

**Tea Ruha**

**POLTTOLAITOKSEN VEDENKÄSITTELY**

**Hydratsiinin korvaaminen vastaavalla kemikaalilla**

**Opinnäytetyö**

**KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU**

**Sähkötekniikan koulutusohjelma**

**Toukokuu 2011**



**TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ**

<b>Yksikkö</b> Ylivieska	<b>Aika</b> toukokuu 2011	<b>Tekijä/tekijät</b> Tea Ruha
<b>Koulutusohjelma</b> Sähkötekniikka		
<b>Työn nimi</b> POLTTOAITOKSEN VEDENKÄSITELY. Hydratsiini korvaaminen vastaavalla kemikaalilla		
<b>Työn ohjaaja</b> Kari Pieniniemi	<b>Sivumäärä</b> 59+4	
<b>Työelämäohjaaja</b> Veli-Matti Sorvisto		
<p>Opinnäytetyössäni tutkin matalapainekattilavettä sekä sen valmistukseen käytettäviä menetelmiä. Tutkin lisäksi eri kattilavesikemikaaleja, käyttötarkoituksia, vaikutustapoja sekä kemikaalien annostelumääriä.</p> <p>Työssä selostetaan myös KemFine Oy:n Kokkolan tehtaan jätteenpolttolaitoksen kattilaveden valmistusprosessi sekä selvitetään mitä muutoksia uuden kemikaalin käyttöönotto aiheuttaisi vedenkäsittelyjärjestelmässä.</p> <p>Työssä tehtiin myös kustannusvertailu eri kemikaalien välillä.</p> <p>Opinnäytetyö sisältää salaisen osuuden.</p>		
<b>Asiasanat</b> Alkalointi, hydratsiini, ioninvaihto, kattilavesi, KemFine Oy, kemiallinen hapenpoisto, kovuuden poisto, käänteisosmoosi, terminen kaasunpoisto, täyssuolanpoisto, vedenpehmennys, vesianalyysi		

**ABSTRACT**

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	<b>Date</b> may 2011	<b>Author</b> Tea Ruha
<b>Degree programme</b> Electrical Engineering		
<b>Name of thesis</b> WATER TREATMENT IN AN INCINERATION PLANT REPLACING. Hydrazine with similar chemicals		
<b>Instructor</b> Kari Pieniniemi	<b>Pages</b> 59+4	
<b>Supervisor</b> Veli-Matti Sorvisto		
<p>This thesis studied the low pressure boiler water, and its manufacturing methods. In addition, the boiler water treatment chemicals, uses, impacts, and ways of handling the quantities of chemicals were examined.</p> <p>The thesis described the manufacturing process of the boiler water in the incineration plant of KemFine Oy Kokkola plant and explored what changes a new chemical water treatment system would bring about.</p> <p>There was also a cost comparison between the different chemicals.</p>		
<p><b>Key words</b></p> <p>Alkalization, hydrazine, ion exchange, boiler water, KemFine Ltd, chemical oxygen removal, hardness removal, reverse osmosis, thermal degassing, full desalination, water softening, water analysis</p>		

## KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

<b>Carryover</b>	Ilmiö, jossa pienet kattilavesipisararat tempautuvat höyryn mukaan ja kuljettavat mukanaan veteen liuenneita aineita.
<b>Dispersio</b>	Nestemäisessä tai kiinteässä faasissa olevien hienojakoisten, kolloidiala suurempien, partikkeleiden tasaisesti jakautunutta stabiilia systeemiä.
<b>Elektrolyytti</b>	Aine, joka liuottimeen liuenneena tai sulassa tilassa johtaa sähköä ja jonka sähkövirta hajottaa kemiallisesti. Yleisimpiä elektrolyyttejä ovat emäkset, hapot ja suolojen vesiliuokset. Elektrolyyttiliuoksessa ionit kuljettavat liikkuaessaan sähkövarauksia ja ionien liike tuottaa sähkövirtaa.
<b>Hide-out</b>	Fosfaatin saostuminen ja uudelleen liukeneminen, kun kattilan paine/lämpötila muuttuu tehonnoston tai laskun yhteydessä.
<b>Hygroσκοoppinen</b>	Aine, joka imee ilmasta kosteutta.
<b>Kolloidi</b>	Seostyyppi, jota voidaan pitää homogeenisen ja heterogeenisen seoksen välimuotona. Kolloidiliuoksessa hiukkaset ovat niin hienojakoisia, ettei seosta voida pitää heterogeenisena, mutta silti suurempia kuin homogeenisen seoksen molekyylitaso hiukkaset.
<b>Lauhde</b>	Kulutuspisteissä lauhtunutta höyryä.
<b>Lisävesi</b>	Lauhde- ja ulospuhalluksen aiheuttamien häviöiden korvaamiseksi vesi- ja höyrykiertojärjestelmään tuodaan ulkopuolelta vettä.
<b>Molekyyli</b>	Kemiallisen yhdisteen pienin rakenneosanen, jolla vielä on alkuperäisen aineen ominaisuudet. Molekyyli koostuu kahdesta tai useammasta alkuaineesta.
<b>Rakennekaava</b>	Ilmaisee molekyylien atomien lukumäärän ja kuinka atomit ovat sitoutuneet toisiinsa.
<b>Vesi-höyrypiiri</b>	Suljettu piiri, jossa vesi ja höyry kiertävät kattilassa ja höyryn kulutuskohteilla. Vesi-höyrypiiristä poistuu vettä vuotojen ja ulospuhalluksen kautta. Poistunut vesi korvataan lisävedellä.

