemiallisten ja sähkökemiallisten reaktioiden aiheuttama ilmiö, jota esiintyy monissa eri muodoissa. Mikrobiologinen korroosio on vielä suhteellisen heikosti tunnettu korroosion muoto, mutta sen vaikutus syöpymisen kannalta voi olla merkittävä. Siksi tähän ilmiöön sekä mikrobien esiintymiseen ja niiden aiheuttaman korroosion mahdollisuuden haluttiin tässä projektissa perehtyä hieman lähemmin.

Työssä haetaan siis vastauksia mm. seuraaviin kysymyksiin:

- Mitkä tekijät lisäävät korroosion riskiä ja mitkä paikat verkostossa ovat altteimpia korroosiolle?
- Millainen jäähdytysjärjestelmän kiertoveden koostumus olisi paras korroosion estämisen kannalta?

- Tarvitaanko hapensidontaa? Kiertovedessä on hapensitojana hydratsiinia, mutta mikä on sen reaktionopeus kaukojäähdytysverkon lämpötiloissa? Olisiko hydratsiinille muita vaihtoehtoja?
- Kuinka paljon HDPE-putkien läpi tapahtuu happidiffuusiota kiertoveteen?
- Minkälainen rooli mikrobeilla on korroosiossa? Kasvaako verkostossa mikrobeja ja millaisen riskin nämä aiheuttavat?

Työn yhtenä tavoitteena oli lisäksi laatia mittaussuunnitelma, jonka mukaisesti kaukojäähdytysverkon korroosiotutkimukset voidaan toteuttaa. Mittaussuunnitelman teko vaatii perehtymistä erilaisiin menetelmiin, soveltuvien menetelmien ja mittauspaikkojen ja -ajankohtien valitsemista sekä näytteenottojen ja -käsittelyjen organisointia. Itse mittaukset ja analyysit on tarkoitus aloittaa kevään 2015 aikana.

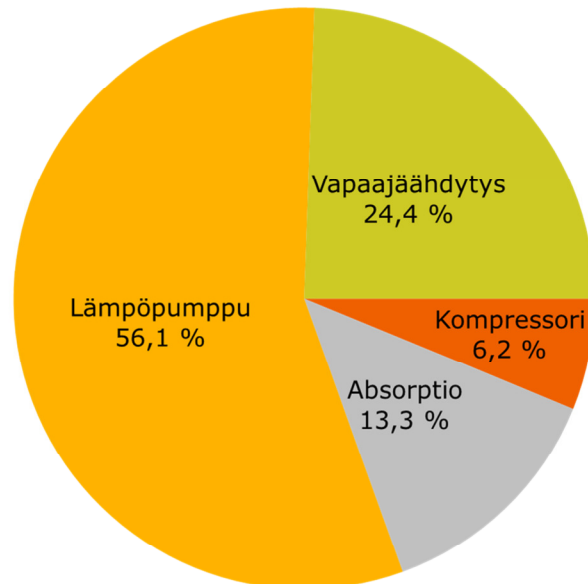
2 Kaukojäähdytys

2.1 Kaukojäähdytyksen tuotanto

Kaukojäähdytyksellä tarkoitetaan keskitetysti hoidettua jäähdytysenergian tuotantoa ja jakelua. Kaukojäähdytystä käytetään asuinkiinteistöjen, liiketilojen sekä koneiden, laitteiden ja prosessien jäähdyttämiseen. Periaatteena on, että asiakkaalta siirretään ylimääräinen lämpö kaukojäähdytysveteen, joka palautuu jäähdytyslaitokselle uudelleen jäähdytettäväksi. Rakennuskohtaiseen jäähdytykseen verrattuna kaukojäähdytyksen avulla voidaan parantaa energiatehokkuutta ja prosessien hyötysuhteita sekä vähentää kasvihuonekaasu- ja muita päästöjä (Energiateollisuus 2006: 529).

Helsinki on Euroopan kolmanneksi suurin kaukojäähdytyksen käyttäjä Pariisin ja Tukholman jälkeen (Kotilainen 2015: 18). Helenin ensimmäinen kaukojäähdytyskeskus on toiminut vuodesta 1998 alkaen. Suomessa energiayritykset tarjoavat kaukojäähdytystä myös Turussa (vuodesta 2000 alkaen), Lahdessa (2000), Heinolassa Vierumäellä (2002), Lempäälässä (2008), Espoossa (2012), Tampereella (2012) sekä Porissa (2012). Vuonna 2014 kaukojäähdytysenergian kokonaistuotanto Suomessa oli 191 GWh. (Energiateollisuus 2015)

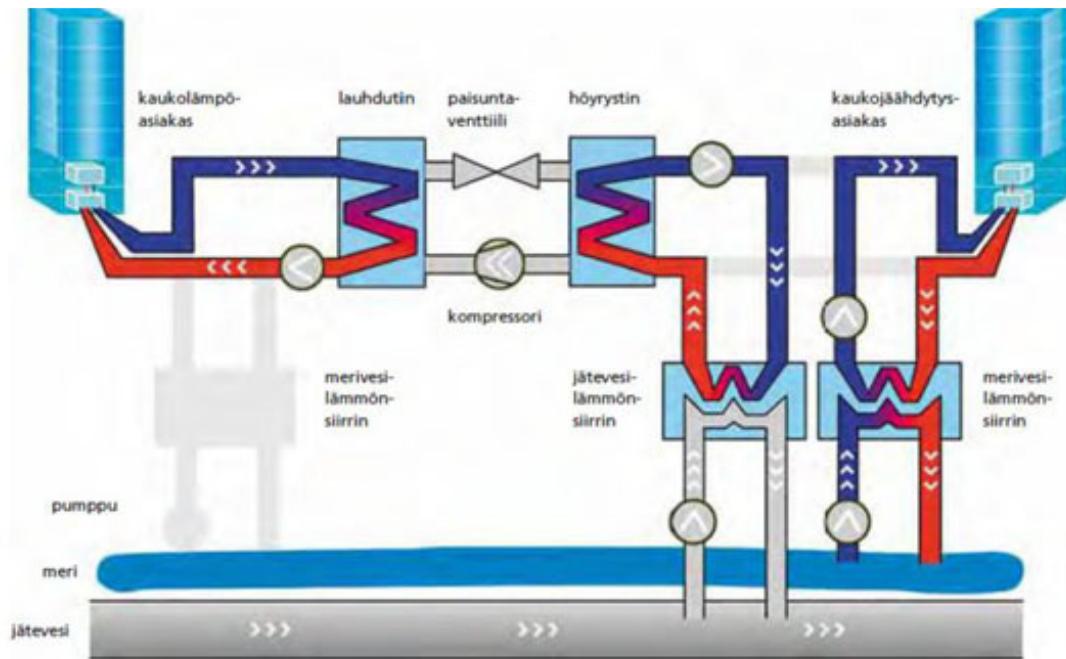
Keskitetyssä jäähdytysjärjestelmässä jäähdytysenergia tuotetaan absorptio- tai kompressorikoneilla, lämpöpumpulla tai vapaalla jäähdytyksellä ilmasta tai vedestä (Energiateollisuus 2015). Eri tuotantomuotojen jakauma vuonna 2014 on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Kaukojäähdytysenergian tuotanto Suomessa 2014 (Energiateollisuus 2015).

Helsingin Sörnäisissä sijaitseva Katri Valan lämpöpumppulaitos on maailman suurin kaukolämpöä ja -jäähdytystä samassa prosessissa tuottava laitos. Hukkalämpö otetaan talteen kaukojäähdytyksellä ja lämpöpumpun avulla lämpöenergiaa siirretään kaukojäähdytysverkon paluuedestä kaukolämmitysveteen. Talvisin hyödynnetään merivettä, josta jäähdytysenergia saadaan suoraan lämmönsiirtimien avulla (kuva 2). Jäähdytysenergiavarastoina toimii kaksi suurta maanalaista vesiallasta. (Kotilainen 2015)

Helenillä kaukojäähdytysjohtojen kokonaispituus oli vuoden 2014 loppuun mennessä 63 km (Energiateollisuus 2015), ja verkostoa laajennetaan jatkuvasti. Putkimateriaalina on yleisesti hiiliteräs. Helenin verkossa jäähdytykseen käytettävä vesi on lämpötilaltaan menopuolella 8 °C ja paluupuolella 16 °C. Virtausnopeus putkissa on noin 1–2 m/s (Energiateollisuus 2006: 541).



Kuva 2. Katri Valan lämpö- ja jäähdytyslaitoksen toiminta talvella, jolloin kaukojäähdytystä tuotetaan meriveden avulla (Teknologiateollisuus 2015).

2.2 Kaukojäähdytysveden laatuvaatimukset

Varsinaisia kaukojäähdytysveden ohjearvosuosituksia ei vielä ole. Kaukojäähdytysverkossa kiertävä vesi otetaan kaukolämpöverkosta, joten se on laadultaan periaatteessa samanlaista kuin lämpöverkossa, joskin olosuhteet kaukojäähdytysverkossa poikkeavat selvästi lämpöverkon olosuhteista. Kaukolämpöverkkoon käytettävä vesi käsitellään sille asetettujen suositusten mukaiseksi: veden pH säädetään emäksiseksi, kovuus ja kerrostumia aiheuttavat yhdisteet poistetaan, kloridi- ja vetykarbonaattipitoisuutta alennetaan, happi poistetaan termisesti ja jäännöshappi sidotaan kemiallisesti, tyypillisesti lisäämällä veteen hydratsiinia. Kiertovesijärjestelmän paluulinja on lisäksi varustettu sivuvirtapuhdistuksella. (Energiateollisuus 2007: 9) Helenin käyttämät kiertoveden laatusuositukset on esitetty taulukossa 1 ja ne perustuvat Energiateollisuuden antamaan suositukseen KK3/2007.

Taulukko 1. Ohjearvosuositukset kaukolämpövedelle.

Ominaisuus	Yksikkö	Kaukolämmön kiertovesi
pH ₂₅		9–10
Kokonaiskovuus	mmol/kg °dH	< 0,018 < 0,1
Sähkönjohtavuus, γ_{25}	$\mu\text{S/cm}$	< 150
Happi	$\mu\text{g/kg}$	< 20
Hydratsiini	$\mu\text{g/kg}$	≤ 200
Ammoniakki	mg/kg	< 5
Kokonaisrauta	$\mu\text{g/kg}$	< 100
Kokonaiskupari	$\mu\text{g/kg}$	< 20
Öljypitoisuus	mg/kg	< 1
Kiintoainepitoisuus (0,45 μm kalvolle suodatettuna)	mg/kg	< 0,5

3 Korroosio ilmiönä

3.1 Korroosion sähkökemiallinen tausta

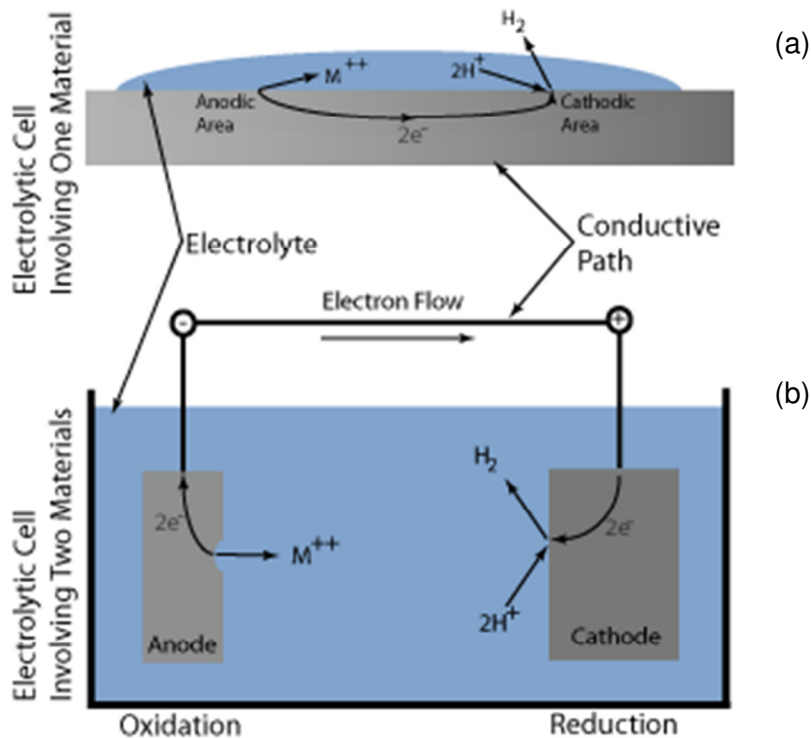
Korroosio on metallin syöpymistä kemiallisten tai sähkökemiallisten reaktioiden tai fyysisen kulumisen myötä. Korroosion taustalla on puhtaaseen muotoon jalostetun metallin pyrkimys palautua alemman tason energiatilaansa eli yhdistemuotoon. Korroosio edellyttää seuraavien tekijöiden olemassaoloa (Rao 2012):

1. Olemassa on sekä hapettava pinta (anodi) että pelkistyvä pinta (katodi).
2. Anodin ja katodin välillä on elektropotentiaalinen ero.
3. Anodin ja katodin välillä on elektronien kulun mahdollistava yhteys metallin välityksellä.
4. Anodi ja katodi ovat samassa elektrolyytissä eli sähköä johtavassa liuoksessa.

Syöpyessään metalli hapettuu eli luovuttaa elektroneja (reaktioyhtälö 1). Vapautuneet elektronit kuluvat pelkistysreaktioissa, mikä yleensä tapahtuu hapen tai happea sisältävän veden kanssa (reaktioyhtälö 2) tai vetyionien kanssa (reaktioyhtälö 3). Elektronien lisäksi reaktioissa syntyy ioneja (kuten Fe^{2+} ja OH^-). (DeBerry ym. 1982)



Anodi- ja katodipinta voivat sijaita samalla metallipinnalla sen eri kohdissa. Kun pinnoilla on nestettä eli elektrolyyttiä, johon ionit voivat liueta, ionit pääsevät kulkeutumaan pois metallipinnoilta. Syntyy suljettu virtapiiri, jossa anodi ja katodi ovat sähköä johtavassa yhteydessä toisiinsa sekä metallin että nesteen välityksellä. (Laitinen 2012) Liuosfaasissa varauksia kuljettavat ionit ja kiinteässä faasissa puolestaan elektronit ja aukot. Korroosioparien muodostuminen samalle pinnalle on mahdollista, koska metallit ovat epähomogeenisia materiaaleja ja jalousaste-eroja voi syntyä johtuen esimerkiksi raerajoista tai pinnan naarmuista tai kohoumista. Myös alueiden ympäristöt ovat epähomogeenisia esimerkiksi hapettimen pitoisuuden suhteen. (Aromaa 2009: 51–52) Kuva 3 esittää korroosion periaatteen, kun anodi- ja katodipinnat sijaitsevat joko samalla tai eri materiaalilla.

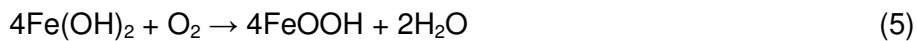


Kuva 3. Metallin anodinen liukeneminen, kun anodi- ja katodipinnat sijaitsevat (a) samalla metallipinnalla tai (b) eri materiaaleilla (NDT Resource Center 2015).

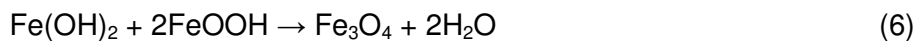
Hapettavissa olosuhteissa korrosio saa käytännössä alkunsa siten, että jokin liuoksessa oleva hapettava aine käynnistää katodisen reaktion, johon tarvittavat elektronit tulevat anodireaktiosta. Hapettimena on tyypillisesti vetyioni, liuennut kaasu (O_2 , Cl_2), hapettava yhdiste (ClO_2) tai metalli-ioni. (Aromaa 2009: 21) Hapetusreaktio on yleensä nopea ja korroosion etenemisnopeutta rajoittaakin tyypillisesti pelkistysreaktion nopeus, joka riippuu mm. reagenssien konsentraatioista ja elektrokemiallisten tapahtumien kinetiikasta. Hapetus- ja pelkistysreaktioiden välinen elektrokemiallinen potentiaaliero ohjaa vapaaenergian muutoksen kautta reaktioita korroosiota edistävään suuntaan. Vetyionin tai veden pelkistymisreaktio on korroosioreaktioita ajavana voimana melko heikko ja sen voima heikkenee pH:n noustessa. Hapen pelkistyminen sen sijaan on energeettisesti voimakkaasti ohjaava reaktio, jolloin pelkistysreaktio on varsin nopea. Tällöin reaktionopeutta rajoittavaksi tekijäksi muodostuu usein hapen kulkeutuminen metallin pinnalle. (DeBerry ym. 1982)

3.2 Oksidikerroksen muodostuminen ja passivoituminen

Korroosiossa tapahtuu usein myös kemiallisia reaktioita. Hiiliteräksen pinnalla rauta- ja hydroksidi-ionit reagoivat tuottaen ferrohydroksidia eli ns. valkoista ruostetta (reaktioyhtälö 4), joka hapen kanssa reagoidessaan tuottaa ferrihydroksidia eli ruskeaa ruostetta (Kapanen 1995: 30–31) (reaktioyhtälö 5):



Jos happea on tarjolla niukasti, voivat ferro- ja ferrihydroksidi reagoida keskenään, jolloin syntyy magnetiittia eli mustaa ruostetta (Kapanen 1995: 31):



Jos vedessä on happea, ferrohydroksidista muodostuu magnetiittia seuraavasti (SKY 1988: 288):



Ns. Schikorr-reaktiossa ferrohydroksidi muodostaa magnetiittia tuottaen samalla vetyä (SKY 1988: 291):



Kokonaisreaktiona magnetiitin muodostuminen vedessä, jossa ei ole vapaata happea, voidaan kirjoittaa muotoon:



Tämä teräksen pinnalle muodostuva kiinteä magnetiittikerros voi eristää metallipinnan elektrolyytistä ja suojata korroosion etenemiseltä. Suojaavan reaktiotuotekerroksen muodostumista kutsutaan passivoitumiseksi. Useiden korroosionkestävien metallien, kuten alumiinin ja ruostumattomien terästen, kestävyys perustuu juuri tähän ilmiöön, mutta tiivis oksidikerros suojaa myös hiiliterästä. Tosin virtausputkia ajatellen on muis-

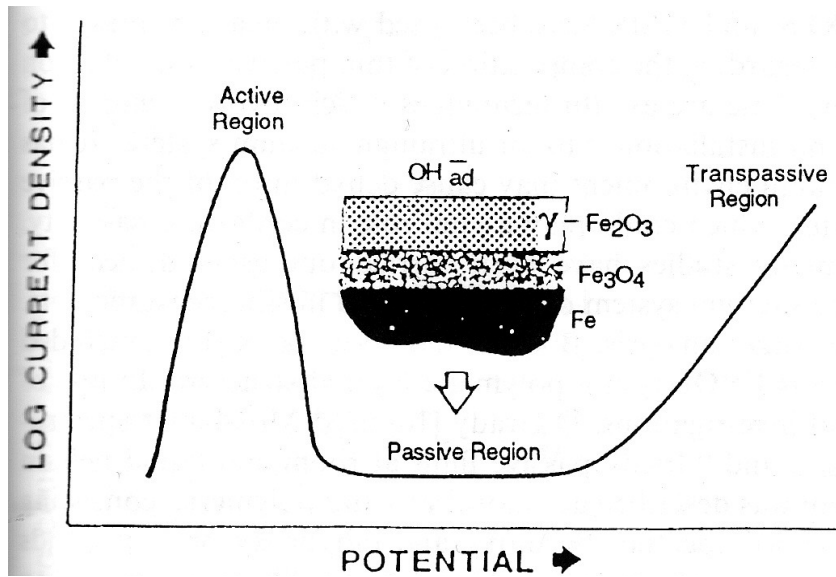
tettava, että vedessä korroosiotuotteet eivät välttämättä hapetu niin pitkälle kuin ilmassa ja passiivikerros voi jäädä huokoiseksi ja heikosti suojaavaksi (Aromaa 2009: 26). Huokoinen oksidikerros voi paitsi suojata huonosti, myös pitää sisällään ympäröivistä olosuhteista poikkeavia mikroympäristöjä, mikä voi lisätä alttiutta korroosiolle.