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**  
**SISÄLLYS**

1	JOHDANTO .....	1
1.1	Työnkuvaus ja tavoitteet .....	1
1.2	KemFine Oy:n esittely .....	1
2	JÄTTEENPOLTTOLAITOS .....	3
2.1	Sulapesäkattila .....	3
2.2	Tulitorvi-tuliputkikattilat .....	5
3	VEDEN EPÄPUHTAUDET .....	6
4	OHJEARVOSUOSITUKSET VEDEN JA HÖYRYN LAADULLE .....	8
5	VEDEN JA HÖYRYN LAADUN VALVONTAPARAMETRIT .....	10
5.1	pH .....	10
5.2	Sähkönjohtavuus .....	12
5.3	Kokonaiskovuus .....	13
5.4	Alkaliteetti .....	14
5.5	Väri (väriluku) .....	15
5.6	KMnO <sub>4</sub> -kulutus .....	15
5.7	Liuennut happi .....	16
5.8	Hiilidioksidi CO <sub>2</sub> .....	17
5.9	Silikaatti SiO <sub>2</sub> .....	17
5.10	Natrium, Na .....	17
5.11	Rauta, Fe ja kupari, Cu .....	18
5.12	Näytteenotto .....	18
6	VESIKEMIAA .....	20
6.1	Magnetiittikalvon muodostuminen ja sen ylläpito .....	20
6.2	Magnetiittikalvon ylläpitäminen .....	21
7	SYÖTTÖVEDEN VAATIMUKSET SEKÄ KÄYTETYT LAITTEISTOT .....	22
7.1	Kovuuden poisto .....	23
7.2	Täyssuolanpoisto .....	26
7.3	Käänteisosmoosi (RO) .....	28
7.4	Elektrodialyysi (ED) .....	30
7.5	Elektrodeionisaatio (EDI) .....	31
7.6	Terminen kaasunpoisto .....	32
9	SYÖTTÖVEDEN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ .....	38
10	KATTILAVEDEN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ .....	39
11	HÖYRYN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ .....	40
12	VEDEN KÄSITTELY .....	41
12.1	Hapenpoistokemikaalit .....	42
12.2	Orgaaniset hapenpoistokemikaalit ja amiinit .....	45
12.3	Kovuudenpoistokemikaalit .....	45
12.4	Ammoniakki NH <sub>3</sub> ja muut neutraloitavat, haihtuvat amiinit .....	45
12.5	Alkalointi .....	49
12.6	Ulospuhallus .....	51
12.7	Lauhteen käsittely .....	51
12.8	Lisävesi .....	55
12.9	Kemikaalin valinnassa huomioitavia asioita .....	56
13	HYDRATSIINI, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	57

- Liite 1. DENÅ:n vesisuositukset eri käyttöpaineille ja kattilatyypeille.
- Liite 2. ASME:n suositukset lieriökattilan syöttö- ja kattilavedelle eri paineluokilla.
- Liite 3. VGB:n suositus vesihöyrykiertojärjestelmän laadunvalvonnassa tehtävistä määrityksistä.
- Liite 4/1-4/3. OVA-ohje hydratsiini.

# 1 JOHDANTO

## 1.1 Työnkuvaus ja tavoitteet

Opinnäytetyössäni tutkin matalapainekattilavettä sekä vesien valmistukseen käytettäviä menetelmiä. Lisäksi tutkin eri kattilavesikemikaaleja, niiden käyttötarkoitusta, kemikaalien vaikutustapoja sekä kemikaalien annostelumääriä.

Työssä selostetaan myös KemFine Oy Kokkolan tehtaan polttolaitoksen kattilaveden valmistusprosessi sekä selvitetään mitä mahdollisia muutoksia uuden kemikaalin käyttöönotto aiheuttaisi vedenkäsittelyjärjestelmässä.

Työssä tehtiin myös kustannusvertailu eri kemikaalien välillä.

## 1.2 KemFine Oy:n esittely

KemFine Oy:n hienokemikaalitehdas sekä siihen liittyvä kattila- ja polttolaitos sijaitsevat Kokkolan suurteollisuusalueella.

Orgaanisten hienokemikaalien valmistus alkoi Kokkolassa vuonna 1984 Kemira Fine Chemicalsin nimellä. Vuonna 2004 pääomasijoitusyhtiö 3i ja yhtiön toimiva johto ostivat sen Kemiralta. Nimi vaihtui KemFine Oy:ksi. KemFine Oy:llä oli myös tehdas Skotlannissa.

KemFine Oy:n kemikaalitehtaalla valmistetaan orgaanisia hienokemikaaleja mm. kasvin-suojeluaineita ja välituotteita. Näitä ovat mm. agrokemikaalit ja lääkeaineintermediaatit. KemFine Oy:n tuotantoyksiköitä ovat synteesilaitos, MAP-tehdas ja Monituotetehdas (Moni1- ja Moni2-tuotantolaitos) sekä jätteenpolttolaitos. Tuotantolaitoksen tuotantokapasiteetti on noin 6800 ton/vuosi.

Tuotannossa voi olla yhtä aikaa kuusi erilaista loppu- tai välituotetta. Prosessit toimivat panosprosessiperiaatteella. Prosesseja tarkkaillaan ja ohjataan digitaalisella prosessiautomaatiojärjestelmällä. Tuotteiden raaka-aineena on käytössä orgaanisia hiilivetyjä. Raaka-aineena käytetään lisäksi happoja ja emäksiä sekä erilaisia suoloja. Prosessiperäiset jätteet, osa vesijätteistä ja jätehönkäkaasut poltetaan hienokemikaalitehtaan kattila- ja polttolaitoksella.



## 2 JÄTTEENPOLTTOLAITOS

Jätteenpolttolaitoksella poltetaan kaasumaisia ja nestemäisiä jätteitä. Nestemäiset jätteet ovat peräisin hienokemikaalitehtaan orgaanisista liuotinainejätteistä, jätevesistä sekä jätelietteistä ja tislaujäännöksistä. Nämä syötetään sulapesäkattilaan. Tämän lisäksi sulapesäkattilaan syötetään jätekaasut, joiden osuus poltosta on 15-30 %. Kaasumaiset aineet ovat peräisin prosessista tai varastosäiliöistä vapautuvista hönkäkaasuista. Liuotinjätteiden osuus on polttolaitoksessa käsiteltävästä jättemäärästä on 10-20 % ja jätevesien osuus 60-70 %. Polttolaitoksella on lupa polttaa 28000 ton/vuosi jätevettä, mutta tällä hetkellä kapasiteetti on noin 19000 ton/vuosi.

Polttolaitoksella on lisäksi käytössä höyry- ja lämpökeskus. Se käsittää kaksi raskasöljykäyttöistä höyrykattilaa. Niiden kattilateho on 8 MW/kattila. Sekä yksi raskasöljykäyttöinen kaukolämpövesikattila, jonka kattilateho on 8 MW. Nämä kattilat ovat varakattiloita jätteenpolttokattilan huoltojen sekä häiriöiden ajaksi.

Häiriön sattuessa jätekaasut johdetaan soihtuun, joka on aina valmiustilassa. Muut jätteet (liuotinjätteet, jätevedet) johdetaan varastosäiliöihin. Varastointikapasiteetti on maksimissaan 2-3 viikkoa riippuen tuotettavista tuotteista. (Länsi-Suomen ympäristökeskus 2008). Soihdussa, joka toimii varajärjestelmänä, käytetään polttoaineena propania.

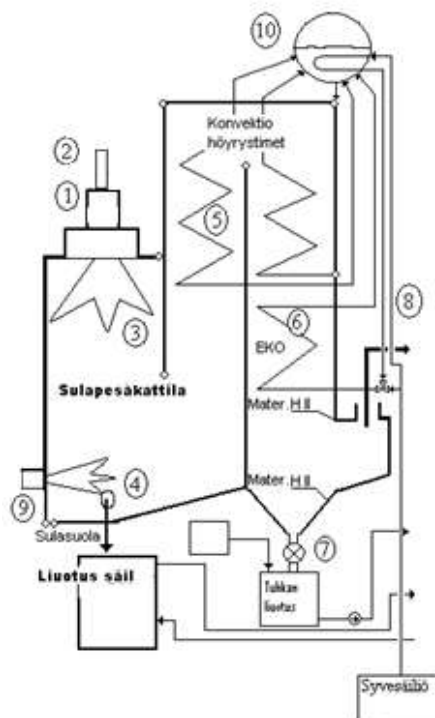
### 2.1 Sulapesäkattila

Sulapesäkattilan lämmitys ja lämpötila tuotetaan raskaalla polttoöljyllä (POR). POR:n lisäksi energiaa tulee myös liuotinjätteistä. Kattilan lämpötila on noin 850-1100 °C, jos savukaasujen viipymäaika uunissa on noin 2,0 sekuntia. Tällä savukaasujen viipymällä sekä lämpötilalla, orgaaniset yhdisteet palavat hiilidioksidiksi ja vedeksi sekä epäorgaaniset komponentit sulavat uunin pohjalle. Sieltä ne johdetaan sulaneessa muodossa hyötykäyttäväksi pesukierron vesiin. Sulapesäkattilan alaosassa on jälkipoltin. Se on toiminnassa tai lukittuna samanaikaisesti pääpoltin kanssa. Jälkipoltin polttoaineena käytetään ke-

vyttä polttoöljyä (POK). Toiminnan keskeytymistapauksissa jälkipolttimen avulla varmistetaan, ettei tulipesään jää palavia aineita.

Uunin lämpötilan ollessa  $>850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aloitetaan jätteen syöttö sulapesäkattilaan. Jätteen syöttäminen alemmassa lämpötilassa on estetty lukituksin.

Kuviossa 1 on esitetty sulapesäkattilan toimintaperiaate. Sulapesäkattilaa lämmitetään raskaalla polttoöljyllä (1). Orgaanisten ja epäorgaanisten jätEFRaktioiden syöttö ylhäältä kattilaan (2). Sulapesäkattilan yläosassa on pääpoltin. Uunin lämpötila yläosassa on  $850\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3). Orgaaniset jätteet palavat ja epäorgaaniset komponentit sulavat uunin pohjalle. Sieltä ne menevät liuotussäiliöön (4). Savukaasu kiertää kattilan pohjalta takaisin yläosaan ns. 2-veto (5) ja ylhäältä takaisin alaosaan, ns. 3-veto (6). Syntyvä tuhka erotellaan 3-vedossa sen pohjalta ja liuotetaan veteen erillisessä säiliössä. Sen jälkeen se syötetään selkeyttiin (7). Muodostuneet savukaasut menevät kattilasta puhdistettavaksi venturipesurille (8). Sulapesäkattilan alaosassa on jälkipoltin. Se on toiminnassa samanaikaisesti pääpolttimen kanssa (9). Polttoaineena jälkipolttaja käyttää kevyttä polttoöljyä. Kuumista palamis-kaasuista saadaan myös höyryä, joka hyödynnetään tuotantoprosesseissa (10).



KUVIO 1. Sulapesäkattilan toimintaperiaate.

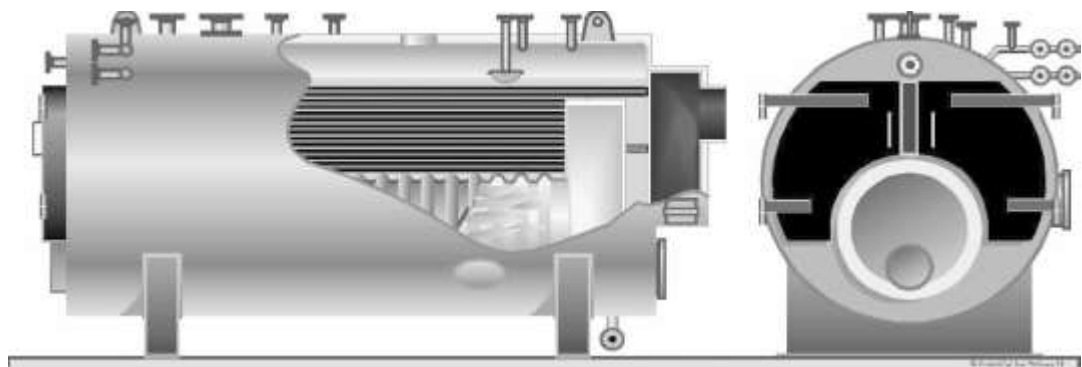
## 2.2 Tulitorvi-tuliputkikattilat

Polttolaitoksella on lisäksi käytössä kaksi raskasöljykäyttöistä kattilatehoiltaan 8 MW:n tehoista höyrykattilaa. Nämä kattilat toimivat lähinnä varakattiloina jätteenpolttokattilan huoltojen/häiriöiden aikana.

Tulitorvi-tuliputkikattila ovat rakenteeltaan kolmivetoinen kattila. Siinä savukaasut virtaavat tulitorvessa tulitorven sisäpuolella. Kattilassa voi olla yksi tai kaksi tulitorvea. Ensimmäisen vedon muodostaa tulitorvi ja toisen sekä kolmannen vedon muodostavat tuliputket. Alhaalla keskellä kattilaa on suuri tulitorvi, jossa polttimella poltetaan polttoainetta (polttoöljyä tai maakaasua).

Muodostuvat savukaasut menevät kääntökammion kautta tuliputkiin ja sieltä kattilan etuosaan, josta ne kääntökammion kautta menevät toisia putkia myöten kattilan perään. Kattilan perästä savukaasut viedään savupiippuun. Tulitorven ja tuliputken ympärillä on vesitila. Höyrykattiloissa on kattilan yläosassa höyrytila, josta höyry menee höyryputkistoon.

Tulitorvi-tuliputkikattilassa on tehoon verrattuna suuri vesimäärä. Ne voivat toimia varajana tai ne tasaavat kuorman vaihteluita. Tulitorvi-tuliputkikattila kuuluu suurvesitilakattiloihin. Niiden teho voi maksimissaan olla 15 MW. Paine on yleensä alle 20 bar. (Kuvio 2) (Huhtinen, Kettunen, Nurminen & Pakkanen 2000, 112).



KUVIO 2. Tulitorvi-tuliputkikattila.