Hiiliteräksellä suojaava magnetiittikerros on stabiili olosuhteista riippuen pH:n ollessa välillä 7–12. Emäksisissä oloissa muodostuva oksidikerros on yleensä tiiviimpää ja tiukemmin kiinnittyvää kuin happamissa oloissa syntyvä magnetiitti. (Nordic Innovation Centre 2004: 58) Magnetiitti on hieman magneettista ja kiinnittyy tiiviisti metalliin (Rao 2012). Potentiaalın kasvaessa (esim. hapen lisääntyessä) magnetiitti voi hapettua vähemmän suojaavaksi hematiitiksi Fe_2O_3 (Kapanen 1995: 31; Nordic Innovation Centre 2004: 58):



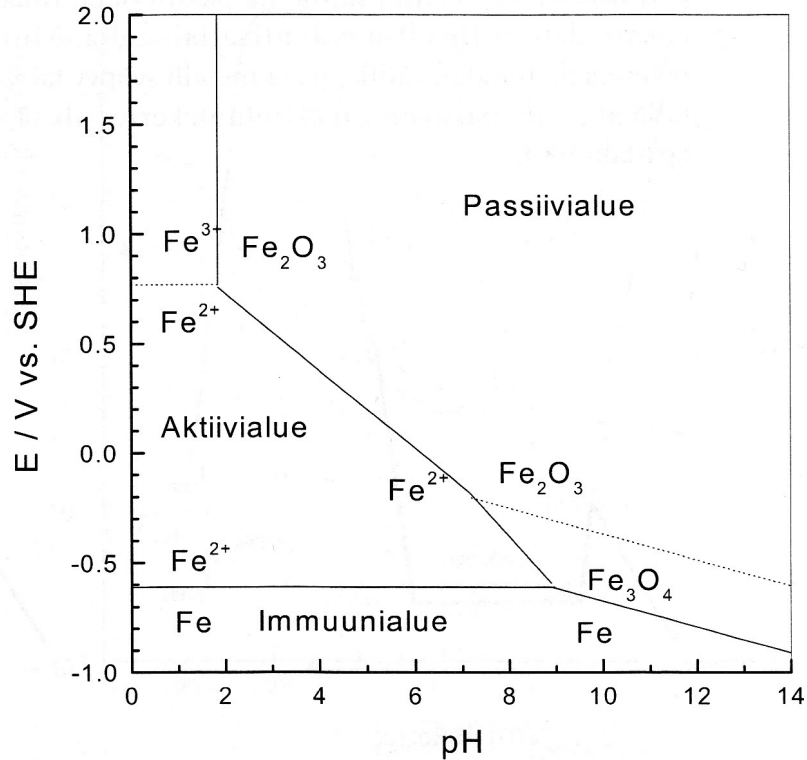
Hematiitti on huokoista ja happea läpäisevää, jolloin happea pääsee metallin pinnalle. Lisäksi kerroksen kiinnittyminen metalliin on heikkoa. (Rao 2012) Passiivikerroksessa hematiittia voi esiintyä kerroksena magnetiitin päällä, joskaan raja kerrosten välillä ei välttämättä ole selkeä (MacDougall & Graham 2002: 191–193).

Kuvassa 4 on esitetty raudan passivoituminen potentiaalın kasvaessa. Aluksi virta ja korroosionopeus kasvavat, kunnes metallin pintaan muodostuu oksidikerros, ja virta pienenee. Passiivialueella rauta ei liukene eikä korroosio etene. Hapen lisääntyessä, oksidikalvon läpäisevyyden kasvaessa tai kerroksen hajotessa virta kasvaa jälleen ja metallin syöpyminen etenee. (MacDougall & Graham 2002: 191)



Kuva 4. Raudan passivaatiokäyrä (pH 8,4, natriumboraatti-boorihappo-puskuriliuos) (MacDougall & Graham 2002: 191).

Materiaalin teoreettiset aktiivi-, passiivi- ja immuunialueet voidaan nähdä Pourbaix-diagrammista (kuva 5). Aktiivialueella metalli on tasapainopotentiaalinsa yläpuolella ja liukenee metalli-ioneiksi, kun taas immuunialueella metalli on tasapainopotentiaalinsa alapuolella eikä liukene. Passiivialueella metalli on tasapainopotentiaalinsa yläpuolella ja muodostaa yhdisteitä, jotka voivat suojata materiaalia korroosiolta. Tällä alueella passivoituminen on termodynaamisesti mahdollista, mutta todellisuudessa tilanne voi olla toinen. (Aromaa 2009: 55–56) Pourbaix-diagrammi antaa vain yleiskuvan metallin käyttäytymisestä eri olosuhteissa eikä sen perusteella voi suoraan arvioida korroosion etenemisnopeutta tai passivoitumisen astetta (MacDougall & Graham 2002: 190). Käytännössä systeemit sisältävät monia korroosioikäyttämiseen vaikuttavia tekijöitä, kuten erilaisia ioneja. Yleissääntönä voidaan sanoa, että liukenemattomia yhdisteitä, kuten esimerkiksi fosfaatteja ja sulfaatteja, muodostavat anionit laajentavat passivaatioaluetta, kun taas liukoisia yhdisteitä muodostavat anionit laajentavat korroosioaluetta. (SKY 1988: 59)



Kuva 5. Raudan yksinkertaistettu Pourbaix-diagrammi vesiliuoksessa (Aromaa 2009: 56).

3.3 Korroosion eri muotoja

Korroosiota voi tapahtua monien erilaisten tapahtumien ja mekanismien kautta. Korroosiotyyppien jakoperusteita on useita. Seuraavassa on esitelty muutamia korroosio-muotoja, joita hiiliteräkselläkin voi esiintyä.

3.3.1 Yleinen korroosio

Yleiseksi korroosioksi kutsutaan korroosiota, jossa sekä hapettuminen että pelkistyminen tapahtuvat samalla pinnalla anodi- ja katodialueiden vaihtaessa jatkuvasti paikkaa. Anodisten alueiden syöpyminen johtaa korroosiotuotteiden kertymiseen, jolloin alueiden suhteelliset jalousasteet muuttuvat ja alkuperäiset katodialueet vaihtuvat puolestaan anodeiksi ja syöpyvät. Seurauksena pinta syöpyy tasaisesti. Yleistä korroosiota voi tavallisimmin havaita ilmasto-olosuhteille alttiilla pinnoilla sekä happamissa liuoksissa, joissa metallin pinnan oksidikerros on epästabiili ja liuoksen vetyionipitoisuus on suuri. (DeBerry ym. 1982; Aromaa 2009: 63–64)

3.3.2 Pistekorroosio

Vedessä korroosio on yleensä paikallista (Aromaa 2009: 26). Kaukolämpöverkkojenkin korroosiosta on todettu, että yleinen korroosio on hidasta ja merkittävämpiä ovatkin korroosion paikalliset muodot (Nordic Innovation Centre 2004: 5). Paikallisesti voi esiintyä esimerkiksi pistekorroosiota, joka aiheuttaa metallin pintaan kuoppamaisia syvänteitä. Pistesyöpymiselle altistavat esimerkiksi pinnalla olevat urat, suojakerrostuman murtumat sekä liuoksessa olevat kloori-, bromi-, hypokloriitti- tai tiosulfaattianionit. Pinnassa oleva naarmu tai kuoppa toimii paikallisena anodina ja sitä ympäröivä pinta katodina. Syöpymäkohdassa syntyneet positiivisesti varautuneet metalli-ionit saavat aikaan positiivisen sähkökentän, joka vetää puoleensa lisää negatiivisesti varautuneita ioneja, kuten kloridi-ioneja. Kuoppaan kerääntyvät ionit aiheuttavat kuopassa olevan nesteen pH-arvon alenemisen, mikä nopeuttaa korroosiota entisestään. (SKY 1988: 103, 182) Pistekorroosio etenee usein painovoiman suuntaan eli putkistossa sitä tavaataan tavallisesti nimenomaan putken alapuolisissa osissa (Kapanen 1995: 18). Tyypillisimmillään pistekorroosio saa alkunsa kloridi-ionien vaikutuksesta runsashappisissa oloissa ja nestevirtauksen ollessa hidasta (SKY 1988: 182, 258; Kapanen 1995: 19).

3.3.3 Rako- ja piilokorroosio

Myös rakokorroosio aiheuttaa paikallista syöpymistä. Rakokorroosiota voi esiintyä pienissä raoissa, joihin neste pääsee tunkeutumaan mutta joissa se ei pääse vaihtumaan yhtä hyvin kuin ympäristössä. Tällaiselle alttiita paikkoja ovat esimerkiksi erilaiset liitoskohdat. Myös metallin pinnalle kertyneet partikkelit kuten hiekka tai korroosiotuotesaostumat voivat luoda metallin pinnalle rakokorroosiolle suosiolliset olosuhteet. Tällaisesta kerrostuman alle kehittyvästä korroosiosta käytetään toisinaan nimitystä piilokorroosio. Tyypillisesti raon ja muun metallipinnan välille muodostuu happipitoisuuseroja, jolloin vähähappinen rakoalue muodostuu anodiksi. Lisäksi raossa olevan liuoksen pH laskee hydrolyysireaktion seurauksena, mikä heikentää passiivikerroksen stabiiliutta ja kiihdyttää korroosiota. Reaktio raossa on autokatalyyttinen. (SKY 1988: 107–108; Kapanen 1995: 16–17) Rakokorroosiota esiintyy erityisesti selkeästi passivoituvilla metalleilla, kuten ruostumattomalla teräksellä ja alumiinilla, mutta sitä tavataan myös hiiliteräksellä emäksisissä oloissa. Happamassa ympäristössä hiiliterästä suojaavaa oksidikerrosta ei muodostu, joten korroosio on tällöin tyypillisesti luonteeltaan yleistä. (Sridhar ym. 2005; Davis 2013)

3.3.4 Galvaaninen korrosio

Erilaisten metallien kosketuskohdan läheisyydessä voi esiintyä galvaanista korroosiota. Galvaanisessa korroosiossa kaksi erilaista metallia on sähköisessä kontaktissa samassa elektrolyytissä, jolloin epäjalompi metalli muodostuu anodiksi ja syöpyy. Galvaanisen parin muodostuminen on sitä todennäköisempää, mitä suurempi on metallien elektrodipotentiaalien ero (kuva 6). Korroosionopeuteen vaikuttaa myös metallien pinta-alojen suhde; erityisen korroosioaltis on tilanne, jossa anodin pinta-ala on pieni suhteessa katodin pinta-alaan. Jos elektrolyytin johtavuus on suuri, syöpyminen ei keskity pelkästään metallien rajapintaan vaan sitä tapahtuu suhteellisen tasaisesti epäjalomman metallin koko pinta-alalla. Heikosti johtavassa liuoksessa syöpymä muodostuu kapeaksi ja syväksi. (SKY 1988: 109–110; Aromaa 2009: 65–67) Galvaanisen korroosion laajuutta metallien liitoskohdan ympärillä voidaan arvioida Wagnerin luvun (W) avulla:

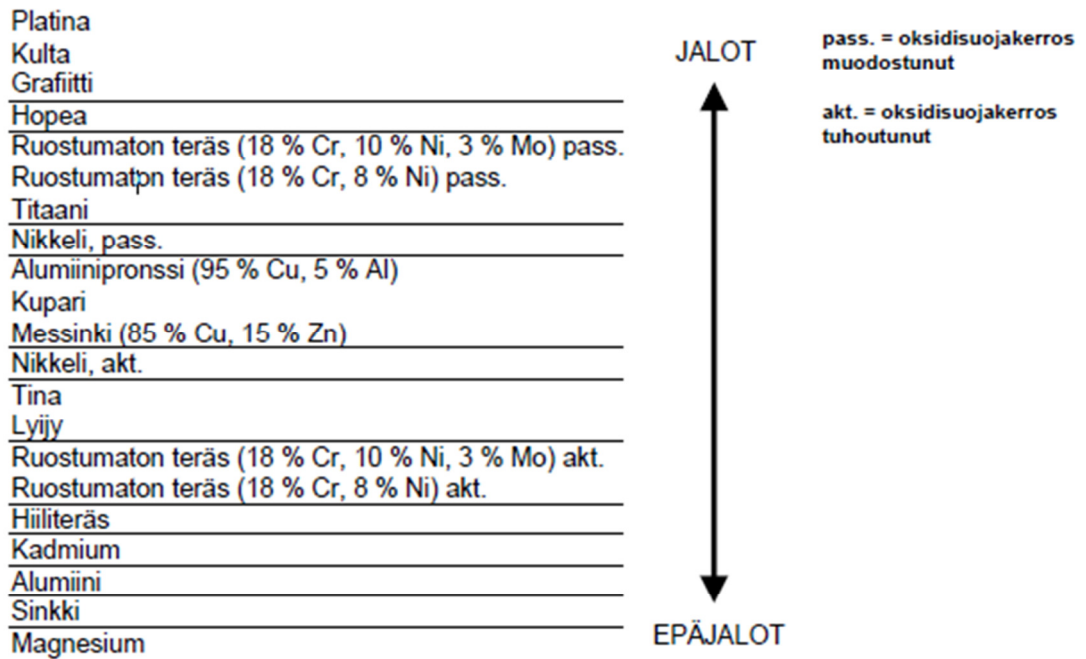
$$W = \frac{R_p}{\delta} \quad (1)$$

missä R_p = syöpyvän metallin polarisaatiovastus

δ = liuoksen ominaisvastus

Suuri Wagnerin luku viittaa laajaan ja matalaan syöpymään, kun taas pieni luku merkitsee kapeaa ja syvää syöpymää. (Aromaa 2009: 67)

Kaukojäähdytysjärjestelmässä galvaaninen korrosio on mahdollinen, sillä verkossa on eri metalleista valmistettuja komponentteja. Esimerkiksi kupariset komponentit vaarantavat hiiliteräksen galvaaniselle korroosiolle. (Energiateollisuus 2007: 5)



Kuva 6. Elektrokemiallinen jännitesarja. Sarjassa ylöspäin mentäessä metallin jalous kasvaa. (TRY 2015: 3)

3.3.5 Eroosio- ja kavitaatiokorroosio

Virtaavan veden aiheuttama mekaaninen kuluminen ja samanaikainen kemiallinen syöpyminen aiheuttavat eroosiota. Eroosiokorroosiossa virtaava neste tai nesteen mukana kulkeutuvat partikkelit irrottavat metallin pintaa suojaavaa oksidikerrosta. Alta paljastuva pinta muodostuu anodiksi ja korroosio pääsee etenemään. Kova virtausnopeus ja virtauksen pyörteisyyt lisäävät eroosiokorroosion riskiä. Alteimpia paikkoja ovat mm. putkien mutkat ja haarautumat. Kaukojäähdytysverkostossakin esiintyy irtausta kiintoainesta, kuten magnetiittisakkaa, joka virtauksen mukana kulkeutuessaan voi altistaa putket eroosiokorroosiolle. (SKY 1988: 110)

Vastaavanlaista passiivikerrosta kuluttavaa syöpymistä aiheuttaa myös kavitaatiokorroosio. Siinä nesteeseen muodostuneet kaasukuplat aiheuttavat luhistuessaan paineskuja, jotka irrottavat suojakerrosta. (SKY 1988: 112)

3.3.6 Jännityskorroosio ja korroosioväsyminen

Jännityskorroosiota voi aiheutua korroosion ja metallin ulkoisen tai sisäisen vetojännityksen yhteisvaikutuksesta, minkä seurauksena metalli repeää ilman plastista muodonmuutosta. Alkuun päästyään jännityskorroosiomurtuma etenee hyvin nopeasti ja vaurio on useimmiten vaikeasti ennakoitavissa. (Kapanen 1995: 20) Jännityskorroosion alkuna voi toimia esimerkiksi piste- tai rakokorroosiona alkanut syöpyminen sopivassa kohdassa (SKY 1988: 175). Hiiliteräksellä jännityskorroosiolle altistavia tekijöitä ovat ympäristön emäksisyys eli korkea hydroksyyli-ionikonsentraatio sekä korkea nitriitti-ionipitoisuus (SKY 1988: 259; Energiateollisuus 2007: 6). Myös vähähappiset ja happamat, rikkivetyä sisältävät kerrostumat lisäävät hiiliteräksen jännityskorroosion riskiä (SKY 1988: 174).

Myös korroosioväsyminen on metallin jännitystilaan liittyvä ilmiö. Korroosioväsyminen kuitenkin johtuu vaihtokuorman aiheuttamista jännitystilamuutoksista, kun taas jännityskorroosio tapahtuu vakiokuormalla. Jännitysmuutoksia ja väsymistä voivat aiheuttaa mm. putkistojen sisäiset paineenvaihtelut sekä paikalliset lämpötilanvaihtelut. (Aromaa 2009: 79–80)

3.3.7 Vetyhaurastuminen

Vetyhaurastuminen johtuu vedyn liukenemisesta metallihilaan. Atomi- tai molekyyli-muodossa oleva vety muodostaa hilan sisällä pieniä kuplia, jotka aiheuttavat paineen nousun metallin sisällä. Seurauksena voi syntyä sisäisiä halkeamia ja jännityskorroosiota. Vetyä muodostuu metallin pinnalle tavallisimmin metallin pintakäsittelyissä, mutta sitä voi syntyä myös vetyä kehittävässä korroosiossa sekä mikrobien vaikutuksesta. (Thierry & Sand 2002: 578; Aromaa 2009: 82–83) Kaukojäähdytysverkossa vedyn muodostuminen putkiston pinnalla on normaalitilanteessa pientä. Tavallinen hiiliteräs myös kestää jonkin verran vedyn diffundoitumista.

3.3.8 Mikrobiologinen korroosio

Mikrobiologinen korroosio eli MIC (microbiologically influenced corrosion) tarkoittaa mikrobien aiheuttamaa syöpymistä. Putken pintaan voi kiinnittyä bakteereja, levää, sieniä ja muita pieneliöitä, jotka voivat vaikuttaa korroosioon muuttamalla metallin ja liuoksen rajapinnalla vallitsevia elektrokemiallisia olosuhteita (Videla 2002). Eliöt kas-

vavat putkipinnoilla tyypillisesti biofilminä, joka koostuu mikrobeista ja niiden erittämistä polysakkarideista. Mikrobit voivat tuottaa orgaanisia ja epäorgaanisia happoja sekä solun ulkopuolisia, korroosiota edistäviä aineenvaihdunnan tuotteita sekä konsentroida biofilmin alle korroosion kannalta tärkeitä klorideja ja happi-, vety- ja metalli-ioneja. On mm. esitetty, että solun ulkopuoliset, biofilmin rakenteina toimivat polymeerit voivat sitoa metalli-ioneja esimerkiksi karboksyyli- tai fosfaattiryhmillään, mikä voi johtaa katodiseen depolarisaatioon ja korroosioon (Flint & Wolfaardt 2012: 113). Biofilmi estää ionien ja molekyylien kulkeutumista metallin pinnalle ja pinnalta pois (Videla & Herrera 2005), jolloin olosuhteet biofilmin alla voivat erota selvästi putkessa muuten vallitsevista oloista (Nordic Innovation Centre 2004: 121). Esimerkiksi filmin alle muodostuvat hapettomat, happamat tai alhaisen redox-potentiaalin kohdat voivat johtaa tilanteeseen, jossa paikalle muodostuu anodi-katodipari, metallipinta biofilmin alla varautuu positiivisesti ja korrosio alkaa (SKY 1988: 432). Syöpymä tällaisessa tilanteessa muistuttaa rakokorroosiota (Aromaa 2009: 86).

Mikrobien roolista korroosiossa kerrotaan lähemmin luvussa 7 Mikrobit ja korrosio.

4 Korroosioon vaikuttavat tekijät putkistossa

Veden syövyttävyyden ja korroosion riskin arvioimiseen on olemassa erilaisia laskennallisia indeksejä, kuten esimerkiksi Langelierin kylläisyysindeksi, joka perustuu veden kalkkitasapainoon, sekä Larsonin indeksi, joka taas perustuu mm. liuoksen kloridi- ja sulfaattikonsentraatioihin. Indeksit ovat kuitenkin yksinkertaistavia eivätkä huomioi kaikkia korroosioon liittyviä tekijöitä ja mekanismeja. (DeBerry ym. 1982; Kekki ym. 2008: 20–21). Veden kemiassa onkin monia tekijöitä, jotka vaikuttavat toinen toisiinsa ja joilla on vaikutusta myös korroosionopeuteen. Kaikkein merkittävimmät tekijät teräksen korroosionopeuden kannalta ovat veden pH ja happipitoisuus (Kekki ym. 2008: 53).

4.1 Happi

Kaukojäähdytysverkostossa happi on korroosion nopeuden kannalta kriittinen tekijä. Happea voi päästä vesikiertoon lisä- tai täyttöveden mukana, alipaineisten osien ilma-voudoissa, avoimissa paisuntasäiliöissä tai käyttövesivuodoissa (Energiateollisuus

2007: 4). Vedessä korroosionopeus riippuu hapen diffundoitumisesta metallin pinnalle. Diffundoitumiseen puolestaan vaikuttavat veden happipitoisuus, liuenneiden suolojen määrä, lämpötila ja virtausnopeus. Hapen liukoisuus veteen kasvaa paineen kasvaessa, mutta pienenee lämpötilan ja elektrolyyttipitoisuuden kasvaessa. (SKY 1988: 251, 272, 274)

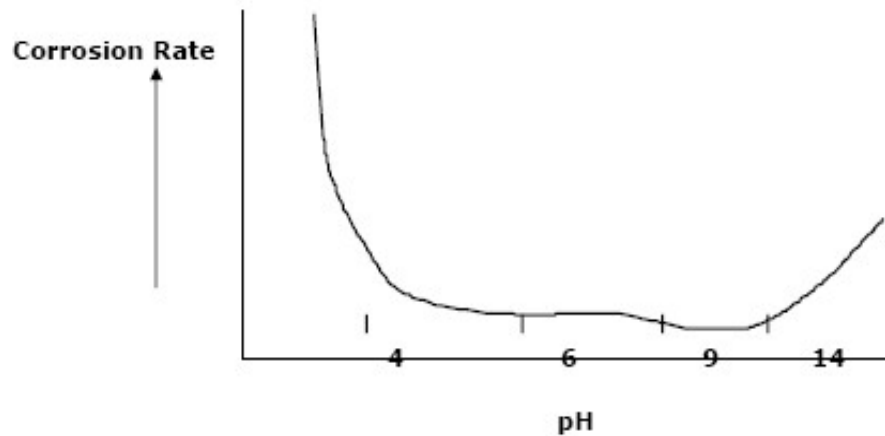
Hapen vaikutus ei kuitenkaan ole pelkästään korroosiota edistävä. Tietty määrä hapetta on nimittäin tarpeen korroosiolta suojaavan oksidikalvon muodostumiseksi, kuten kappaleessa 3.2 on esitetty. Passivaatioalueella magnetiitti- ja hematitiittikerros estää raudan liukenemisen, vaikka rauta itsessään ei ole stabiili. Toisaalta jos muodostunut oksidikerros ei ole riittävän tiivis, se ei estä korroosion etenemistä. Oksidikalvon muodostumiseen vaikuttavat happipitoisuuden lisäksi mm. lämpötila ja pH. (SKY 1988: 59, 251, 291)

Happi vaikuttaa ns. redox- eli hapetus-pelkistyspotentiaaliin. Redox-potentiaali kertoo hapettimien ja pelkistimien olemassaolosta ja liuoksen kyvystä hapettaa muita aineita. Se kuvaa liuoksessa olevien hapettuneiden ja pelkistyneiden aineiden välistä tasapainoa; mikäli liuoksessa on useita hapettimia tai pelkistimiä, redox-potentiaalin avulla ei voi erottaa näiden vaikutuksia toisistaan. Kun redox-potentiaali on matala, puhutaan pelkistävästä olosuhteista, jolloin korroosiossa katodireaktiona on vedynkehitys. Hapettavissa oloissa redox-potentiaali on korkea ja katodireaktiona on esimerkiksi liuenneen hapen pelkistyminen. Tyypillisiä hapettimia hapen lisäksi ovat esimerkiksi otsoni ja kloori ja pelkistimiä esimerkiksi vetykaasu, rikkivety sekä rikkidioksidi. Korroosio on yleisesti ottaen sitä todennäköisempää, mitä korkeampi redox-potentiaali on, mutta, kuten todettu, passivoituakseen metalli vaatii kuitenkin riittävän hapettavan ympäristön. (Aromaa 2009: 17–18, 21)

4.2 pH

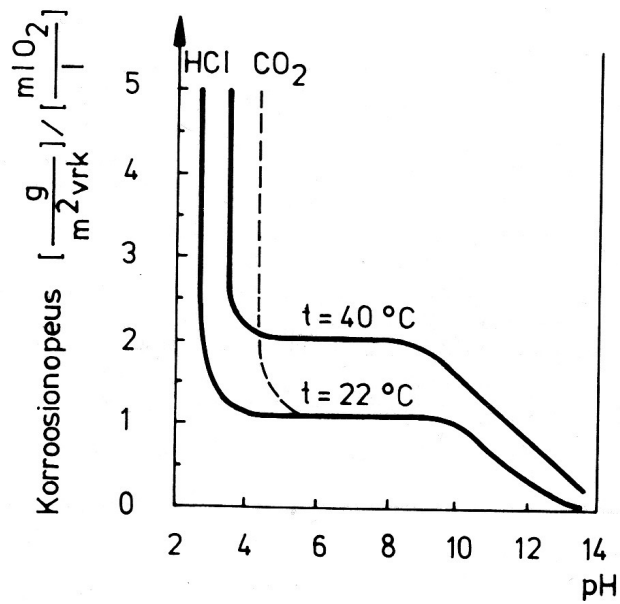
Liuoksen pH vaikuttaa sekä reaktionopeuksiin että passivoitumiseen. Tyypillisesti korroosio nopeutuu selvästi happamissa oloissa ja vähenee emäksisyyden kasvaessa, kunnes taas kasvaa, kun pH nousee riittävän korkeaksi (kuva 7). Happamassa liuoksessa vetyionipitoisuus on suuri, mikä nopeuttaa katodista reaktiota eikä suojaavaa passiivikerrosta muodostu. Magnetiittikalvon liukeneminen kasvaa pH:n laskiessa, mutta toisaalta myös hyvin emäksiset olosuhteet (pH yli 10) voivat estää suojaavien mag-

netiittikerrostumien muodostumisen tai aiheuttaa kerrostumien vaurioitumisen. (Energiateollisuus 2007: 7; Aromaa 2009: 20–21) Nopeat pH-vaihtelut voivat puolestaan aiheuttaa oksidikerroksen paikallista murtumista tai liukenemista (Kapanen 1995: 32).



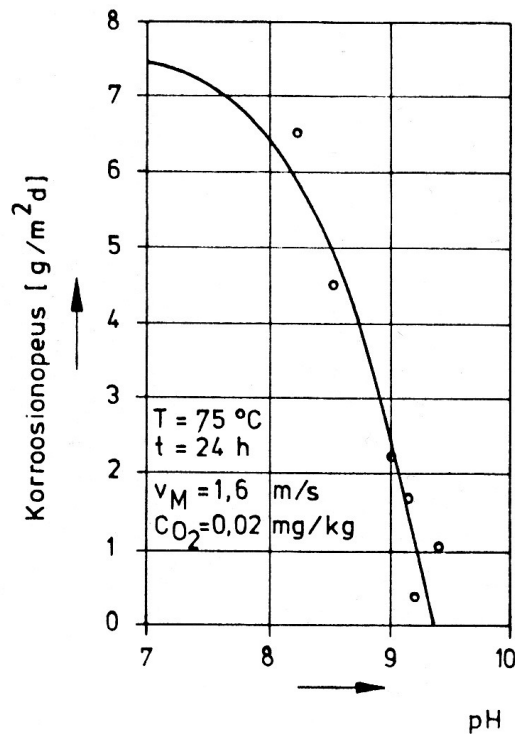
Kuva 7. Teräksen korroosionopeuden muutos veden pH-arvon muuttuessa (Metallurgy & Material Engineering 2009).

Kuva 8 esittää teräksen korroosionopeuden muutosta pH-muutoksen suhteen happipitoisessa luonnonvedessä. Happamissa oloissa, kun pH on alle 4 tai 5, teräs syöpyy vetyä kehittäen. Hiilidioksidi lisää korroosiovaikutuksia esimerkiksi suolahappoon verrattuna. Neutraalialueella korroosionopeus pysyy vakiona ja nopeuden määrittää hapen diffundoituminen metallin pinnalle. Alkalialueella metallin pinnalla oleva suojakalvo vahvistuu entisestään ja korroosio hidastuu. Huomioitavaa on, että toisin kuin tässä kuvaajassa, vähähappisissa oloissa teräksen korroosio kiihtyy jälleen emäksisyyden kasvaessa yli pH 13:n. (SKY 1988: 248–250)



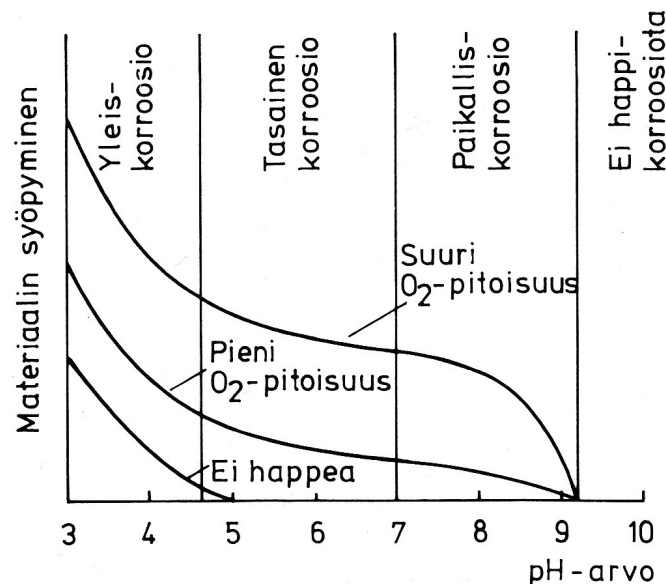
Kuva 8. Veden pH:n vaikutus teräksen korroosioon luonnonvedessä (SKY 1988: 249).

Voimalaitosten kattilavedessä happipitoisuus on vähäinen ja lämpötila korkea. Kuvassa 9 on nähtävissä korroosionopeuden muutos pH-alueella 7–10 vähähappisissa oloissa 75 °C:n lämpötilassa.



Kuva 9. Veden pH:n vaikutus teräksen korroosioon vähähappisessa vedessä (SKY 1988: 278).

Liuksen pH:n vaikutukset korroosioon eivät ole aina yksiselitteisiä, sillä vuorovaikutuksia ja tekijöitä on useita. Oksidikerroksen stabiilius ja suojaavuus on eräs tärkeä tekijä, joka muuttuu pH:n myötä. Lisäksi on huomattava, että pH putken pinnalla voi olla eri kuin liuksessa johtuen mm. korroosion reaktiotuotteista, erilaisista kerrostumista tai mikrobitoiminnasta. (DeBerry ym. 1982) Yleisesti ottaen pH 9 on raja, jonka alapuolella happikorroosion riski kasvaa (kuva 10). Tätä happamammassa esimerkiksi hiiliteräksen pistekorrosio yleistyy selvästi. Toisaalta korkea pH edistää teräksen jännityskorroosiota. (Kapanen 1995: 32; Energiategollisuus 2007: 7). Lisäksi emäksisissä oloissa rikkivety ja sen ionit ovat hyvin liukoisia, jolloin rikkiyhdisteet voivat muodostaa hiiliteräksen pinnalle sähköä johtavan, korroosiota edistävän sulfidikerroksen (Nordic Innovation Centre 2004: 18, 20). Sulfidit korvaavat oksidi- ja hydroksidikalvoa, jolloin kalvon suojaavuus heikkenee (DeBerry ym. 1982).



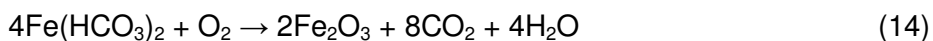
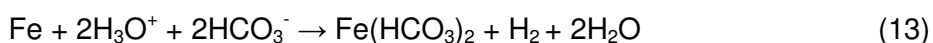
Kuva 10. pH-arvon ja happipitoisuuden vaikutus korroosioon kattilavedessä (SKY 1988: 296).

4.3 Hiilidioksidi

Hiilidioksidi CO_2 on merkittävä pH-arvoon vaikuttava tekijä, mutta toisaalta liuenneen hiilidioksidin vaikutukset riippuvat paljon pH:sta, joka määrää hiilihapon H_2CO_3 , bikarbonaatin HCO_3^- ja karbonaatin CO_3^{2-} suhteelliset osuudet (DeBerry ym. 1982). Hiilidioksidi on heikko elektrolyytti ja on vedessä osittain liuenneena. Dissosiaatiossa on kaksi vaihetta (SKY 1988: 279):



Hiilidioksidin liukoisuus veteen riippuu paineesta, lämpötilasta, pH-arvosta sekä liuoksen muista elektrolyyteistä. Happamissa oloissa hiilidioksidi voimistaa korroosiota (kuva 8) ja hiilidioksidin aiheuttama korroosio onkin usein happamuuden aiheuttamaa yleistä syöpymistä. Korroosion kannalta erityisen vaarallista on, jos läsnä on sekä happa että hiilidioksidia. Syöpyminen voi tapahtua seuraavasti (SKY 1988: 279–282):



4.4 Kovuus

Veden kovuudella tarkoitetaan pääasiassa sen sisältämien kalsium- ja magnesiumsuolojen määrää. Magnesium- ja kalsiumsuolojen karbonaattien aiheuttamaa kovuutta sanotaan karbonaattikovuudeksi eli väliaikaiseksi kovuudeksi ja suolojen sulfaattien ja kloridien muodostamaa kovuutta kutsutaan mineraalihappokovuudeksi eli pysyväksi kovuudeksi. Yleensä veden kovuuden pieneneminen lisää veden syövyttävyyttä (Kekki ym. 2008: 20), mutta kemialliset vuorovaikutussuhteet ovat monimutkaisia. Kun vesi on kalkki-hiilidioksiditasapainossa, vedessä olevaa bikarbonaattia vastaa tietty määrä liuennutta hiilidioksidia. Jos veden sisältämän vapaan hiilidioksidin pitoisuus on suurempi kuin kalkki-hiilidioksiditasapainon mukaan tulisi olla, vesi on syövyttävää. (Kekki ym. 2008: 40) Mikäli taas vapaan hiilidioksidin määrä on tasapainoa pienempi, vedestä saostuu kalsiumkarbonaattia CaCO_3 . Muodostuva kalsiumkarbonaattikerros on sikäli hyödyllinen, että se voi toimia korroosiosuojana. Suojaavan kerroksen muodostuminen edellyttää vedeltä mm. riittävää kovuutta, runsasta happipitoisuutta sekä vähäistä kloridien ja sulfaattien määrää. Toisaalta liiallisen saostumisen välttämiseksi veden on oltava sitä happamampaa, mitä kovempaa vesi on. Myös lämpötilan ja hiilidioksidipitoisuuden on oltava sopivia suhteessa kovuuteen. (Aromaa 2009: 26–30) Suomessa luonnonvedet ovat yleensä pehmeitä ja kattila- ja kaukolämpövedessä vettä pehmennetään edelleen lämpöpintojen kattilakiven muodostumisen estämiseksi (Nordic Innovation Centre 2004: 6; Energiateollisuus 2007: 7).