### 3 VEDEDEN EPÄPUHTAUDET

Ilmakehään haihtuva vesihöyry on puhdasta. Sadepisaroina maahan putoava vesipisara liuottaa ilmakehästä itseensä kaasumaisia epäpuhtauksia. Näitä ovat mm. happi, typpi, hiilidioksidi sekä rikin ja typen oksidit. Lisäksi vesi liuottaa maaperästä itseensä mineraaleja. Näitä mineraaleja ovat mm. kalsiumkarbonaatti ( $\text{CaCO}_3$ ) eli kalkkikivi, magnesiumkarbonaatti ( $\text{MgCO}_3$ ) eli dolomiitti, piioksidi ( $\text{SiO}_2$ ) eli silikaatti, natriumkloridi ( $\text{NaCl}$ ) eli ruokasuola, metalleja ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ) ja orgaanisia eloperäisen luonnon hajoamistuotteita. (Huhtinen, Korhonen, Pimiä & Urpalainen 2008, 26-27).

Kalsium  $\text{Ca}^{2+}$ , magnesium  $\text{Mg}^{2+}$  ja silikaatti  $\text{SiO}_2$  ovat pahimpia kattilakiven muodostajia. Nämä saostuvat lämpöpinnoille aiheuttaen kattilakiveä. Kattilaveden lämpötilan kohotessa saostuvat kalsium ja magnesium, jonka seurauksena ne kovettuvat karbonaateina ja sulfatteina suolapitoisuuden kasvaessa. Piioksidi voi saostua suolojen mukana tai se muodostaa alumiinin kanssa silikaatteja. Tästä seuraa huonosti lämpöä johtava ja vaikeasti poistettava silikaattikerrostuma. Höyrynpaineen kasvaessa, silikaatti liukenee höyryyn ja kulkeutuu turbiinin siivistöön. Lämpökuormituksen jatkuessa silikaatti väkevöityy kuumien pintojen lähelle. Lämpökuormituksen vähentyessä siirtyy silikaatti putken reunalle laimentaen silikaattipitoisuutta virtausvyöhykkeessä. Tätä ilmiötä sanotaan hide-out ilmiöksi eli piiloutumisilmiöksi. (Huhtinen ym. 2008, 26).

Myös alkalit, natrium ja kalium voivat saostuvat turbiinin siivistöön. Tästä saattaa aiheutua alkalikorroosiota. Natriumia pääsee kattilaveteen mm. kaukolämpövaihtimien tai pumppujen jäähdytysvesivuodoista, kationinvaihtimen natriumvuodoista tai trinatriumfosfaattisyötöstä ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Korroosiota kattilavedessä aiheuttavat rauta ja kupari yhdessä hapen kanssa. Kokonaisrauta ja kokonaiskupari tarkoittavat ionisoituneen raudan ja kuparin kokonaismäärää. Kiinteä rauta, joka kulkeutuu kattilaan, palaa kiinni höyrystyspintoihin mustaksi magnetiittikalvoksi. Magnetiittikalvo ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on paras tunnettu korroosiosuoja. Kupari ja rauta muodostavat galvaanisen korroosioparin, jossa epäjalompi rauta syöpyy. Korroosioparin katodi tulee korkeammassa potentiaalissa olevasta metallikohdasta ja vastaavasti matalammassa poten-

tiaalissa olevasta anodi. Sähköpari, joka muodostuu kahdesta eri metallista, voidaan sähkökemiallisen jännitesarjan avulla määrittää, kumpi metalli toimii anodina. Happipitoisuuseroista aiheutuvan korroosioparin muodostuminen on myös tyypillinen esimerkki korroosioparin syntymisestä. Paikassa, jossa happipitoisuus on alhaisempi, myös potentiaali on alhaisempi. Lisäksi kupari saattaa kerrostua höyrystimeen ja turbiiniin, aiheuttaen korroosiota. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2005, 174-176).

Jäännöshappi on termisessä/kemiallisessa kaasunpoistossa syöttövedeen jääneen ja ilma-voudoissa liuenneen hapen määrä. Höyryn mukana siirtyvä hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) lauhtessaan muodostaa hiilihappoa ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Hiilihappo aiheuttaa lauhteen pH:n laskun. pH:n laskun seurauksena veden happamuus aiheuttaa syöpymistä. Syöpyminen voidaan estää neutraloimalla hiilihappo. Neutralointiin käytetään hydratsiinia ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) tai ammoniakkianostelua ( $\text{NH}_3$ ). (Huhtinen ym. 2008, 26-27).

Lisäveden tarve vaihtelee suuresti eri voimalaitoksilla. Pienipaineisilla laitoksilla veden kovuuden sitominen fosfaatilla riittää veden käsittelyksi.

Kokonaiskovuus muodostuu ohimenevästä kovuudesta ja pysyvästä kovuudesta. Hyvin liukoiset kalsium- ja magnesiumvetykarbonaatit aiheuttavat veden ohimenevän kovuuden, jotka kuumennettaessa saostuvat lämpöpinnoille niukkaliukoisena kalsium- ja magnesiumkarbonaattina. (Pieniniemi 2009, 18).

#### 4 OHJEARVOSUOSITUKSET VEDEN JA HÖYRYN LAADULLE

Ohjearvosuosistusten tavoitteena on auttaa laitosten operaattoreita valitsemaan ja arvioimaan sopivien vedenkäsittelytapojen toimivuutta. Tällä saavutetaan turvallinen ja taloudellinen laitoksen käyttö koko sen elinkaaren ajan. (VGB-R 450 Le 2004, 7).

Vesihöyryjärjestelmän veden käsittelyn tavoitteita on saada vesi-höyryjärjestelmään sellaiset olosuhteet, joissa suojakalvo (magnetiittikalvo) voi muodostua sekä säilyä teräksen pinnalla. Magnetiittikalvo on yleensä erittäin hyvin kiinni teräksen pinnalla. Magnetiittikalvon tuhoaa muutokset kattilaveden laadussa. Näitä muutoksia ovat mm. pH:n lasku, kloridi Cl<sup>-</sup>-ionit tai kupari Cu<sup>2+</sup>-ionit. (Pieniniemi 2009, 1).

Veden laatuvaatimukseen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. höyrykattilan rakenne, käyttöpainne, käytötapa, kattilan suurin paikallinen lämpökuorma ja höyryn käyttötarkoitus.

Eri maiden höyrykattilayhdistykset ovat laatineet ohjearvoja kattilalaitosten vesille. Pohjoismaissa esikuvana on pidetty VGB:n kokemuksia ja laatuvaatimuksia. Yhteispohjoismaisia DENÅ:n suosituksia on laadittu vuodesta 1973 lähtien. (Huhtinen ym. 2000, 300).

Esimerkkejä eri ohjearvoista ovat mm. SFS-EN 12953-10 (tulitorvikattiloille), SFS-EN 12952-12 (laatuvaatimukset syöttö- ja kattilavedelle), DENÅ (Dansk Kedelforening+Ekono+Norsk Dampkedelforening+Ångpanneförening) 1985 (20-160 bar kattiloille), VGB (Verband der Großkraftwerks-Betreiber) (pääasiassa lauhdevoimalaitoksille), TÜV (Saksalainen normi), BS 2486 (Englantilainen normi). (Oja 2011, 95).