4.5 Liuenneet suolat ja sähkönjohtavuus

Joidenkin suolojen vaikutus perustuu pH:n tai redox-potentiaalin muuttumiseen, mutta yleensä liuenneet suolat vaikuttavat muuttuneen sähkönjohtavuuden kautta, jolloin mm. passiivikerroksen stabiilius voi muuttua. Liuoksen sähkönjohtavuus riippuu liuoksessa olevien ionien määrästä ja varauksesta, ionien liikkuvuudesta sekä liuoksen viskositeetista. Liuoksen sähkönjohtavuus ei kuitenkaan sellaisenaan kerro nesteiden syövyttävyydestä, sillä osa liuenneista suoloista on korroosiota edistäviä ja osa siltä suojaavia. (Aromaa 2009: 19, 22) Kloridi- ja sulfaatti-ionit ovat voimakkaasti korrodoivia, mutta eräät ionit, kuten bikarbonaatti-, karbonaatti-, hydroksidi- ja kalsiumionit, voivat kumota näiden korroosivaikutusta (DeBerry ym. 1982; Kekki ym. 2008: 21). Kaukolämmitys- ja -jäähdytysverkoissa kiertoveden johtavuus pyritään pitämään mahdollisimman alhaisena, mutta sähkönjohtavuutta saatetaan joissakin tapauksissa joutua myös nostamaan magneettisten virtausantureiden toiminnan takaamiseksi (Energiateollisuus 2007: 8).

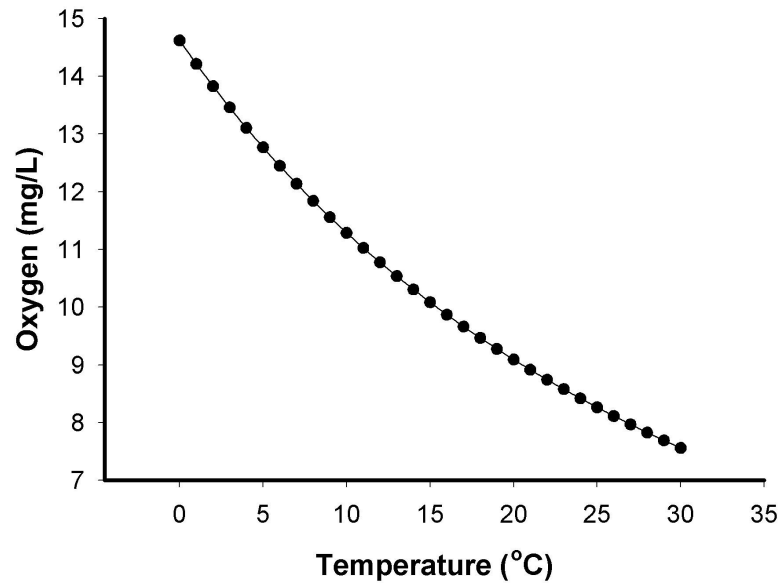
Korkea kloridi-ionipitoisuus ja matala pH edistävät erityisesti pistekorroosion syntyä (MacDougall & Graham 2002: 208). Kloridi-ionit pääsevät tällöin herkästi tunkeutumaan suojaavan oksidikerroksen läpi ja korvaamaan inhihoivia aineita metallin pinnalla (SKY 1988: 252). Emäksisissä olosuhteissa OH⁻-ionit estävät kloridien vaikutusta, jolloin klorideja voi olla enemmän kuin happamassa ympäristössä (Aromaa 2009: 22). Pehmeässä ja vain vähän suoloja sisältävässä vedessä korrosio on tyypillisesti melko tasaista, sillä syöpyminen tapahtuu toisiaan lähellä olevissa anodipisteissä. Sähkönjohtavuuden kasvaessa korrosio keskittyy toisistaan kauempana sijaitseviin anodipisteisiin. (SKY 1988: 252; Kekki ym. 2008: 41) Saostuessaan suolat lisäävät paikallisen piilo- tai rakokorroosion riskiä, sillä saostumien alle voi muodostua ympäristöstä poikkeavia pitoisuusalueita (SKY 1988: 283). Suolat myös saattavat toimia ravinteina mikrobeille (Energiateollisuus 2007: 17). Liukoisten suolojen konsentraation kasvu pienentää yleensä liuenneen hapen ja hiilidioksidin tasapainokonsentraatiota, mikä tarkoittaa käytännössä, että korkea suolapitoisuus vähentää hapen liukoisuutta veteen ja voi siten hidastaa korroosiota. Liuenneet suolat voivat myös riittävän kovassa vedessä edistää suojaavan kalsiumkarbonaattikerroksen muodostumista metallin pinnalle. (DeBerry ym. 1982)

4.6 Alkaliteetti

Alkaliteetti eli happokapasiteetti kertoo liuoksen puskurikyvystä. Riittäväällä alkaliteetilla voidaan estää pH:n äkillisiä vaihteluita. Alkaliteetti määräytyy veden vetykarbonaatti-, bikarbonaatti-, karbonaatti- ja hydroksyyli-ioneista (SKY 1988: 250). Heikoimmillaan veden puskurikyky on pH:n ollessa 8,5 (Kapanen 1995: 32).

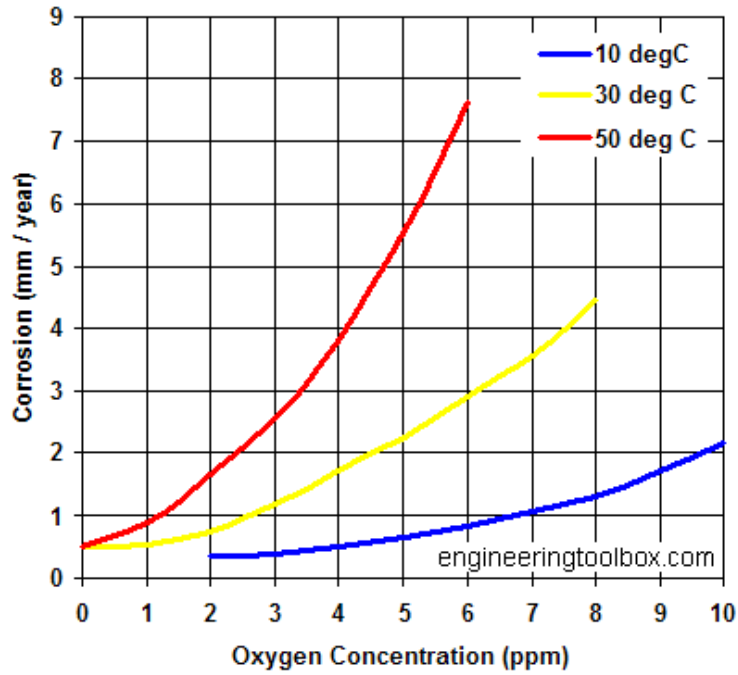
4.7 Lämpötila

Lämpötilan nousu nopeuttaa yleensä kaikkia kemiallisia reaktioita, niin myös korroosioita. Nyrkkisääntönä on esitetty, että happikorroosion nopeus kaksinkertaistuu lämpötilan noustessa 10–30 °C (Rahman 2006; Aromaa 2009: 22). Lopullinen vaikutus on kuitenkin monen tekijän summa. Lämpötilan nousun myötä hapen diffuusionopeus kasvaa, hapen liukoisuus veteen pienenee (kuva 11), pH laskee vetyioniaktiivisuuden kasvaessa, sähkönjohtavuus kasvaa ioniliikkuvuuden kasvun myötä, metallien potentiaalit muuttuvat ja korroosiotuotteiden ominaisuudet muuttuvat (SKY 1988: 255; Kekki ym. 2008: 41). Lämpötilan nousu voi myös vaikuttaa reaktioiden käynnistymiseen tuomalla systeemiin lisäenergiaa, jonka avulla reaktion energiakynnys ylittyy. Reaktion käynnistyttyä lämpötilan lasku ei enää välttämättä pysäytä korroosioita. Lämpötilan muutos voi myös käynnistää esimerkiksi jännityskorroosion aiheuttamalla rakenteessa jännitystilän muutoksia. (Aromaa 2009: 22)

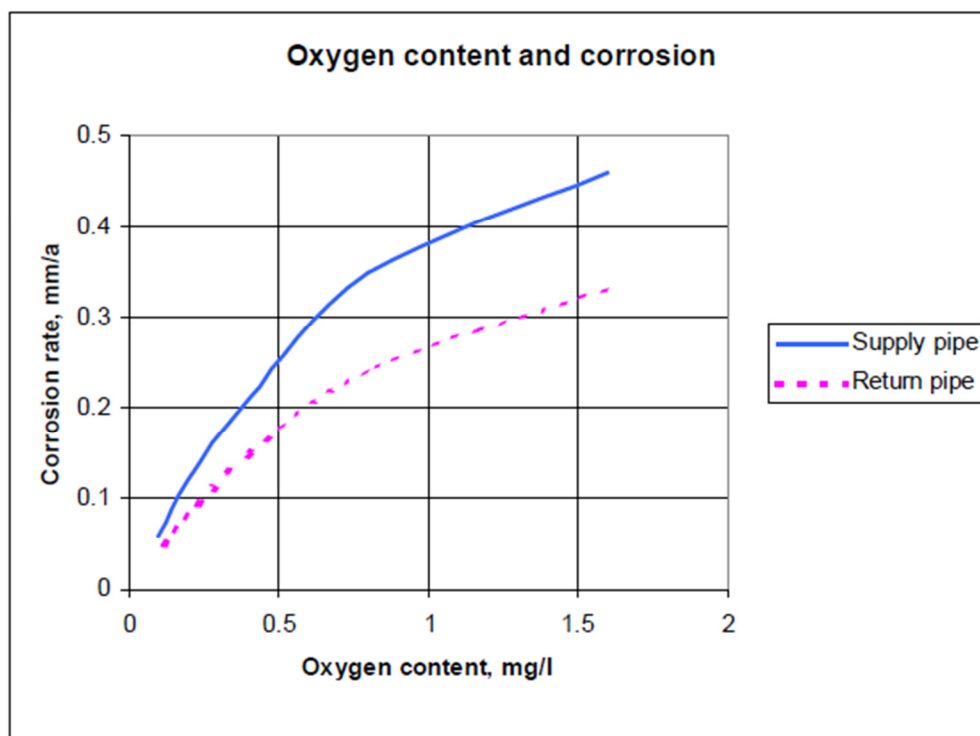


Kuva 11. Lämpötilan vaikutus hapen liukoisuuteen (Schulz 2006).

Vakiohappipitoisuudessa korroosionopeus kasvaa suljetussa systeemissä lineaarisesti lämpötilan kasvun myötä hapen diffuusionopeuden muutoksen takia (SKY 1988: 255). Kuvasta 12 on nähtävissä, miten hapen korrodoiva vaikutus voimistuu lämpötilan noustessa. Simuloimalla myös kaukolämpöverkolle on saatu kuvaaja (kuva 13), joka osoittaa, miten lämpötilan ja happipitoisuuden nousu nopeuttaa korroosiota.



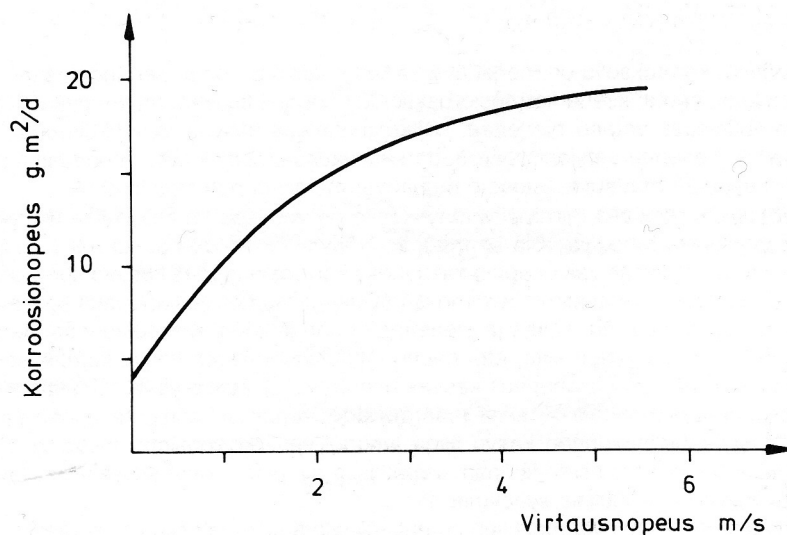
Kuva 12. Lämpötilan ja happipitoisuuden vaikutus hiiliteräksen korroosionopeuteen (Engineering ToolBox 2015).



Kuva 13. Lämpötilan ja happipitoisuuden vaikutus hiiliteräksen korroosionopeuteen kauko-lämpöverkossa, missä menupuolen vesi on noin 80 °C (yhtenäinen viiva) ja paluuvesi noin 48 °C (katkoviiva) (Sipilä ym. 2000: 132).

4.8 Virtausnopeus

Putkessa veden virtauksen kasvu lisää korroosiota: virtaus tuo happea ja liuenneita suojoja pinnoille, vie reaktiotuotteita pois ja voimistaa katodista reaktiota. Toisaalta myös passivoituminen voi tehostua. Voimakas virtaus myös altistaa pinnat mm. eroosiolle, mikä yhdessä parantuneen hapensaannin kanssa edistää paljastuneiden pintojen korroosiota. (DeBerry ym. 1982; Aromaa 2009: 22, 69) Toisaalta virtausnopeuden kasvu voi muuttaa metallin potentiaalia jalommaksi, mikä vähentää korroosiota (SKY 1988: 275). Paikallisesti alentunut virtausnopeus voi puolestaan edistää rako- ja piilo-korroosion syntyä, sillä kiintoaine pääsee tällöin helpommin kerrostumaan putken pinnalle (Kekki ym. 2008: 64). Kuvassa 14 on esitetty yleisesti virtausnopeuden vaikutus korroosionopeuteen.



Kuva 14. Virtausnopeuden vaikutus korroosionopeuteen (SKY 1988: 256).

4.9 Muita vaikuttavia tekijöitä

Erilaisten metallien yhdistäminen lisää galvaanisen korroosion riskiä, mikä on mahdollisuuksien mukaan syytä huomioida materiaalivalinnoissa. Kaukojäähdytysverkostossa korroosioon voivat vaikuttaa myös mm. verkon eri osien väliset korkeuserot. Kaasut kerääntyvät muita korkeammalla sijaitseviin verkon osiin, mikä voi lisätä putkiston altituttua korroosiolle näissä osissa. Kiertovesiverkossa kulkeutuva kiintoaine, kuten irt-

nainen magnetiitti, voi puolestaan paitsi heikentää verkon käyttövarmuutta mm. huonontamalla lämmönsiirtoa ja tukkimalla säätö- ja mittauslaitteita, myös aiheuttaa eroosiokorroosiota. Lisäksi se saostumia muodostaessaan lisää piilokorroosion riskiä. (Kapanen 1995: 21; Energiateollisuus 2007: 5) Hiiliteräs onkin altis kehittämään paikallista korroosiota erilaisten kerrostumien alla (SKY 1988: 449). Saostumat voivat myös luoda sopivat olosuhteet sulfaattia pelkistäville bakteereille, jotka voivat sitten vaurioittaa metallin korroosiolta suojaavaa oksidikerrosta (Kapanen 1995: 21). Mikrobit ovat muutoinkin tekijöitä, jotka voivat merkittävästi lisätä korroosion riskiä mutta joiden roolia ei vielä kovin hyvin tunneta. Mikrobeista ja niiden aiheuttamasta korroosiosta kerrotaan tarkemmin luvussa 7 Mikrobit ja korroosio.