Liitteessä 1 on DENÅ:n vesisuositukset eri käyttöpainneille ja kattilatyypeille. (Huhtinen ym. 2000, 301).

Liitteessä 2 on ASME:n suositukset lieriökattilan syöttö- ja kattilavedelle eri paineluokilla (Kaasalainen 2007).

Kattilaveden laadunvalvonnassa kannattaa käyttää uusia ohjearvoja, varsinkin jos kemikaaleja on vaihdettu erilaisiksi. Esimerkiksi jälkiannostelukemikaaleina käytetyt hydratsiin,

ammoniakin ja natriumfosfaatin korvaaminen kokonaan amiiniseoksilla, voi johtaa tilanteeseen, missä kattilaa käytetään jatkuvasti ohjearvojen mukaisella vedellä, mutta veden laatu on niin heikko, että kattila likaantuu nopeasti ja korroosio- ja virumisvaurioiden riski on olemassa. (Karjunen 2009)

DENÅ:n ohjeet ovat laadittu 1983, eivätkä ne anna suojaa korroosiovaurioilta perinteisiä kamikaaleja käytävillä kattiloillakaan. Tämä johtuu siitä, että matala- ja keskipaineisille kattiloille DENÅ:n ohjeet sallivat huonolaatuisen veden. SFS 5549:n korvannut EN-SFS 12952-12-standardi on nostanut matala- ja keskipaineisten kattiloiden laatuvaatimuksia lähemmäksi 160 bar kattiloiden vaatimuksia. (Karjunen 2009).

## 5 VEDEN JA HÖYRYN LAADUN VALVONTAPARAMETRIT

Voimalaitoksen turvalliseen ja taloudelliseen käyttöön liittyy jatkuva veden ja höyryn kemiallisen koostumuksen seuranta sekä prosessin säätö saatujen tietojen perusteella. Tavanomaisimmat näytteenottokohteet ja parametrit ovat kuitenkin samat laitoksen tyypistä riippumatta. Tavanomaisimmat jatkuvatoimisilla mittauksilla eri höyrypiirin kohdissa seurattavat parametrit ovat Littlerin mukaan suora ja kationinvaihdettu johtokyky, pH, liennut happi, silikaatti sekä natrium.

Tarkemman veden ja höyryn laadun seurantaan käsin otetuista näytteistä tehdään seuraavia analyysejä: hiilidioksidi, rauta, kupari, alumiini, kaliumpermanganaatti, orgaaninen kokonaihiili, kokonaiskovuus, kalium, kloridi, sulfaatti, fosfaatti sekä vedenkäsittelykemikaalien pitoisuudet. (Littler 1982, 202).

### 5.1 pH

pH kuvaa veden happamuutta (syövyttävyyttä). Pohjavesien ja pintavesien pH-arvo on yleensä Suomessa lievästi hapan ja on alueella pH 6-7. Veden happamuus johtuu veteen liuenneesta hiilidioksidista. pH-luku ilmaisee positiivisten vetyionien ( $H^+$ ) (protonien) aktiivisuutta liuoksessa. Vesiliuoksen happamuus ilmoitetaan tavallisesti logaritmisella pH-asteikolla. pH on tärkeimpiä tekijöitä metallien liukoisuudessa veteen. (Antila ym. 2005).

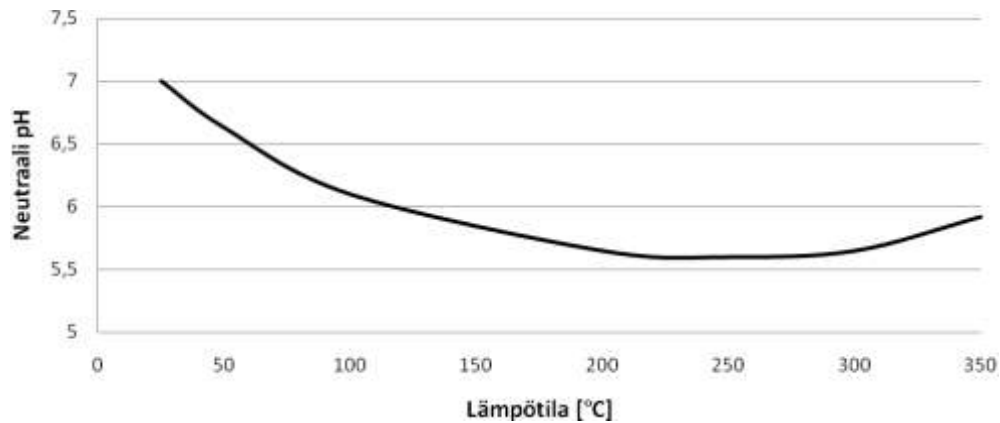
pH-mittaus kuuluu laboratorioden ja kemianteollisuuden prosessien perusmittauksiin. Sen määrittäminen tapahtuu joko happo-emäsindikaattoriaineiden tai sähkökemiallisen pH-mittarin avulla. Tarkoissa mittauksissa on aina käytettävä pH-mittaria, koska indikaattoriaineilla pH:n määrittäminen saadaan likimääräisesti.



TAULUKKO 1. Veden happamuus. (Antila ym. 2005).

0 - 7	Hapan
7	Neutraali
7 - 14	Emäs

pH-arvo on voimakkaasti riippuvainen lämpötilasta ja käyttäytyy kuvion 3 mukaisesti.



KUVIO 3. Neutraalin liuoksen pH-arvon riippuvuus lämpötilasta. (Littler 1992, 160).

Vesihöyrypiirin materiaalien korroosionkestossa on pH:n tarkkailulla tärkeä merkitys. Vesihöyrypiiristä häviää alkalointikemikaaleja kattilan ulospuhallushäviöiden lisäksi veden ja höyryn hävikkinä. Haihtuvia alkaleja vesihöyrykierrosta häviää myös kaasunpoiston yhteydessä lauhduttimessa sekä syöttövesisäiliön kaasunpoistimessa. Tämän vuoksi on normaali toimenpide tarkkailla pH-arvoja yleensä jatkuvatoimisesti prosessin eri kohdissa. Yleensä näytteenottokohdat ovat lauhdepumpun ja kattilan syöttövesipumppujen jälkeen. (Littler 1992, 175-176).

Neutraloivia amiineja käytettäessä lauhteen pH:n mittauksella useista paikoista lauhdejärjestelmässä voidaan varmistaa suojaustaso hiilihapon aiheuttamaa korroosiota vastaan. Jos lauhteen pH on  $<8,3$  on se merkki mahdollisesta korroosiosta. Neutralointia tulisi tällöin vahvistaa. Tosin pH-näytteitä otettaessa lämpötilan tulisi olla  $<32^{\circ}\text{C}$ . Tätä korkeampi lämpötila voi aiheuttaa hiilidioksidin, hapen ja amiinien haihtumisen näytteestä, jolloin mittausulos ei ole oikea. (Pieniniemi 2010a, 37).

SFS-EN 12952-12 standardin mukaan syöttöveden pH:n tulisi olla >9,2 ja kattilaveden 10,5-12,0. SFS 3021 standardi soveltuu kaikentyyppisten vesien pH-arvon määrittämiseen laboratorio- ja kenttä-olosuhteissa.

## 5.2 Sähkönjohtavuus

Konduktiivisuus eli sähkönjohtavuus on resistiivisyyden käänteisarvo. Se on likimain verrannollinen veden suolapitoisuuteen. Konduktiivisuus ilmoitetaan yleensä lämpötilassa 25 °C. SI-järjestelmän mukainen perusyksikkö on  $1/(\Omega \cdot m)$ , jonka johdannaisyksikkö on mS/m, millisiemens/metri =  $\mu S/cm$ . (Huhtinen ym. 2000, 298).

Puhtaalle vedelle sähkönjohtavuus on 0,055  $\mu S/cm$  25 °C:ssa. Sähkönjohtavuus kasvaa lämpötilan noustessa, joten haluttaessa tarkka mittaustulos, tulee näytteen lämpötilan olla  $\pm 2$  °C:een sisällä tavoitelämpötilasta. (Littler 1992, 206-208).

Johtokykyntaus on yksinkertaisin, luotettavin ja käyttökelpoisiin voimalaitoksen veden ja höyryn laadun seurantaparametri. Suolat, epäpuhtaudet ja vedenkäsittelyyn käytetyt kemikaalit, kuten esim. ammoniakki ( $NH_3$ ), muodostavat sähköä johtavia ioneja, kun ne liukenevat veteen. (Littler 1992, 205-206).

Veden sähkönjohtavuus ilmoittaa veteen liuenneiden suolojen eli elektrolyyttien määrän. Mitä enemmän elektrolyyttejä vedessä, sen paremmin se johtaa sähköä. Sähkönjohtavuus aiheutuu lisäksi luonnonvesissä pääasiassa kalsium- ( $Ca^{2+}$ ), natrium ( $Na^+$ ), magnesium- ( $Mg^{2+}$ ), bikarbonaatti- ( $HCO_3^-$ ), sulfaatti- ( $SO_4^{2-}$ ) ja kloridi- ( $Cl^-$ ) ioneista. Sähkönjohtavuuden avulla voidaan laskea veden suolapitoisuus (liuenteen suolan määrä) kertomalla se 6-7,5:lla. Mitä pienempi saostuksen jälkeen oleva johtokyky on, sitä vähemmän vesi kuormittaa ioninvaihtimia. (Pieniniemi, 2010c, 7).

Veden suolapitoisuus vaikuttaa merkittävästi myös teräksen korroosionopeuteen. Ionivaihdetun veden johtokyky on 10-100  $\mu S/cm$ .

SFS-EN 27888 on kansainvälinen standardissa, jossa esitetään kaikentyyppisten vesien sähkönjohtavuuden mittaamenetelmiä.

### 5.3 Kokonaiskovuus

Veden kovuus aiheutuu joko magnesium- ja kalsiumsuolojen karbonaateista eli karbonaattikovuudesta tai näiden suolojen klorideista ja sulfaateista eli mineraalihappokovuudesta. Magnesium- ja kalsiumsuolat saostuvat, kun vettä lämmitetään. Karbonaattikovuuden ja mineraalihappokovuuden yhteismäärä on kokonaiskovuus. Se ilmoitetaan magnesium- ja kalsiumionien summana. Veden kovuusasteen yksikkönä pidetään saksalaista °dH, jossa 1 °dH vastaa 10 mg/l kalsiumoksidia (CaO). Kovuus ilmoitetaan nykyään millimooleina litrassa kalsiumkarbonaatiksi (CaCO<sub>3</sub>) laskettuna. SFS-EN 12952-12 standardin mukaan kovuus pitäisi olla <0,02 mmol/l. Taulukossa 2 on vedenkovuus °dH asteikolla kuvattuna ja taulukossa 3 vastaavasti mmol/l kuvattuna. Taulukko 4 sisältää kovuuden yksikköjen muuntotaulukon.

SFS 3003 standardia käytetään kalsiumin ja magnesiumin summan määrittämiseen pohja-, pinta-, juoma-, kattila- ja syöttövedestä.

TAULUKKO 2. Veden kovuus °dH. (Huhtinen ym. 2000, 298).

luokitus	Kovuus °dH
Erittäin pehmeä	0-2,1
Pehmeä	2,1-4,9
Keskikova	4,9-9,8
Kova	9,8-21,0
Erittäin kova	21,0-

TAULUKKO 3. Veden kovuus mmol/l. (Pieniniemi, 2010c, 5).

Luokitus	Kovuus mmol/l
Hyvin pehmeä	0-0,5
Pehmeä	0,51-1,0
Kovahko	1,01-2,0
Kova	2,01-4,0
Hyvin kova	yli 4,0

TAULUKKO 4. Veden kovuuden yksikköjen muuntotaulukko. (Pieniniemi, 2010c, 6).

Veden kovuuden yksikköjen muuntotaulukko

	°dH	mval/l	mmol/l CaCO <sub>3</sub>	mg/l Ca	mg/l CaO	mg/l Mg	mg/l MgO
°dH	1	0,355	0,178	7,118	10,000	4,317	7,158
mval/l	2,815	1	0,500	20,040	28,040	12,153	20,152
mmol/l CaCO <sub>3</sub>	5,631	2,000	1	40,080	56,079	24,305	40,304
mg/l Ca	0,140	0,050	0,025	1	1,399	0,606	1,006
mg/l CaO	0,100	0,036	0,018	0,715	1	0,433	0,719
mg/l Mg	0,232	0,082	0,041	1,649	2,307	1	1,658
mg/l MgO	0,140	0,050	0,025	0,994	1,391	0,603	1

#### 5.4 Alkaliteetti

Alkaliteetti eli happokapasiteetti on veden puskurikyvyn mitta. Mitä pienempi alkaliteetti on, sitä helpommin veden pH-arvo muuttuu. Taulukossa 5 on kuvattuna alkaliteettiluokitus.

TAULUKKO 5. Alkaliteettiluokitus luonnonvesille. (Pieniniemi, 2010c, 7).