5 Hapensidonta

5.1 Hydratsiini

Koska kaukojäähdytysverkossa käytetään lämpöverkosta otettua vettä, siellä kiertävät samat kemikaalit kuin lämpöverkossakin. Eräs tällainen kemikaali on hydratsiini N_2H_4 , jota käytetään kaukolämpövedessä kemiallisena hapensitojana. Hydratsiini on helposti haihtuva ja vesiliuoksena voimakkaasti alkalinen ja syövyttävä. Se on luokiteltu 2-luokan syöpävaaralliseksi myrkyksi ja se voi aiheuttaa maksa- ja munuaisvaurioita ja hermostollisia oireita. Aine on hyvin myrkyllinen vesieliöille ja hajoaa biologisesti hitaasti. Hydratsiinin ei ole kuitenkaan todettu akkumuloituvan ravintoverkossa. (TTL 2014)

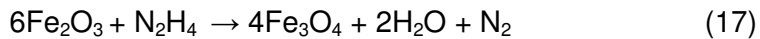
Hydratsiinin reaktiot hapen kanssa riippuvat lämpötilasta, pH:sta, suolapitoisuudesta ja katalyytistä. Hydratsiinin reaktionopeus on suurimmillaan noin pH-arvoilla 9–11. Reaktio hapen kanssa tuottaa typpeä ja vettä, eikä haitallisia hajoamistuotteita synny (SKY 1988: 297):



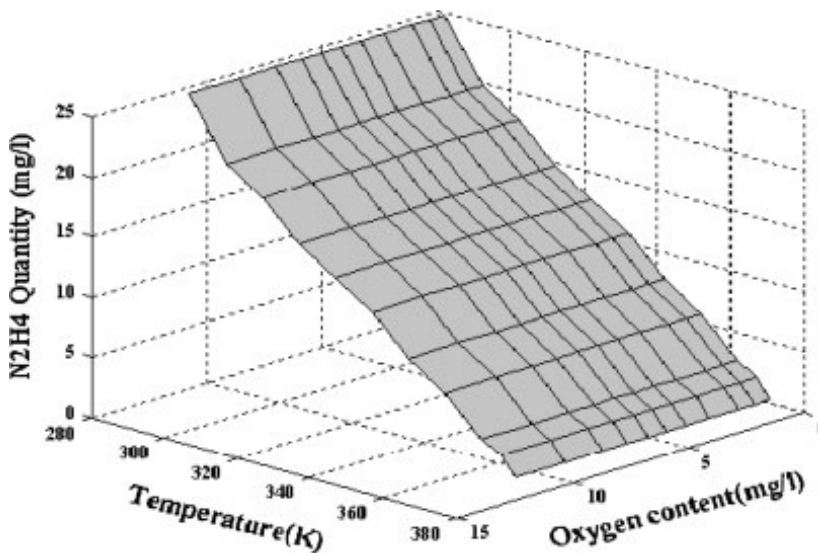
Hydratsiinin etuna voimalaitosympäristössä on myös se, että yli 200 °C:n lämpötiloissa tapahtuu termistä hajoamista typeksi ja ammoniakiksi, mikä nostaa liuoksen pH-arvoa (SKY 1988: 298; Energiateollisuus 2007: 16):



Hydratsiini myös muuntaa hematiittia magnetiitiksi (Ahmad 2006: 370):



Kaukojäähdytysverkon hapensidonnassa kannalta hydratsiini on kuitenkin lopulta melko merkityksetön. Hydratsiinin reaktionopeus nimittäin laskee selvästi lämpötilan laskiessa ja on jo varsin heikko huonelämpötilassa (kuva 15) (Tsubakizaki ym. 2009; Aqua-Serv Engineers 2010; Farahbod 2012). Hydratsiinin suora reaktio hapen kanssa (reaktio 15) on hidas jo alle 150 °C:ssa, mutta magnetiittia tuottava epäsuora reaktio (reaktio 17) toimii riittävästi vielä 70 °C:n lämpötilassa (Ahmad 2006: 370). Todennäköisesti hydratsiinin pitoisuudet kaukojäähdytysvedessä ovat joka tapauksessa matalat, sillä oletettavasti suurin osa hydratsiinista on kulunut hapensitomisreaktioissa kaukolämpöpuolella.



Kuva 15. Hydratsiinin annostuksen tarve lämpötilan noustessa alkaen noin 6,9 °C:sta (Farahbod 2012).

5.2 Muita hapensitojia

Voimalaitosympäristössä veden hapensidontaan on tarjolla joukko muitakin kemikaaleja, niin orgaanisia kuin epäorgaanisiakin. Eräs yleisesti käytetty hapensitoja on natriumsulfiitti Na_2SO_3 , joka reagoi hapen kanssa tuottaen natriumsulfaattia. Natriumsulfiitin käyttö kuitenkin nostaa veden suolapitoisuutta, mikä nopeuttaa korroosiota. Järjestelmä vaatii tällöin ulospuhalluksen suolapitoisuuden kasvun estämiseksi. (SKY 1988: 299) Viileässä kuitenkin myös natriumsulfiitti reagoi huonosti ja vaatii selvästi enem-

män annostusta (AWT 2002; Chemtex 2015), joten se ei ole sen käyttökelpoisempi kaukojäähdytyspuolen hapensitojana kuin hydratsiinikaan.

Muita hapensitajakemikaaleja ovat esimerkiksi dietyylihydroksyyliamiini (DEHA), karbohydratsidi, hydrokinoni, metyylietyyliketoksiimi (MEKO), erytorbiinihappo sekä tanniinit. Suurimmalla osalla näistäkin ongelmana on reaktioiden vaatima suhteellisen korkea lämpötila, vaikka hydratsiiniin verrattuna reaktiolämpötila on joillakin matalampi. Hydrokinoni reagoi näistä nopeasti vielä huonelämpötilassa, joten se voisi ainakin periaatteessa toimia myös jäähdytysverkossa. Hydrokinoni on orgaaninen hapensitoja, jota alun perin käytettiin hydratsiinin katalyyttinä, mutta jota nykyään käytetään itsenäisesti kattilaveden hapensitojana. Reaktio hapen kanssa tuottaa etikkahappoa, hiilidioksidia ja vettä. Suotuisin pH-alue reaktiolle on 8–10. (Arkema 2001; Kasinecz 2001; Aqua-Serv Engineers 2010; Shandong Taihe Water Treatment, 2013) Orgaaniset hapensitojat ovat yleensä vähemmän myrkyllisiä kuin hydratsiini, mutta kuten hydrokinoni, ne voivat hajotessaan tuottaa happoja ja hiilidioksidia, jotka puolestaan edistävät korroosiota (Buecker 1997: 2). Reaktiotuotteina saattaa syntyä myös toksisia yhdisteitä. Lisäksi orgaaniset aineet voivat lisätä mikrobien kasvua (Nordic Innovation Centre 2004: 6).

Markkinoilla on lisäksi tarjolla erilaisia yhdistelmäkemikaaleja, joissa voi hapensitojan lisäksi olla mukana pH:n säätäjä sekä korroosioinhibiitti. Näiden käyttö vaatii huolellista perehtymistä kemikaalin koostumukseen ja soveltuvuuteen. (Energiateollisuus 2007: 17)

6 Happidiffuusio HDPE-putkissa

6.1 HDPE putkimateriaalina

Muoviputkia käytetään monissa virtausputkijärjestelmissä ja ulkomailla niitä käytetään jo jonkin verran myös kaukojäähdytysverkoissa. Helenillä muoviputkien käyttöä suunnitellaan maahan rakennettaviin sekä kellareihin sijoitettaviin johtoihin, joissa paineluokka on PN 16 ja putken ulkohalkaisijan ja seinämävahvuuden suhteesta kertova SDR-luku 11. Muovimateriaalina olisi HDPE eli korkea- tai suurtiheyspolyeteeni.

Polyeteenit (PE) valmistetaan polymeroimalla eteenimonomeerejä. Polyeteenilaatua on useita ja ne eroavat toisistaan tiheyden ja ketjujen haaroittuneisuuden perusteella. HDPE, josta toisinaan käytetään myös nimitystä PEH, on käytetyin muovilaatu putkistomateriaalina paineenkestonsa ja muun kestäväytensä ansiosta. HDPE:n ketjujen haaroittuneisuus on vähäistä, joten materiaali on tiheää (vähintään 941 kg/m^3), molekyylien väliset voimat vahvoja ja vetolujuus korkea. Suuren tiheyden vuoksi HDPE:n kiteisyys on korkea (75–85 %), mikä mm. parantaa materiaalin kemiallista kestävyttä ja vähentää virumisherkkyttä. HDPE:n korkea tiheys myös mm. nostaa myötörajaa, sitkeyttä, kovuutta ja lämmönkestoa sekä vähentää liukoisuutta, turpoamista ja kaasujen läpäisevyyttä mutta myös heikentää hieman iskulujuutta. (Valuatlas 2014)

HDPE-putkilla on monia etuja teräsputkiin verrattuna. Muoviputkissa itsessään ei juurikaan tapahdu korroosiota. Ne ovat kevyitä ja joustavia, mikä helpottaa asentamista. Muoviputket eivät myöskään oikein asennettuina ja käytettyinä vaadi paljon huoltoa. HDPE-virtausputken eroosionkesto on seitsemänkertainen teräsputkeen verrattuna (Vihervaara 2015a). Toisaalta muovit ovat hauraampia kuin teräs, joten ne voivat vaurioitua herkemmin esimerkiksi ulkoisista kolhuista. Niillä on myös rajoituksensa paineenkestonsa suhteen. (Kleist 2007) Muovit vaurioituvat suhteellisen herkästi UV-säteilystä ja ne ovat myös herkempiä lämpölaajenemaan kuin metallit, mutta kaukojäähdytysverkon oloissa näillä ei ole suurta merkitystä, sillä siellä lämpötilaerot eivät ole suuria eivätkä putket joudu UV-säteilylle alttiiksi. HDPE:n lämmönjohtavuus ($0,4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) on selvästi pienempi kuin teräksillä ($45 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), joten muoviputket eivät vaadi samanlaista lämmöneristystä kuin teräsputket. Itse asiassa laskelmat osoittavat, että Suomen oloissa lämmöneristystä ei kaukojäähdytyksessä tarvittaisi muoviputkille lainkaan (Kirssi 2009: 57). Kaukojäähdytyksessä välitön ympäristön lämpötila on suhteellisen lähellä meno- ja paluuputkien veden lämpötilaa. Eristys kylläkin estää kosteuden pääsyä putken ulkopinnalle, millä onkin merkitystä teräksen ulkoisen korroosion eston kannalta, mutta muoviputket eivät vaadi vastaavanlaista suojausta.

6.2 Happidiffuusio

Merkittävin mahdollinen ongelma muoviputkien kaukojäähdytyskäytössä on muovin läpi tapahtuva happidiffuusio. Happidiffuusio tarkoittaa happimolekyylien kulkeutumista seosten välillä korkeammasta pitoisuudesta matalampaan, kunnes seosten pitoisuuksien välillä vallitsee tasapaino. Kaukojäähdytysjärjestelmässä tämä tarkoittaa hapen

kulkeutumista ympäröivästä ilmasta putkessa virtaavaan veteen. Teräsputki on materiaalina happitiivis, mutta muovissa happi pääsee kulkeutumaan monomeerien väleistä materiaalin läpi (Kjeldsen 1993), mikä lisää verkoston sisäisen korroosion riskiä. Muovihan itse ei juurikaan syövy, mutta mahdollinen ongelma muoviputkia käytettäessä onkin siinä, että muoviosien kautta tapahtuva happidiffuusio vaarantaa verkoston teräs- ja kupariosat, kuten liittimet ja rakenteiden vaatimat teräsputkiosuudet, korroosiolle. Altteimpia ovat muovi- ja teräsputkien liitoskohdat, joissa happipitoisuus on suurimmillaan, sekä paikat, joissa suojakerros on ohut ja ympäristössä on muita korroosiota edistäviä tekijöitä. Lämpöverkossa pistekorroosion on todettu voivan tällöin edetä millimetrin vuodessa. (Korsman ym. 2008)

Happidiffuusio lisääntyy lämpötilan kasvaessa materiaalin lämpölaajenemisesta johtuen. Lämpötilan noustessa eteenimonomeerien etäisyydet toisistaan kasvavat, jolloin happi pääsee kulkemaan helpommin materiaalin läpi. Lämpötilan nousun myötä noin 5 %/°C (SABIC Innovative Plastics 2013). Toisaalta hapen liukeneminen veteen hidastuu veden lämpötilan noustessa.

Happidiffuusion kannalta olennaista on hapelle altistuvan pinta-alan laajuus sekä putken seinämän paksuus. Paksu seinämä vähentää happidiffuusiota. Myös ympäristön happipitoisuus on hyvä huomioida. Helenillä suunnitellut HDPE-putket asennettaisiin maa- ja kellarijohtoina. Kellaritiloissa ilman happipitoisuus on normaali, mutta maaperässä happea on tyypillisesti vähemmän kuin ilmassa, joten myös hapen kulkeutuminen putken läpi maahan kaivetuissa johdoissa on vähäisempää kuin ilmassa. Tämä todettiin myös mm. ruotsalaisessa Svensk Fjärrvärmen selvityksessä (Vinka ym. 2005).

Materiaalille tyypillistä ominaisuutta päästää happea lävitseen kuvataan hapenläpäisykertoimella. Kertoimet vaihtelevat jonkin verran lähteestä, HDPE:n tiheydestä tai valmistajasta riippuen ja niitä myös ilmoitetaan hyvin vaihtelevissa muodoissa. HDPE:n läpäisykertoimet liikkuvat kuitenkin enimmäkseen noin välillä $2,3-10 \cdot 10^{-14}$ [$\text{cm}^3 \cdot (\text{cm paksuus}) / [(\text{cm}^2 \text{ pinta-ala}) \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$] (Bhadha 1999; Googner 2008; Gibbs 2011; Uponor 2015).

Happidiffuusion vähentämiseksi muoviputkissa voidaan käyttää diffuusiosuojana esimerkiksi etyleenivinyylialkoholi- eli EVOH-pinnoitetta (Korsman ym. 2008; Cohen 2011). Toinen vaihtoehto on kaasunsulkukerroksena toimiva alumiinikalvo, joka ei päästä happea lävitseen lainkaan (Cohen 2011; NRG 2014). Diffuusiosuojan käyttö

kuitenkin nostaa kustannuksia 20–50 % (Vihervaara 2015a). Lisäksi diffuusiosuojista huolimatta ongelmaksi jäävät liitoskohdat, joissa suojakerroksen aukon kautta happi pääsee putken pinnalle sekä todennäköisesti myös putken suuntaisesti sulkukerroksen alle (Kirssi 2009: 60).

PE-putkia valmistavan Georg Fisher AB:n tutkimusten mukaan happidiffuusio on lähes olematonta, mikäli putkistossa vallitsee 1 barin ylipaine ympäristöön nähden (Vihervaara 2015a). Normaalitylanteessa kaukojäähdytysverkossa vallitseekin aina selvä ylipaine. Myös Ruotsin kaukojäähdytysverkkoon liittyvissä tutkimuksissa (Vinka ym. 2005) todettiin, että happidiffuusio muovin läpi etenkin maahan rakennetuissa PE-johdoissa (PN 10) on merkityksettömän pientä ja suuremman korroosioriskin aiheuttavat muulla tavoin vahingossa tapahtuvat happivuodot. Hiiliteräksisten koekappaleiden perusteella määritetty korroosionopeus oli matala, 5 µm/vuosi, vaikka verkossa käytettiin vesijohtovettä, jolle ei ollut tehty hapenpoistoa. Galvaaninen korrosio kuitenkin lisäsi korroosionopeutta selvästi. Suositukseksi annettiin, että jäähdytysverkoissa, joissa muoviputket sijaitsevat ulko- tai sisätiloissa eivätkä maaperään kaivettuina, hiiliteräsjohtojen osuuden tulisi olla vähintään 10 % PE-putkien muodostamasta alasta. Tällöin hiiliteräs kuluttaa oksidikerrokseensa sen pienen määrän happea, joka verkkoon pääsee, eikä korrosio muodostu ongelmaksi. Maahan rakennettujen PE-putkien kohdalla vastaava suositus oli 5 %. Ruotsissa muovia on käytetty kaukojäähdytysverkoissa 1990-luvulta alkaen, eikä siellä ole vuonna 2009 annettujen lausuntojen mukaan havaittu muoviputkien käytöstä johtuvia korrosio-ongelmia (Kirssi 2009: 63).

6.3 Laskennallinen happidiffuusio

Kaasun diffuusio muovisen seinämän läpi noudattaa Fickin ensimmäistä lakia, jota voidaan soveltaa putkiin seuraavasti (mukaillen Uponor 2015):

$$V = P \frac{\pi d_e L \Delta p t}{e} \quad (2)$$

missä V = läpäisty kaasutilavuus, cm³ (kaasu normaalilämpötilassa ja -paineessa +23 °C ja 1 bar)

P = läpäisykerroin, cm³/(m·bar·vrk)

d_e = putken ulkohalkaisija, mm

L = johdon pituus, m

Δp = putkessa ja ilmassa olevan kaasun osapaineen erotus, bar

t = aika, vrk

e = seinämän paksuus, mm

Diffuusio on suurimmillaan, kun hapen osapaine putkessa on nolla. Happea on ilmakehässä 21 % eli hapen osapaine ilmassa on noin 0,213 bar, jolloin hapen osapaineen paine-ero putken ja ilman välillä on enimmillään 0,213 bar. Jos laskelmassa käytetään esimerkiksi ulkohalkaisijaltaan 250 mm PE-100-putkea, on putken seinämän paksuus SDR-luvun perusteella 22,7 mm. Muoviputkia valmistavan Uponorin antamaa hapen läpäisykerroimen arvoa $0,072 \text{ cm}^3/(\text{m}\cdot\text{bar}\cdot\text{vrk})$ (eli $8,3\cdot 10^{-14} [\text{cm}^3\cdot(\text{cm paksuus})]/[(\text{cm}^2 \text{ pinta-ala})\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}]$) käyttämällä happidiffuusioksi saadaan yhden metrin matkalle ja esimerkiksi vuoden ajalle:

$$V = 0,072 \frac{\text{cm}^3}{\text{m} \cdot \text{bar} \cdot \text{vrk}} * \frac{\pi * 250 \text{ mm} * 1 \text{ m} * 0,212783 \text{ bar} * 365 \text{ vrk}}{22,7 \text{ mm}} = 193,48 \text{ cm}^3$$

Tämä on alle 0,2 litraa happea vuodessa. Hapen tiheys NTP-oloissa (+20 °C, 1atm) on $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, jolloin happidiffuusio on enimmillään noin 0,26 g/vuosi. Tämä on suuruusluokaltaan samansuuntainen kuin Ruotsissa tehdyssä selvityksessä (Vinka ym. 2005), joskin vieläkin pienempi. Vinkan ym. laskelmissa saatiin ulkohalkaisijaltaan 200 mm PE-100-putkelle (SDR 17) hapen massavirtaukseksi 0,75 g O₂/vuosi. Heidän laskelmissaan käytetty hapenläpäisykerroin vastaa kuitenkin arvoa $15,75\cdot 10^{-14} (\text{cm}^3\cdot\text{cm})/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, mikä on suurempi kuin Uponorin arvo. Tämä taas johtuu pitkälti siitä, että ruotsalaistutkimuksessa laskelmat perustuvat PE-materiaaliin, jonka tiheys on vain 938 kg/m³, kun taas Uponorilla HDPE:n tiheyden nimellisarvona on 950 kg/m³. Tiheyden muutos vaikuttaa läpäisykerroimeen huomattavan paljon, minkä voi todeta Vinkan ym. (2005) kokoamasta taulukosta (taulukko 2).

Taulukko 2. Hapenläpäisykerroin PE:n eri tiheyksillä Vinkan ym. (2005: 10) mukaan. Vertailun helpottamiseksi yksiköt on muunnettu.