Luokitus	Alkaliteetti mg/l
Normaali	10-60
Happamoitunut tai herkkä happamoitumiselle	<10
Kalkkirikas tai yilannoitettu	>60

Alkaliteettiä aiheuttavat hydroksidi ( $\text{OH}^-$ ), karbonaatti ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ja vetykarbonaatti ( $\text{HCO}_3^-$ ). Lisäksi alkaliteettiä aiheuttavat silikaatit, fosfaatit ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), boraatit, arsenaatit sekä aluminaatit.

Kokonaisalkaliteetti  $\text{HK}_{4,3}$ -arvo tarkoittaa alkaliain kokonaismäärää.  $\text{HK}_{8,2}$ -arvo ilmoittaa happokapasiteetin pH-alueella 8,2. Se ilmoittaa kuinka monta mmol suolahappoa on lisättävä 1 kg:aan vettä, että saavutetaan fenolftaleiinin muutosaste pH 8,2. Tälle on vanha nimitys käytössä p-luku tai p-arvo. (Huhtinen ym. 2000, 299). Lisäksi on käytössä nimityksiä kokonaisalkaliteetti tai m-arvo. (Pieniniemi, 2010c, 7).

Tulos ilmoittaa kattilavedessä olevan vapaan lipeän määrän. Kattilan liika alkalisuus voi tietyissä olosuhteissa aiheuttaa suuria korroosioriskejä etenkin korkeissa paineissa.

SFS-EN 12952-12 standardin mukaan kattilaveden alkaliteetti pitäisi olla 1-15 mmol/l.

SFS 3005 standardissa esitetään titrimetrinen menetelmä veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittämiseksi.

### **5.5 Väri (väriluku)**

Veden väri johtuu yleensä värillisistä orgaanisista yhdisteistä, esim. humushaposta. Metallit, kuten rauta (Fe), mangaani (Mn) lisäävät myös veden väriä. Raakaveden väri on yleensä 20-40 mg Pt/l ja talousvedelle asetettu raja-arvo on <15 Pt/l ja tavoitearvo <5 mg Pt/l. (Pieniniemi, 2010c, 5.).

SFS-EN ISO 7887 on kansainvälinen standardi, joka sisältää kolme värin määrittämenetelmää.

### **5.6 $\text{KMnO}_4$ -kulutus**

Veden laadun mittarina voidaan käyttää sen sisältämän orgaanisen aineen määrää. Sitä mitataan  $\text{KMnO}_4$ -kulutuksen avulla. Mitä pienempi luku on, sitä parempi vesi. (Pieniniemi,

2010c, 4). Kaliumpermanganaattikulutus on lukuarvo ja se ilmoittaa, kuinka paljon kaliumpermanganaattia tarvitaan yhdessä kg:ssa vettä olevien orgaanisten epäpuhtauksien eli humuksen hapettamiseksi. Täyssuolanpoistolaitokseen syötettävän veden  $\text{KMnO}_4$ -kulutus pitäisi olla alle 10 mg/kg ja lisäveden alle 3 mg/kg (Huhtinen ym. 2000, 299).

$\text{KMnO}_4$ -kulutus voidaan ilmoittaa myös kemiallisen hapenkulutuksen avulla,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ -arvona.  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  on  $0,25 \times \text{KMnO}_4$ -kulutus. Raakaveden  $\text{KMnO}_4$ -kulutusta käytetään kemiokaaliannostuksen likimääräisenä mittana kemiallisessa vedenpuhdistuksessa.

SFS 3036 standardissa esitetään kemiallisen hapen kulutuksen ( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ -arvon tai  $\text{KMnO}_4$ -luvun) määrittäminen permanganaattihapetuksella.

VGB:n on esittänyt suosituksen vesihöyrykiertojärjestelmän laadunvalvonnasta (liite 3).

## 5.7 Liuennut happi

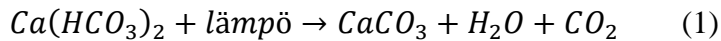
Korroosion estämiseksi vesi-höyrypiirissä on tärkeää pitää lauhteen ja syöttöveden happipitoisuus riittävän matalalla tasolla. Sillä on merkitystä kattilaputkien korroosion hallinnassa. Happipitoisuutta mitataan yleensä syöttövedestä ennen ja jälkeen syöttövesipumppujen, jolloin nähdään, kuinka terminen kaasunpoistin toimii sekä nähdään kuinka paljon happea kulkeutuu kattilaan. Happipitoisuudet ilmoitetaan yleensä yksikössä  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . (Littler 1992, 176, 202).

Hapen mittaus on mahdollista tehdä tarkasti ja luotettavasti jatkuvatoimisia happianalysointilaitteita käyttämällä. Korroosio on merkittävää, jos happipitoisuus on yli 50 ppb.

SFS-EN 12952-12 standardin mukaan jäännös happi pitäisi olla  $<20 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

## 5.8 Hiilidioksidi CO<sub>2</sub>

Hiilidioksidi on vesi-höyrykierrossa yleinen epäpuhtaus. Sen mittaaminen on vaikeaa, mutta määrän voi karkeasti arvioida johtokykymittauksen perusteella. Hiilidioksidi pääsee kattilaan lisäveden mukana sekä vapaana hiilidioksidina että vetykarbonaattina. Vetykarbonaattisuolat (kalsiumbikarbonaatti (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) hajoavat kattilassa hiilidioksidiksi ja kalsiumkarbonaatiksi (CaCO<sub>3</sub>). (Kohan 1997, 544).



Lisäksi hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) muodostuu kattilassa raakavedessä olevista luonnon orgaanisen aineksen ja käytettyjen orgaanisten jälkiannostelukemikaalien termisessä hajoamisessa. Hiilidioksidi pääsee höyryn mukana lauhteeseen, josta se veteen liuetessaan muodostaa hiiliterästä hyvin syövyttävää hiilihappoa (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). (Kohan 1997, 544).



## 5.9 Silikaatti SiO<sub>2</sub>

Silikaattipitoisuutta valvotaan yleensä syöttö- ja kattilavedestä sekä höyryssä jatkuvatoimilla mittauksilla sekä laboratoriomittauksilla. Silikaattipitoisuuden kasvu kattilavedessä kertoo anioninvaihtomassojen ehtymisestä lisävedenkäsittelylaitoksella.

SFS-EN 12952-12 standardin mukaan kattilaveden silikaattipitoisuuden raja-arvo matalapainekattiloilla on 160 mg/l.

## 5.10 Natrium, Na

Joillakin laitoksilla mitataan natriumpitoisuutta (Na<sup>+</sup>) jatkuvatoimisesti lauhteesta sekä syöttövedestä ioniselektiivisillä elektrodeilla. Natriumpitoisuutta mitataan, koska yleensä jäähditysvedet ja huonolaatuinen lisävesi sisältävät natriumia (Na<sup>+</sup>), klorideja (Cl<sup>-</sup>) ja sul-

faatteja ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Tämän vuoksi natriummittaus on tehokas menetelmä jäähdytysvesivuotojen ja huonolaatuisen lisäveden havaitsemisessa. (Littler 1992, 178).