Polyeteenin tiheys kg/m ³	Hapenläpäisykerroin 10 ⁻¹⁴ [cm ³ ·(cm paksuus)]/[(cm ² pinta-ala)·s·Pa]
922	41,25
938	15,75
954	8,25
965	0,38

7 Mikrobit ja korroosio

Mikrobien on esitetty olevan osallisena jopa noin kolmanneksessa kaikista metallien korroosiotapauksista (Flint & Wolfaardt 2012: 111), joten kyse ei ole mitättömästä asiasta. Protonin pelkistyminen ja vedyn muodostuminen katodireaktiona on hidasta varsinkin pH-arvoilla yli 6, jolloin vetyionien pitoisuus on pieni, mistä johtuen emäksisissä ja vähähappisissa oloissa metallien korroosio on periaatteessa olematonta. Mikrobien toiminta voi kuitenkin muuttaa tilannetta merkittävästi. (Enning & Garrelfs 2014) Kaukojäähdytysverkoissa hiiliteräskappaleilla tehdyissä kokeissa biofilmiä on havaittu muodostuvan jo lyhyessä ajassa (Nordling 2004), joten riski biologisen korroosion esiintymiselle on olemassa. Mikäli jäähdytysjärjestelmässä esiintyy paikallista korroosiota, mikrobiologinen korroosio on eräs potentiaalisimmista vaurioiden aiheuttajista (Groh & Lukanich 2015).

7.1 Mikrobien kasvu virtausputkissa

Biofilmin muodostuminen alkaa helpoiten paikoissa, joissa on likaa tai muuta rosoisuutta, tai paikoissa, joissa virtaus on pienempi. Otollisia kiinnittymispaikkoja ovat esimerkiksi hitsisaumat sekä korroosiotuotekertymät. (Energiateollisuus 2007: 6; Kekki ym. 2008: 47). Hapen ja ravinteiden saatavuus lisää selvästi mikrobien kasvua ja siten biologisen korroosion riskiä. Kjellerup ym. (2009) havaitsivat mikrobien aiheuttaman piste-korroosion lisääntyvän lämmitysvesijärjestelmässä hapen ja ravinteiden lisääntymisen myötä. Mikrobiyhteisön rakenne ei kuitenkaan muuttunut. Yhteisörakenne voi myös olla varsin monimuotoinen vedenlaadun tarkasta säätelystä huolimatta. Kjeldsen ym.

(2007) tutkivat kaukolämpöverkon paluupuolen (40 °C) mikrobilajistoa, joka osoittautui-kin korkeasta pH:sta (9,5–10,0) ja vähäisestä ravinnepitoisuudesta huolimatta moni-muotoiseksi.

Mikrobien kasvu on voimakkainta 20–40 °C:n lämpötiloissa ja pH-alueella 4,8–9 (SKY 1988: 432). Kaukojäähdytysverkossa lämpötilat ovat suhteellisen matalia mutta mikro-bien kasvun kannalta kuitenkin riittäviä. Osa mikrobilajeista on muutoinkin hyvin kestä-viä ja sopeutumiskykyisiä paineen, pH:n ja muiden ympäristöolojen suhteen. Esimer-kiksi suuri virtausnopeus todennäköisesti hidastaa biofilmin muodostumista alussa, mutta voi sittemmin myös edistää mikrobien kasvua parantamalla ravinteiden kulkeu-tumista biofilmin sisälle. Biofilmi myös sopeutuu kovaan virtaukseen muuttamalla kom-paktimmaksi ja kestävämmäksi. (Kekki ym. 2008: 24)

Mikrobit saavat ravinteita hyvin monenlaisista lähteistä, mikä mahdollistaa niiden kas-vun varsin karuissakin oloissa. Orgaaninen hiili ja fosfori ovat merkittävimpiä ravinteita, joiden puute rajoittaa mikrobikasvua verkostovesissä (THL 2014). Fosforia kuitenkin vapautuu syöpyneistä teräsputkista korroosion edetessä, jolloin mikrobit voivat hyödyn-tää sitä ravinteenaan. Samoin mikrobit saattavat käyttää ravinteenaan esimerkiksi syö-pyvän raudan oksidihydroksideja. (Kekki ym. 2008: 47) Kaukolämmitys- ja -jäähdytys-veteen myös lisätään aineita, jotka voivat edistää mikrobien kasvua. Ruotsalaistutki-muksessa (Nordling 2004) verrattiin mikrobien esiintymistä kaukojäähdytysverkoissa, joissa osassa oli tyypillistä kaukolämpölaatuista tai muuten käsiteltyä vettä ja osassa tavallista vesijohtovettä. Tutkimuksessa käsiteltyä vettä sisältävissä verkoissa havaittiin osin yhtä paljon tai enemmänkin bakteerikasvustoa kuin verkoissa, joissa oli tavallista vettä. Syyksi epäiltiin kaukovesiverkkojen vuotokohtien tunnistamiseen käytettävää merkkiainetta, pyraniinia, joka on hiiliyhdiste ja jota mikrobit saattavat siten käyttää ra-vintoaineenaan.

7.2 Aerobinen ja anaerobinen MIC

Mikrobien energiantuotanto ja -käyttö perustuu elektronien siirtymiseen negatiivisesta positiivisemmän potentiaalin suuntaan solun omien elektronikuljettajien välityksellä. Aerobisilla eliöillä lopullinen elektronien vastaanottaja on happi, kun taas anaerobisilla organismeilla vastaanottajana toimii esimerkiksi nitraatti, sulfaatti tai hiilidioksidi. (Flint & Wolfaardt 2012: 112) Anaerobisissa oloissa biokorroosio liitetään tyypillisesti ennen

kaikkea sulfaattia pelkistäviin bakteereihin (SRB, sulfate reducing bacteria), joita esiintyy laajasti erilaisissa hapettomissa ja vähähappisissa vesiympäristöissä (Enning & Garrelfs 2014). Myös kaukojäähdytysverkoissa nämä ovat potentiaalisimpia biokorroosion aiheuttajia (Nordic Innovation Centre 2004: 133). Kuitenkin kaukolämpöverkoissa, joissa happea ei juurikaan pitäisi olla, on havaittu sekä aerobisia että anaerobisia mikrobeja (Kjellerup ym. 2003).

Useimmat sulfaattia pelkistävät bakteerit käyttävät hiililähteenään orgaanista ainetta mutta osin myös hiilidioksidia. Jotkut näistä bakteereista pärjäävät jopa ilman orgaanista ainetta ja elävät pelkästään hiilidioksidia yhteyttäen. (SKY 1988: 433) SRB-bakteerien aiheuttaman korroosion mekanismeja on todennäköisesti useita (ks. esim. Thierry & Sand 2002: 580–581; Kekki ym. 2008: 40), eikä kaikkia vaiheita vielä täysin tunneta.

Perinteisesti SRB-bakteerien aiheuttama korroosio on liitetty niiden hydrogenaasientsyymiin, mutta on näyttöä, että korroosiota voivat aiheuttaa myös SRB-bakteerit, joilta hydrogenaasi puuttuu (Thierry & Sand 2002: 580). SRB-solun hydrogenaasit poistavat katodialueelta vedyn, mikä johtaa katodiseen depolarisaatioon ja katodisen reaktion kiihtymiseen. Tämän seurauksena metallin liukeneminen anodilla kiihtyy. (Flint & Wolfaardt 2012: 115) Sulfaatin pelkistäjät tuottavat aineenvaihdunnassaan rikkivetyä, jonka myötä saostuu ferrosulfidia (SKY 1988: 434):



Syntyvä rautasulfidikalvo voi olosuhteista riippuen edistää korroosiota tai suojata siltä (Thierry & Sand 2002: 580). Muodostuva vety voi puolestaan haurastuttaa terästä. Vähähappisissa oloissa rikkivety lisää hiiliteräksen jännityskorroosion riskiä. Jos happea on läsnä, rikkivety hapettuu alkuainerikiksi, joka on hyvin korrodoivaa. (SKY 1988: 252, 434) Lisäksi sulfidit voivat hapettuessaan tuottaa syövyttävää tiosulfaattia (Carpén 2005). Hapellisten ja hapettomien olojen vaihdellessa tai näiden ympäristöjen rajapinnoilla korroosio voi edetä nopeastikin (SKY 1988: 434).

Rikkivetyyn liittyvän kemiallisen mikrobiologisen korroosion (CMIC) lisäksi joidenkin sulfaattia pelkistävien bakteerien on todettu voivan edistää korroosiota myös käyttämällä sulfaatin pelkistyksessä suoraan raudan elektroneja. Tästä käytetään nimitystä sähköinen mikrobiologinen korroosio (EMIC). Varsinaista mekanismia, jolla elektronien

riisto raudalta tapahtuu, ei tunneta. Edelleen on myös epäselvää, onko EMIC vain tiettyjen SRB-lajien tai -linjojen geneettinen ominaisuus vai onko tämä kyky kaikilla sulfaattia pelkistävillä bakteereilla. (Enning & Garrelfs 2014)

Tunnetuimpia vesijohtoputkia vaurioittavia aerobisia eli happea vaativia bakteeriryhmiä ovat rikkiä ja sulfidia hapettavat bakteerit sekä rauta- ja mangaanibakteerit (Kekki ym. 2008: 22–27). Thiobacillus-suvun bakteerit tuottavat korrodoivaa rikkihappoa ja sulfaattia rikkiä ja sulfideja hapettamalla. Kasvualustanaan Thiobacillus-bakteerit voivat hyödyntää SRB-bakteerien tuottamia sulfideja (SKY 1988: 434). Rautaa hapettavat bakteerit hapettavat Fe^{2+} -ioneja Fe^{3+} -ioneiksi, jotka puolestaan voivat sitoa kloridi-ioneja, jolloin muodostuu ferrikloridia FeCl_3 . Ferrikloridi on voimakkaasti korrodoiva yhdiste. (Flint & Wolfaardt 2012: 115) Aerobisten bakteerien muodostamissa biofilmeissä muodostuu lisäksi usein hapettomia alueita, jotka sopivat anaerobisille SRB-mikrobeille.

7.3 Korroosion mikrobiologinen inhibitio

Mikrobien vaikutukset korroosioon eivät ole lainkaan yksiselitteisiä ja helposti tulkittavissa, sillä biofilmien mikrobiyhteisöt koostuvat monista eri mikrobilajeista ja mikrobien toimintaan liittyy lukuisia biokemiallisia reaktioita. Mikrobit voivat edistää paikallisen korroosion esiintymistä, mutta mikrobien toiminta voi olla myös korroosiota inhihoivaa (Videla 2002; Kip & van Veen 2015). Mikrobit saattavat toiminnallaan vähentää ympäristön syövyttävyyttä esimerkiksi kuluttamalla katodisen reaktion tarvitseman hapen tai tuottamalla korroosiota inhihoivia yhdisteitä. Inhibiiovaikutus voi perustua myös suojaavan kalvon muodostumiseen, metallin oman suojakalvon stabiloimiseen tai korrodoivien mikrobien kasvua estävien antibioottien tuotantoon. (Little & Ray 2002; Videla & Herrera 2005) Todennäköisesti inhibitio on seurausta useiden mekanismien ja mikrobilajien yhteisestä vaikutuksesta (Videla 2002). Myös mikrobit, jotka eivät sen kumminkin estä eivätkä edistä korroosiota, voivat olla hyödyllisiä, sillä ne vievät elintilaa korroosiota indusoivilta mikrobeilta (Flint & Wolfaardt 2012: 119).

7.4 Biokorroosion tutkiminen ja torjuminen

Mikrobien merkittävästä roolista huolimatta korroosiota ei läheskään aina tunnisteta mikrobien aiheuttamaksi. Toisaalta bakteerien esiintyminen vauriokohdassa ei vielä

suoraan todista niiden olevan havaitun korroosion taustalla, sillä biofilmejä muodostuu kaikille pinnoille. Korroosion johtumista nimenomaan mikrobien toiminnasta onkin vaikea todeta suoraan. Muutos vesikemiassa voi samanaikaisesti lisätä korroosiota ja mikrobiaktiivisuutta, vaikka nämä tapahtumat eivät riippuisikaan toisistaan. Useimmiten biologisen korroosion toteaminen etenee niin, että ensin korroosion mahdolliset muut aiheuttajat suljetaan pois, minkä jälkeen selvitetään, voisiko syynä olla mikrobit. (Nordic Innovation Centre 2004: 121; Kekki ym. 2008: 39) Mikrobiaktiivisuuden suora mittaminen ja biologisen korroosion online-seuranta esimerkiksi kaukojäähdytysverkossa on hyvin vaikeaa ja ehkä mahdotontakin (Nordic Innovation Centre 2004: 134). Toisaalta mikrobimäärät vedessä eivät välttämättä kuvaa edustavasti biofilmien runsautta eikä mikrobeja useinkaan havaita normaalin vedenlaadun tarkkailun perusteella (Energiateollisuus 2007: 6; Groh & Lukanich 2015). Kasvustojen toteaminen onkin varmintä ottamalla näyte suoraan putkesta. Usein tutkimuksissa käytetään koekappaleita, jotka asennetaan tutkittavan virtausputken yhteyteen tiettyksi ajaksi samaan tapaan kuin korroosion seurantaan käytettävät painohäviökappaleet. Koekappaleen tai putken pintaan kasvanut biofilmi analysoidaan tiettyjen mikrobiryhmien esiintymisen toteamiseksi tai koko mikrobiyhteisön kuvaamiseksi. Mikrobianalyseissä käytetään perinteisiä kasvatusliuoksia ja -alustoja, mutta nykyään myös enenevässä määrin erilaisia molekyylibiologisia ja biokemiallisia menetelmiä (esim. Kjellerup ym. 2003; Wuertz ym. 2004). Vesi- ja biofilminäytteistä analysoidaan myös biologista aktiivisuutta esimerkiksi ATP-mittauksilla (Groh & Lukanich 2015).

Mikrobien torjuntaan voidaan käyttää biosideja eli mikrobeja tappavia kemikaaleja. Monestikaan kemikaalit eivät kuitenkaan poista ongelmaa, sillä ne eivät helposti läpäise biofilmiä, jolloin mikrobit eivät kuole. Biosidien käyttö vaatiikin esikäsittelynä mekaanista pesua ja desinfiointia. Biosidien käytössä on myös syytä huomioida niiden vuorovaikutukset kiertoveden vesikemian kanssa. (Energiateollisuus 2007: 6) Avainasemaan biokorroosion torjunnassa jäävätkin vaikuttaminen mikrobien kasvuolosuhteisiin ja kontaminaatiolähteiden torjuminen. Kokemusten mukaan esimerkiksi uusien putkien asentaminen verkostoon voi lisätä mikrobien kasvua etenkin silloin, jos putkia on varastoitu suojaamattomina ulkotiloissa (Nordic Innovation Centre 2004: 132–133). Suosituksena onkin käyttää vain puhtaita putkia.

7.5 Mikrobin konsentraatiot kaukojäähdytysjärjestelmässä

Joitakin kaukojäähdytysjärjestelmille sovellettavia mikrobikonsentraatioiden raja-arvoja on esitetty (Nordic Innovation Centre 2004: 125; Nordling 2004: 8):

- Mikrobin kokonaiskonsentraatio vedessä:
 - 10^3 – 10^4 /cm³ → Konsentraatio suhteellisen korkea mutta ei hälyttävä; syy on kuitenkin suositeltavaa selvittää.
 - 10^4 – 10^6 /cm³ → Järjestelmässä on todennäköisesti ongelma.
 - $> 10^6$ /cm³ → Konsentraatio on hälyttävän korkea.
- Mikrobin kokonaiskonsentraatio biofilmmissä:
 - $< 10^6$ /cm² → Konsentraatio on matala.
 - 10^6 – 10^8 /cm² → Vakaa biofilmi on muodostumassa.
 - $> 10^8$ /cm² → Vakaa ja elinvoimainen biofilmi on muodostunut.
- Elinkelpoisten aerobisten heterotrofibakteerien konsentraatio vedessä:
 - $< 10^3$ /cm³ → Konsentraatio on turvallinen.
 - 10^3 – 10^7 /cm³ → Konsentraatio on hyväksyttävä mutta mahdollisesti vaarallinen.
- Elinkelpoisten aerobisten heterotrofibakteerien konsentraatio biofilmmissä:
 - $\leq 10^7$ /cm² → Konsentraatio on hyväksyttävä mutta mahdollisesti vaarallinen.

Ruotsissa on tutkittu erilaatuista vettä sisältävien kaukojäähdytysverkkojen mikrobistoa tehden analyysit vesinäytteille sekä verkkoon asennetuille koekappaleille, joiden altistukset kestivät enimmillään 12 kuukautta. Kokeissa selvitettiin konsentraatiot elinkykyisille aerobisille heterotrofibakteereille, sulfaattia pelkistäville bakteereille, sienille sekä mikrobin kokonaismäärälle. Sienten määrät olivat tutkimuksessa hyvin alhaiset. Myös sulfaattia pelkistäviä bakteereja havaittiin vain alhaisia määriä tai ei ollenkaan. Tutkijat kuitenkin epäilivät, että koekappaleiden biofilmiympäristöt eivät vain olleet vielä kypsyneet sille asteelle, että sulfaatin pelkistäjät siellä kasvaisivat. Mikrobin kokonaiskonsentraatio vedessä oli lähes kaikissa kaukojäähdytysverkkojen näytteenotoissa yli 10^6 /cm³ eli varsin korkea. Biofilmeissä konsentraatiot olivat välillä 10 – $170 \cdot 10^6$ /cm² eli vakaa biofilmi on ollut muodostumassa tai on jo muodostunut. Kaikissa verkoissa ha-

vaihtoi aerobisten heterotrofibakteerien määrissä konsentraatioita, jotka olivat yli turvalisena pidetyn raja-arvon. Kaukojäähdytysverkossa, jossa oli täysin kaukolämpölaatuista vettä, havaittiin myös tilanne, jossa elävien bakteerien määrä laski ajan myötä vesinäytteissä, mutta kasvoi biofilmissä, mikä kertonee vakaan ja elinvoimaisen biofilmin muodostumisesta. Tutkimuksen perusteella saatu laskennallinen korroosionopeus oli alhainen, noin 1–2 µm/vuosi. (Nordic Innovation Centre 2004: 121–136; Nordling 2004)

7.6 HDPE-putket ja mikrobit

Vielä ei tiedetä tarpeeksi, miten mikrobit vaikuttavat esimerkiksi muoviputkien kestävyys-teen. Periaatteessa mikrobit saattaisivat käyttää ravinnokseen muovin lisäaineita tai itse polymeerejä tai tuottaa ja konsentroida biofilmin alle muovia tuhoavia yhdisteitä. (Kekki ym. 2008: 95–96, 167) HDPE on pinnaltaan sileämpää kuin teräs, mutta tämä tuskin merkittävästi hillitsee biofilmin muodostumista. Helsingin Veden ja Georg Fisherin mukaan kasvualustalla ei ole suurtakaan merkitystä biofilmin muodostumisen kannalta, vaan tärkeämpiä ovat veden laatu ja lämpötila (Vihervaara 2015b; Vihervaara 2015c). Mikrobit muodostavat biofilmin myös esimerkiksi kupariputken pinnalle, vaikka kuparia pidetään yleisesti antimikrobisena materiaalina. Juomavesiverkoston kupari-putkea ja PE-putkea vertaileessa tutkimuksessa (Lehtola ym. 2004) havaittiin, että mikrobit kasvoivat kyllä nopeammin PE-putken pintaan kuin kupariputkeen, mutta 200 vuorokauden jälkeen eroa mikrobien määrissä ei enää ollut. Materiaali vaikutti kuitenkin mikrobilajistoon.

8 Korroosiomittaukset

Jotta saataisiin jonkinlainen kuva korroosion sekä mikrobien esiintymisestä jäähdytys- verkossa, on verkostossa suoritettava näytteenottoja ja mittauksia. Projektin yksi osa olikin perehtyä mittausmenetelmiin sekä luoda mittaussuunnitelma korroosion seurantaan ja tutkimista varten.

8.1 Korroosion monitoroinnin menetelmiä

Vanhin ja yhä laajasti käytetty korroosion mittausmenetelmä on painohäviömittaus koekappaleilla. Menetelmä perustuu koekappaleen massan pienenemiseen korroosion

seurauksena, kun kappale on altistettu tutkittaville ympäristöoloille tietyn ajanjakson ajan. Ennen koetta kappale punnitaan ja koejakson jälkeen kappaleeseen kertyneet korroosiotuotteet poistetaan ja kappale punnitaan uudelleen. Kappaleet myös tarkastellaan visuaalisesti. (DeBerry ym. 1982) Yleinen tapa on asentaa koekappaleet tutkittavasta putkiverkostosta otettuun sivuvirtaukseen. Menetelmä on kuitenkin hidas: suosituksena on, että koekappaleita pidetään koeoloissa vähintään kuusi kuukautta ja siltikin hitaan korroosion havaitseminen voi olla vaikeaa. Koekappaleiden avulla tehdyistä tutkimuksista ei näin ollen saa tietoa nopeiden vesikemian muutosten vaikutuksista eivätkä ne myöskään välttämättä paljasta paikallisen korroosion esiintymistä (Nordic Innovation Centre 2004: 75). Menetelmä on lisäksi luonteeltaan täysin kumulatiivinen koko mittausjakson suhteen eli se ei kerro, milloin ja miksi korroosiota tapahtuu (Rothwell & Tullmin 2000: 50).

Korroosion seurantaan on kehitetty myös erilaisia elektrokemiallisia menetelmiä, joissa mittaus tapahtuu putken läpi vietyjen elektrodien välityksellä. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi LPR (linear polarisation resistance) ja EIS (electrochemical impedance spectroscopy). ER (electrical resistance) on puolestaan sähköinen menetelmä, joka perustuu metallin resistanssin kasvuun korroosion myötä. ER-mittaus kertoo korroosion ajallisesta etenemisestä enemmän kuin painohäviömittaus, joskaan sitä ei pidetä puhtaasti reaaliaikaisena mittausmenetelmänä (Rothwell & Tullmin 2000: 60–61). Elektrokemialliset menetelmät sen sijaan mahdollistavat korroosion seurannan reaaliajassa eli ns. online-mittauksena. Niiden avulla on mahdollista suoraan nähdä ympäristömuutosten vaikutus korroosioon ja tuloksena saadaan korroosionopeus vallitsevissa olosuhteissa. Ongelmana on kuitenkin usein tulosten käsittelyn ja analysoinnin haasteellisuus. Nämä menetelmät eivät myöskään kerro paikallisen korroosion esiintymisestä, vaan niiden avulla saadaan tietoa vain korroosionopeudesta yleisesti koko pinnan suhteen. Ne voivat kuitenkin soveltua hitaan korroosion seurantaan paremmin kuin painohäviömittaukset. Suosituksena on käyttää elektrokemiallisia menetelmiä yhdessä painohäviömittausten kanssa, jolloin menetelmät täydentävät toisiaan ja tulosten yhtäpitävyyttä voidaan seurata. (DeBerry ym. 1982; Nordic Innovation Centre 2004: 10–13, 103)

Korroosion esiintymistä on mahdollista tutkia myös esimerkiksi radiografisesti tai ultraäänen avulla tehtävillä putkenseinämien paksuusmittauksilla. Näissä haasteeksi muodostuu kuitenkin mittauspaikkojen valinta. Kaukojäähdytysverkot ovat pitkiä, eikä paksuusmittausten sattumanvarainen suorittaminen ole kannattavaa. Vaadittaisiin jo

suhteellisen vahvaa näyttöä korroosion esiintymisestä tietyssä paikassa, jotta mittauksiin kannattaisi ryhtyä.

Koe- tai näytekappaleiden analysointiin voidaan lisäksi käyttää pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM). SEM:n avulla saadaan tietoa näytteen pinnan topografiasta ja koostumuksesta. Tarkka kolmiulotteinen kuva paljastaa esimerkiksi, minkälaisia ovat pinnan magnetiitti- ja hematittikerrokset. SEM vaatii huolellista näytteiden valmistelua.

8.2 Mittaussuunnitelma

Helenin kaukojäähdytysverkossa on paikoin havaittu magnetiittisakan mustaksi värjäämää vettä. Sakkaa on analysoitu röntgenfluoresenssimenetelmällä sekä röntgen-diffraktiometrillä, jonka mukaan sakassa on magnetiitin lisäksi rautaoksidihydroksidia sekä piioksidia. Magnetiittisakan runsas paikallinen esiintyminen herättää useita kysymyksiä korroosioon liittyen. Koska verkoston vesi on normaalista kaasujen haihduttua kirkasta tai pyraniini-merkkiaineen hieman vihertäväksi värjäämää, on irtonaisen magnetiitin runsas esiintyminen merkki jostain muutoksesta tai tapahtumasta. Kenties kerros on liian paksu ja irtoaa siksi herkästi, mutta onko syynä liiallinen korroosio vai jotkin muut tekijät? Onko vesikemiassa tapahtunut jokin muutos tai onko putken pinnalle muodostunut paikallisesti sellaisia olosuhteita, jotka edistävät oksidikerroksen irtoamista? Onko putkistossa happikorroosiota edistävää happivuotoa? Voiko syynä magnetiitin irtoamiseen olla mikrobiologinen korroosio? Kuinka pahaa on eroosikorroosio? Onko lähellä putken mutkia tai paikkoja, joissa virtausnopeus muuttuu? Toisaalta jo irronneet magnetiittipartikkelit aiheuttavat herkästi eroosiota, mikä voi pahentaa magnetiitin irtoamista entisestään. Hapettomissa oloissa voi esiintyä myös galvaanista korroosiota, joka voisi paikallisesti olla yksi osatekijä – onko lähellä jalompia komponentteja? Entä aiheuttaako magnetiitin irtoaminen putken pinnan paljastumisen, jolloin siis suojaava kerros häviää ja korroosio pääsee etenemään?

Magnetiittisakan syytä selvitetessä on syytä ottaa huomioon myös mahdollisuus, että irtonainen sakka johtuukin putkiston työstön yhteydessä syntyneistä lastuista ja muista roskista, jotka vesikiertoon joutuessaan ovat irrottaneet magnetiittia putkien seinämistä. Korroosion kannalta olennainen kysymys onkin, onko havaittu sakka syntynyt vieraiden kappaleiden aiheuttamana mekaanisena kulumisena, jolloin ongelma ja ilmiö katoavat,

kun roskat ja sakka saadaan poistettua, vai onko kyse etenevistä elektrokemiallisista ja kemiallisista reaktioista, joissa magnetiittia jatkuvasti irtoaa ja uutta muodostuu.

Olisikin tärkeää selvittää, millä tavoin magnetiitin värjäämät kohteet eroavat ns. normaaleista kohteista irtonaisen sakan lisäksi. Onko eroa vesikemiassa kuten pH:ssa, sähkönjohtavuudessa tai happipitoisuudessa? Eroavatko putken pinnan mikrobistot ja millainen on lajisto? Onko putken pinnan oksidikerros koostumukseltaan erilaista, esimerkiksi huokoisempaa? Miten magnetiittisakan löytyminen suhteutuu lämpötilaan – esiintyykö sakkaa esimerkiksi nimenomaan lämpimän paluupuolen putkistoissa?

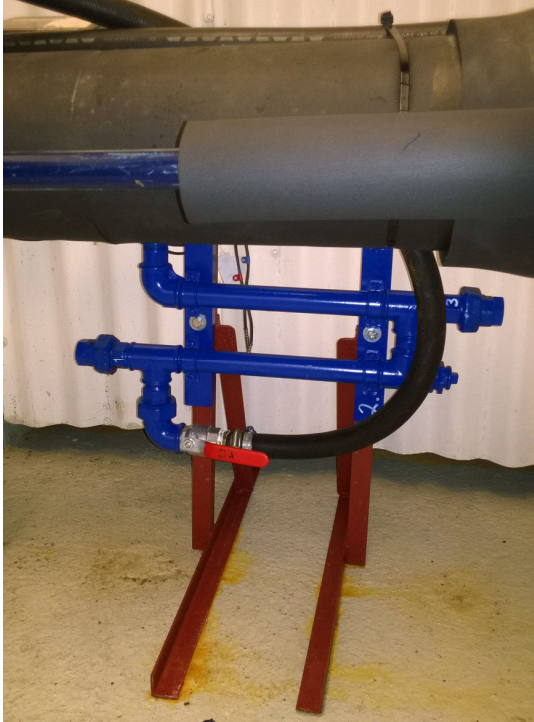
Toinen kiinnostava vertailuasetelma syntyykin meno- ja paluupuolen korroosion, vesikemian ja mikrobien vertailusta. Näin saataisiin tietoa lämpötilan vaikutuksesta korroosion esiintymiseen jäähdytysverkostossa. Korroosio tyypillisesti kiihtyy lämpötilan noustessa ja lisäksi muutaman asteen lämpötilan nousu voi suosia selvästi mikrobien kasvua, mikä voi lisätä biologisen korroosion riskiä.

8.2.1 Magnetiittisakkakohteiden tunnistus

Ensimmäinen askel on kartoittaa mahdollisimman järjestelmällisesti, missä kohdin verkostoa magnetiittisakkaa esiintyy. Työ on jo käynnissä, ja kaikkien tarkastettavien kohteiden on arvioitu olevan läpikäyty kevään 2015 aikana.

8.2.2 Painohäviömittaukset

Helen on aiemmin asentanut verkoston yhteyteen viisi painohäviökappaleiden tutkimuspistettä. Painohäviökappaleet sijaitsevat kuvan 16 mukaisissa telineissä, joihin on ohivirtaus kaukojäähdytysputkesta. Mittauspisteet näkyvät liitteen 1 kartassa. Vanhin korroosiokoepaikka on ollut toiminnassa toukokuusta 2014 alkaen. Muut pisteet on asennettu syksyn 2014 aikana.



Kuva 16. Räkki koekappaleille.

Mittaus suunnitelman mukaisissa tutkimuksissa hyödynnetään jo asennettuja koekappaleita. Kevään 2015 aikana tutkitaan kuitenkin näyte vain vanhimmasta mittauspisteestä. Kyseisestä mittauspisteestä otetaan analysoitavaksi vain yksi testiliuska ja loput liuskat (3 kpl) jäävät vielä paikoilleen. Nämä loput kappaleet otetaan myöhemmin tutkitaviksi yksi kerrallaan riittävän pitkien aikavälein. Näin koekappaleiden avulla saadaan aikasarja, jolloin korroosion kehittymistä voidaan seurata ajan myötä. Toivottavaa olisi, että viimeiset liuskat voisivat olla altistuksessa useamman vuoden ajan.

Testiliuskalle tehdään mikrobiologinen analyysi molekyylibiologisin menetelmin. Liuskasta eristetään DNA entsyymaattisesti, jotta vältetään näyteliuskan mekaaninen kuluttaminen. Next generation sequencing (NGS) -menetelmän avulla saadaan kuva koko mikrobiyhteisöstä liuskalla. Näin saadaan tietää, mitä mikrobeja koekappaleelle on altistuksen aikana kasvanut ja missä suhteessa. Näytteiden prosessoinnista ja analysoinnista huolehtivat VTT sekä VTT:n yhteistyölaboratorio.

DNA-eristyksen jälkeen koekappale puhdistetaan ja punnitaan painohäviön ja korroosionopeuden määrittämiseksi. Kappale myös tarkastellaan visuaalisesta korroosiovaurioiden havaitsemiseksi. Punnitus ja tarkastelu tehdään Helenillä.

8.2.3 Näytteet suoraan putkistosta

Putkistosta on mahdollista poraamalla irrottaa halkaisijaltaan 100–300 mm:n pala tutkimuksia varten. Näytepalan avulla saadaan arvokasta tietoa putkiston kunnosta ja korroosio-tilanteesta kyseisellä verkon osalla. Näytteenotto tulisi tehdä verkoston vanhoista osista, jotta saataisiin tuloksia pitkän ajan vaikutuksista. Mahdollisuuksien mukaan näytteenottoja olisi hyvä tehdä useammasta kohtaa verkkoa, jotta voitaisiin verrata esimerkiksi meno- ja paluupuolen putkiston tilannetta. Mikäli verkostosta voidaan irrottaa tutkimuksiin kokonainen putkenpätkä, voitaisiin vertailua tehdä myös putken ylä- ja alapinnan välillä.

Näytepala jaetaan useampaan pienempään osaan tutkimuksia varten. Mikrobianalyysiä varten tarvitaan kolme rinnakkaista näytettä, joista eristetään ja analysoidaan DNA samaan tapaan kuin painohäviökappaleistakin. Tämän lisäksi tarvitaan kolme pientä rinnakkaista näytepalaa pyyhkäiselektronimikroskopointia (SEM) varten. Myös SEM-analyysin tekee VTT.

8.2.4 Vesianalyysit

Korroosionäytepaikoilta otetaan lisäksi vesinäytteet, jotka analysoidaan. Tavanomaiset vesikemian analyysit voidaan tehdä Helenin omassa laboratoriossa. Mikäli tarvetta on tarkemmalle veden analyysille, näytteet voidaan toimittaa VTT Expert Servicen analysoitaviksi.

Kaukojäähdytysverkostossa on kevästä 2014 alkaen toiminut myös Nalcon 3D TRASAR -mittauslaitteisto (kuva 17). Laitteisto mittaa putkistoon asennettujen anturien avulla veden kemian parametreja, kuten pH:ta, sähkönjohtavuutta ja redox-potentiaalia. Näitä mittauksia jatketaan edelleen.



Kuva 17. Nalco 3D TRASAR -mittauslaitteisto.

8.2.5 Online-korroosiomittaus

Tutkimuksiin harkitaan otettavaksi mukaan myös sähkökemiallisia online-korroosiomittauksia, joiden avulla saataisiin suoraan arvo korroosionopeudelle. Mittausjärjestelyt hoitaisi VTT Expert Services.

9 Johtopäätökset

Tässä työssä on luotu katsaus kaukojäähdytysverkoston hiiliteräsjohdojen korroosioon vaikuttaviin tekijöihin. Kiertoveden vesikemian optimointi vaatii lukuisten tekijöiden ja vuorovaikutusten huomioimista. Vallitsevilla olosuhteilla ja veden ominaisuuksilla, kuten happipitoisuudella, pH:lla, sähkönjohtavuudella ja lämpötilalla, on suuri merkitys korroosioriskin kannalta, mutta vuoro- ja kokonaisvaikutukset ovat monimutkaisia. Korroosion kannalta eräs tärkeimmistä asioista on metalliputken pinnalle reaktiotuotteena kehittyvän oksidikalvon muodostuminen, suojaavuus ja stabiilius. Pieni määrä happea vedessä on tämän korroosiolta suojaavan oksidikerroksen muodostumisen kannalta hyödyksi, mutta tämän jälkeen happipitoisuuden nousu lisää selvästi korroosion riskiä. Sopiva pH on puolestaan erityisen tärkeä mm. oksidikerroksen pysyvyyden ja tiiviiden vuoksi. Optimaalinen pH korroosion eston kannalta on yleensä 9–10.

Kaukojäähdytysvedessä on pieniä määriä kaukolämpövedeen lisättävää hydratsiinia, mutta sen merkitys hapensitojana jäähdytysverkossa on pieni, sillä jäähdytysverkon lämpötiloissa hydratsiinin reaktionopeus on todella alhainen. Toiveita kaukojäähdytysvedessä toimivalle hapensitojalle olisi, mutta kovin lupaavaa ja ongelmattonta korvaajaa hydratsiinille kyseisissä lämpötiloissa ei ole tarjolla.

Jatkuvasti laajenevaa kaukojäähdytysverkkoa on harkittu tulevaisuudessa rakennettavaksi muoviputkilla. HDPE-putkilla on monia etuja teräsputkiin verrattuna, mutta verkoston teräsosuksien korroosion kannalta kriittiseksi tekijäksi nousee muovin läpi tapahtuva happidiffuusio. Hapen diffuusion suuruus riippuu erityisesti putkimateriaalin tiheydestä, putken seinämän paksuudesta, altistuvan pinnan pinta-alasta, lämpötilasta sekä siitä, onko johdot kaivettu maaperään vai ovatko ne ilmatilassa. Lähteiden ja laskelemien mukaan hapen diffuusio HDPE-putkien läpi on kuitenkin hyvin pientä ja selvästi suuremman riskin aiheuttavatkin verkossa vahinkotapauksissa tapahtuvat happivuodot.

Hapen ja muun vesikemian lisäksi korroosioriskiin vaikuttavat mm. verkostossa olevat hiiliterästä jalommat komponentit, jotka voivat aiheuttaa galvaanista korroosiota, sekä vedessä oleva kiintoaines, joka voi aiheuttaa eroosikorroosiota sekä saostuessaan edesauttaa rakokorroosion syntymistä. Korroosion kannalta merkitystä voi olla myös verkoston eri osien korkeusasemilla, jolloin korkeammalla sijaitsevilla osilla on suurempi riski syöpyä. Myös mikrobeilla voi olla huomattava rooli korroosiossa, joskin niiden vaikutukset voivat olla hyvin moninaiset. Mikrobien todellisen roolin tunnistaminen korroosiotapauksissa onkin usein haastavaa. Mikrobit voivat tuottaa korrodoivia entsyymejä tai konsentroida biofilmin alle korroosiota edistäviä ioneita ja yhdisteitä ja muuttaa mm. pH:ta ja redox-potentiaalia, jolloin olosuhteet biofilmin alla voivat erota selvästi ympäröivän vesiympäristön oloista. Toisaalta mikrobien vaikutus voi joissakin tapauksissa olla myös korroosiolta suojaava. Putkimateriaalia enemmän mikrobien kasvuun vaikuttavat ympäristöolot, kuten lämpötila ja hapen ja ravinteiden saatavuus. Hapettomissa oloissa merkittävimmät korroosiota aiheuttavat mikrobit ovat sulfaattia pelkistävät bakteerit, jotka mm. tuottavat rikkivetyä. Tutkimuksissa kaukojäähdytysverkoissa on todettu runsaitakin mikrobikasvustoja, ja vaikka biofilmiä olemassaolo ei vielä ole merkki mikrobiologisesta korroosiossa, on riski biologiseen korroosioon hyvä tunnistaa.

Työn aikana tuotetun mittaussuunnitelman perusteella on kaukojäähdytysverkossa tarkoitus suorittaa erilaisia korroosioon, mikrobistoon sekä kiertoveden ominaisuuksiin liittyviä mittauksia ja tutkimuksia. Mittaukset sisältävät painohäviömittauksia koekappaleilla, mikrobiyhteisörakenteen määrittämiä, SEM-kuvauksia, visuaalista tarkastelua, vesiparametrien seuraamista sekä lisäksi mahdollisesti elektrokemiallisia online-mittauksia. Tulevilla mittauksilla saadaan toivottavasti lisätietoa vallitsevasta korroosio-tilanteesta, magnetiittisakan muodostumisesta, potentiaalisesti korroosiota edistävien mikrobien esiintymisestä sekä mahdollisesti vaadittavista muutoksista vesikemiassa. Tutkimustulosten avulla saadaan toivon mukaan lopulta luotua kaukojäähdytysvedelle sopivat omat laatukriteerit.

Lähteet

Ahmad, Z. 2006. Principles of corrosion engineering and corrosion control. Butterworth-Heinemann. 672 s.

Aqua-Serv Engineers 2010. The fundamentals of oxygen scavengers. Training series - Water treatment. Document No. 13.

Arkema 2001. Organic chemicals - Oxygen scavengers. Verkkodokumentti. <http://www.subsport.eu/wp-content/uploads/2012/05/alternative-to-hydrazine-USA-2001-k.pdf>. Viitattu 2.3.2015.

Aromaa, J. 2009. Korroosionestotekniikan perusteet. Helsinki University of Technology. 3. painos. Multiprint Espoo Oy, Espoo. 131 s.

AWT (Association of Water Technologies) 2002. Technical manual. Verkkodokumentti. [http://www.steamforum.com/pictures/water%20treat%20Boilers\(1\).pdf](http://www.steamforum.com/pictures/water%20treat%20Boilers(1).pdf). Viitattu 3.3.2015.

Bhadha, P.M. 1999. How weld hose materials affect shielding gas quality. Welding Journal July/1999: 35–40. http://www.faybutler.com/pdf_files/HowHoseMaterialsAffectGas3.pdf.

Buecker, B. 1997. Power plant water chemistry: a practical guide. Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma. 251 s.

Carpén, L. 2005. Mikrobiologinen korroosio elintarvikelaitteistoissa voi yllättää. Kehittyvä elintarvike 2/2005. <http://kehittyvaelintarvike.fi/teemajutut/36-mikrobiologinen-korroosio-elintarvike-laitteistoissa-voi-yllattaa>.

Chemtex 2015. Oxygen scavenger. Verkkodokumentti. <http://www.chemtexlimited.com/oxygen-scavenger.html#boiler-oxygen-scavenger>. Viitattu 3.3.2015.

Cohen, S. 2011. Oxygen permeability of pex heating pipes. Verkkodokumentti. <http://www.pexgol.com/Golan/Templates/ShowPage.asp?DBID=1&LNGID=1&TMID=512&FID=938&IID=1159>. Päivitetty 11.4.2011. Viitattu 12.1.2015.

Davis, G.O. 2013. How to find and prevent pitting & crevice corrosion. Verkkodokumentti. <http://www.maintenancetechnology.com/2013/03/how-to-find-and-prevent-pitting-a-crevice-corrosion/>. Päivitetty 12.3.2013. Viitattu 31.1.2015.

DeBerry, D.W., Kidwell, J.R. & Malish, D.A. 1982. Verkkodokumentti. Corrosion in potable water systems. Final report. <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/9100CILD.PDF>. Viitattu 25.1.2015.

Energiateollisuus 2006. Kaukolämmön käsikirja. Kirjapaino Libris Oy, Helsinki. 566 s.

Energiateollisuus 2007. Kaukolämmön kiertoveden käsittely. ET-Kaukolämpökansio 3/3. Verkkodokumentti. http://energia.fi/sites/default/files/suosituskk3_2007.pdf. Viitattu 18.1.2015.

Energiateollisuus 2015. Kaukojäähdytys. Verkkodokumentti. <http://energia.fi/tilastot-ja-julkaisut/kaukolampotilastot/kaukojaahdytys>. Päivitetty 18.2.2015. Viitattu 22.2.2015.

Engineering ToolBox 2015. Oxygen and steel pipe corrosion. Verkkodokumentti. http://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-steel-pipe-corrosion-d_1170.html. Viitattu 4.3.2015.

Enning, D. & Garrelfs, J. 2014. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: new views of an old problem. Minireview. *Applied and Environmental Microbiology* 80 (4): 1226–1236.

Farahbod, F. 2012. Investigations to find appropriate range of pH and a new replacement for hydrazine to protect corrosion in steam-tanks of petrochemical industries. *Engineering Failure Analysis* 22: 38–49.

Flint, S. & Wolfaardt, G. 2012. Corrosion and Fouling. Teoksessa: Lear G. & Lewis G. (toim.). *Microbial Biofilms: Current Research and Applications*. Caister Academic Press, Norfolk, UK: 111–128.

Gibbs, E.L. 2011. Measurement of oxygen transfer rates for carboy closures and air locks. Verkkodokumentti. <http://www.mocon.com/pdf/optech/Closures%20-%20Oxygen%20Passage%20Study.pdf>. Viitattu 8.1.2015.

Googner, K.L. 2008. Factors affecting essence quality: HDPE vs glass. *Sensus Technical Note (SEN-TN-0003)*. 09/04/2008. Verkkodokumentti. <http://pdfooz.org/k-32647238.html>. Viitattu 8.1.2015.

Groh, M. & Lukanich, J. 2015. Protecting your chilled-water assets: Six keys to preserving system reliability. *District Energy / First quarter*: 19–22.

Kapanen, J. 1995. Kiinteistön lämmitys- ja vesiputkistojen kunnossapito. Hakapaino Oy, Helsinki. 152 s.

Kasinecz, F. 2001. Diethylhydroxylamine (DEHA): A volatile oxygen scavenger for boiler system treatment. Verkkodokumentti. <https://www.awt.org/pub/014E996C-FA59-3BFF-67C3-FCD3627F94C7>. Viitattu 23.2.2015.

Kekki, T.K., Kaunisto, T., Keinänen-Toivola, M.M. & Luntamo, M. 2008. Vesijohtomateriaalien vauriot ja käyttöikä Suomessa. 1. painos. Vesi-instituutin julkaisuja 3. Karhukopio, Turku. 186 s. http://www.samk.fi/download/27213_Vesijohtomateriaalien.pdf.

Kip, N. & van Veen, J.A. 2015. The dual role of microbes in corrosion. *The ISME Journal* 9 (3): 542–551.

Kirssi, A. 2009. Kaukojäähdytysverkon rakennevaihtoehdot. Diplomityö. Lappeenranta teknillinen yliopisto. 96 s. <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/46868/nbnfi-fe200908242052.pdf>.

Kjeldsen, K.U. 1993. Evaluation of gas diffusion through plastic materials used in experimental and sampling equipment. *Water Research* 27 (1): 121–131.

Kjeldsen, K.U., Kjellerup, B.V., Eqli, K., Frølund, B., Nielsen, P.H. & Ingvorsen, K. 2007. Phylogenetic and functional diversity of bacteria in biofilms from metal surfaces of an alkaline district heating system. *FEMS Microbiology Ecology* 61 (2): 384–397.

Kjellerup, B.V., Kjeldsen, K.U., Lopes, F., Abildgaard, L., Ingvorsen, K., Frølund, B., Sowers, K.R. & Nielsen, P.H. 2009. Biocorrosion and biofilm formation in a nutrient limited heating system subjected to alternating microaerophilic conditions. *Biofouling* 25(8): 727–737.

Kjellerup, B.V., Olesen, B.H., Nielsen, J.L., Frølund, B., Odum, S. & Nielsen, P.H. 2003. Monitoring and characterisation of bacteria in corroding district heating systems using fluorescence in situ hybridisation and microautoradiography. *Water Science and Technology* 47 (5): 117–122.

Kleist, B. 2007. District cooling best practices: Piping systems. International District Cooling Conference. 14.–17.1.2007, Abu Dhabi, Arabiemiraatit. Verkkodokumentti. http://www.districtenergy.org/pdfs/07InternationalConference/Proceedings/FVB_B_Kleist_Piping.pdf. Viitattu 10.1.2015.

Korsman, J., de Boer, S. & Smits, I.M. 2008. Cost benefits and long term behaviour of a new all plastic piping system. The 11th International Symposium on District Heating and Cooling, 31.8–2.9.2008, Reykjavik, Islanti. Verkkodokumentti. https://dhc2008.hi.is/session/greinar/p60_Korsman_deBoer.pdf. Viitattu 13.1.2015.

Kotilainen, S. 2015. Katseilta piilossa. *Helen asiakaslehti* 1/2015: 18–21.

Laitinen, K. 2012. Korroosio. Verkkodokumentti. http://www.terasrakenneyhdistys.fi/fin/t_k_ja_jaostot/pintakasittelyjaosto/korroosio_yleensa/. Päivitetty 6.8.2012. Viitattu 10.1.2015.

Lehtola, M.J., Miettinen, I.T., Keinänen, M.M., Kekki, T.K., Laine, O., Hirvonen, A., Vartiainen, T. & Martikainen, P.J. 2004. Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes. *Water Research* 38 (17): 3769–3779.

Little, B. & Ray, R. 2002. A perspective on corrosion inhibition by biofilms. *Corrosion* 58 (5): 424–428.

MacDougall, B. & Graham, M.J. 2002. Growth and stability of passive films. Teoksessa: Marcus, F. (toim.). *Corrosion mechanisms in theory and practice*. 2. painos. Marcel Dekker, Basel, Sveitsi: 189–216.

Metallurgy & Material Engineering 2009. Environmental effects. Verkkodokumentti. http://met-engineering.blogspot.fi/2009/06/environment-effects_18.html. Viitattu 5.3.2015.

NDT Resource Center 2015. Corrosion. Verkkodokumentti. https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical_Chemical/Corrosion.htm. Viitattu 6.3.2015.

Nordic Innovation Centre 2004. Monitoring corrosion in district heating systems. Project number: 00071. Final report. Verkkodokumentti. <http://www.nordicinnovation.org/Publications/monitoring-corrosion-in-district-heating-systems/>. Viitattu 20.1.2015.

Nordling, M. 2004. Mikrobiell aktivitet i fjärrkylenät. *Svensk Fjärrvärme. Forskning och Utveckling* 2004: 110. http://www.svenskfjarrvarme.se/Global/Rapporter%20och%20dokument%20INTE%20Fj%C3%A4rrsyn/FOU-rapporter%20INTE%20Fj%C3%A4rrsyn/Hetvattenprogrammet,%20rapporter/2004/Mikrobiell_aktivitet_i_fjarrkylenat_FOU_2004-110.pdf.

NRG 2014. Diffuusiosuojattu SLA® Barrier Pipe. Verkkodokumentti. http://www.nrgfinland.fi/images/pdf/NRG_EGE1762FI_SLA_15.09.14.pdf. Viitattu 13.1.2015.

Rahman, M.M. 2006. Carbonyldrazide vs hydrazine: a comparative study. Verkkodokumentti. <http://www.nace-jubail.org/Meetings/Forum/TueAft/SWCC.pdf>. Viitattu 23.2.2015.

Rao, N.S. 2012: Corrosion control in chilled water pipes. *Cooling India* May/2012: 66–72.

Rothwell, N. & Tullmin, M. 2000. *The corrosion monitoring handbook*. Coxmoor Publishing Company, Information Press, Oxford, UK. 180 s.

SABIC Innovative Plastics 2013. Oxygen and water permeability. Verkkodokumentti. http://www.pod-sabic-ip.com/KBAM/Reflection/Assets/Thumbnail/10620_4.pdf. Viitattu 30.1.2015.

Schulz, K.L. 2006. Dissolved oxygen. Verkkodokumentti. <http://www.esf.edu/efb/schulz/Limnology/Oxygen.html>. Viitattu 24.3.2015.

Shandong Taihe Water Treatment 2013. Carbohydrazide. Verkkodokumentti.
<http://www.thwater.net/09-Carbohydrazide.htm>. Viitattu 5.3.2015.

Sipilä, K., Ranne, A. & Koljonen, T. 2000. Modular district heating system MODiS. VTT tiedotteita - Research notes 2071. 142 s.
<http://www2.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2071.pdf>.

SKY (Suomen Korroosioyhdistys) 1988. Korroosiokäsikirja. Hangon Kirjapaino Oy, Hanko. 966 s.

Sridhar, N., Dunn, D.S., Brossia, C.S., Cragolino, G.A. & Kearns, J.R. 2005. Chapter 19 - Crevice corrosion.
http://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/MNL/PAGES/MNL11025M.htm. Teoksessa: Baboian, R. (toim.). Corrosion tests and standards: Application and interpretation. 2. painos. ASTM International, Baltimore: 221–232.

Teknologioteollisuus 2015. Kaukolämpö ja kaukojäähdytys. Verkkodokumentti.
<http://www2.teknologioteollisuus.fi/fi/palvelut/kaukolampo-ja-kaukojaahdytys.html>. Päivitetty 18.2.2015. Viitattu 22.2.2015.

Thierry, D. & Sand, W. 2002. Microbially influenced corrosion. Teoksessa: Marcus, F. (toim.). Corrosion mechanisms in theory and practice. 2. painos. Marcel Dekker, Basel, Sveitsi: 563–603.

THL (Terveyden ja hyvinvoinnin laitos) 2014. Ravinteiden ja putkistomateriaalien vaikutus veden laatuun. Verkkodokumentti.
<https://www.thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/talousvesi/mikrobikasvu-vesijohtoverkostossa/ravinteiden-ja-putkistomateriaalien-vaikutus-veden-laatuun>. Päivitetty 16.12.2014. Viitattu 1.4.2015.

TRY (Teräsrakenneyhdistys) 2015. Teräs kosketuksissa muiden materiaalien kanssa - Korroosionkestävyys. 11 s. Verkkodokumentti.
http://www.terasrakenneyhdistys.fi/document.php/1/893/ters_kosketuksissa_muiden_materiaalien_kanssa_28052013_try.pdf/41b6acd9c63b860968fbb4f7e449088f. Viitattu 5.4.2015.

Tsubakizaki, S., Takada, M., Gotou, H., Mawatari, K., Ishihara, N. & Kai, R. 2009. Alternatives to hydrazine in water treatment at thermal power plants. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review 46 (2): 43–47.

TTL (Työterveyslaitos) 2014. OVA-ohje: hydratsiini. Verkkodokumentti.
<http://www.ttl.fi/ova/hydratsi.html>. Päivitetty 15.8.2014. Viitattu 1.2.2015.

Uponor 2015. Kaukojäähdytys ja PE-putket. Sähköpostiviesti 9.1.2015.

Valuatlas 2014. Polyeteeni (PE). Verkkodokumentti.
http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PE_FI.pdf. Viitattu 10.1.2015.

- Videla, H.A. 2002. Microbial inhibition of corrosion. Biocorrosion summer school. Portsmouth, UK, July 8–13, 2002. Verkkodokumentti.
http://www.efcweb.org/efcweb_media/Downloads/EFC+WP10/Videla_02.PDF. Viitattu 28.1.2015.
- Videla, H.A. & Herrera, L.K. 2005. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. Research review. *International Microbiology* 8: 169–180.
- Vihervaara, H. 2015a. Yritysesittely: Tutustu GF Piping Systemsiin. Yritystapaaminen 22.1.2015.
- Vihervaara, H. 2015b. PE ja mikrobit. Sähköpostiviesti 23.1.2015.
- Vihervaara, H. 2015c. HDPE-putket kaukojäähdytyksessä. Sähköpostiviesti 26.1.2015.
- Vinka, T.-G., Almquist, J. & Gubner, R. 2005. Korrosionrisker vid användning av polyetenrör i fjärrkylesystem. *Svensk Fjärrvärme. Forskning och Utveckling* 2005: 135.
http://www.svenskfjarrvarme.se/Global/Rapporter%20och%20dokument%20INTE%20Fj%C3%A4rrsyn/FOU-rapporter%20INTE%20Fj%C3%A4rrsyn/Hetvattenprogrammet,%20rapporter/2005/Korrosionsrisker_vid_anvanding_av_polyetenror_i_fjarrkylesystem_FOU_2005-135.pdf.
- Wuertz, S., Okabe, S. & Hausner, M. 2004. Microbial communities and their interactions in biofilm systems: an overview. *Water Science and Technology* 49 (11–12): 327–336.