Liuenneet metalli-ionit ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ja  $\text{Ba}^{2+}$ ) voidaan määrittää vedestä atomiabsorptiomenetelmällä (SFS-EN ISO 14911).

### **5.11 Rauta, Fe ja kupari, Cu**

Rauta- ja kuparipitoisuudet kertovat vedenkäsittelyn tehokkuudesta sekä metallien liukenemisprosesseista vesi-höyrypiirissä. Raudan pitoisuuden ollessa  $>50$  ppb, tapahtuu lauhdejärjestelmässä merkittävää syöpymistä. Suuret korroosiotuotepitoisuudet lauhhteessa kertovat lauhdejärjestelmien huonosta korroosiosuojasta. Tästä saattaa syntyä kattilassa kerrostumia, ellei lauhteiden puhdistus ole tarpeeksi tehokasta. (VGB-R 450 Le 2004, 46).

Mittauksen tai näytteenoton tulisi tapahtua jatkuvasta virtauksesta. Raudan spektrofotometrinen määrittäminen laboratorioissa on suhteellisen yksinkertainen ja tarkka raudan pitoisuuden mittaumenetelmä. Suodinnäytteellä voidaan mitata liukenemattoman raudan määrä lauhhteessa. Lauhdeveden riittävä käsittely arvioidaan vertaamalla suodatinta värikarttaan. (Pie-niniemi 2010a, 37).

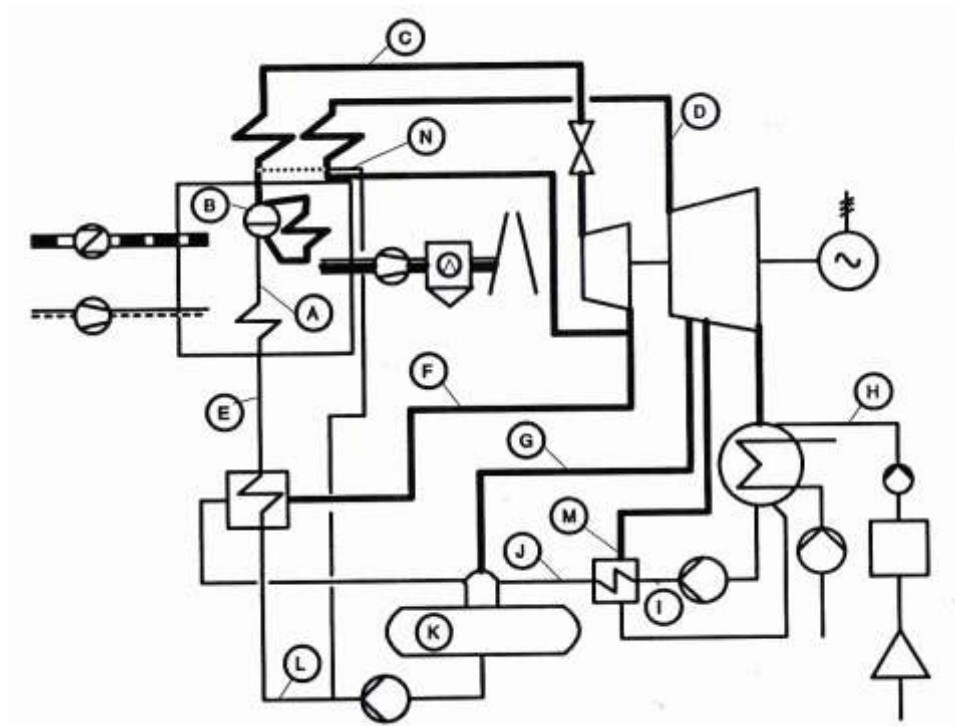
SFS-EN 12952-12 standardin mukaan rautapitoisuus syöttövedessä pitäisi olla  $<0,050$  mg/l. SFS-EN ISO 15586 kuvaa pienten metallipitoisuuksien määrittäystä atomiabsorptiospektrometrisesti grafiittiuunitekniikalla, SFS-EN ISO 15587-1 standardi kuvaa tiettyjen alkuaineiden määrittäystä vedestä (kuningasvesihajotus) ja SFS-EN ISO 15587-2 standardi kuvaa tiettyjen alkuaineiden määrittäystä vedestä. (typpihappohajotus).

### **5.12 Näytteenotto**

Yleensä voimalaitoksissa on käytössä näytteenottokeskus, jonka tarkoitus on helpottaa näyte-erien kokoamista. Näytteenottokeskuksen kautta kulkevat vesi- ja höyrynäytteet. Höyry- ja kuumia lauhteita varten tarvitaan jäähdyttimet ja lauhduttimet. Näytteenottokes-



kuksesta haetaan tai näytteet osittain tai kokonaan johdetaan laboratorioon. Käytössä voi olla myös valvonta-automaatiikkaa, jonka mittalaitteet muuttavat mittausarvot digitaaliviestiksi kunnonvalvonta- tai diagnoosiasemalle. Silloin vain tärkeimmät näytteet tutkitaan laboratoriossa. Vesi- ja höyrynäytteet tutkitaan ja tulokset kirjataan joka päivä. (Huhtinen ym. 2000, 299). Kuviosta 4 näemme tyypillisiä näytteenottoaikoja voimalaitoksilla.



KUVIO 4. Tyypilliset näytteenottoaikat: A) Kattilavesi. B) Kylläinen höyry. C) Tuorehöyry. D) Välitulistettu höyry. E) Syöttövesi ennen kattilaa. F) Korkeapaine-esilämmittimen väliottohöyry. G) Väliottohöyry syöttövesisäiliöön. H) Lisävesi. I) Lauhde pumpusta. J) Lauhde syöttövesisäiliöön. K) Syöttövesisäiliön vesi. L) Säätoventtiilin jälkeinen syöttövesi. M) Matalapaine-esilämmittimeen väliottohöyry. N) Ruiskutusvesi. (Huhtinen ym. 2000, 299).

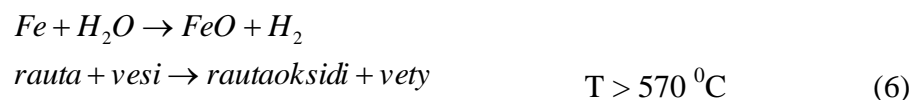
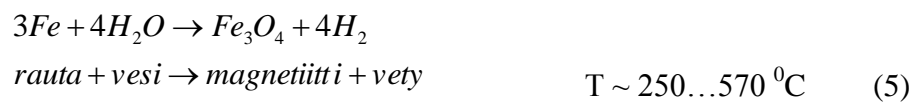
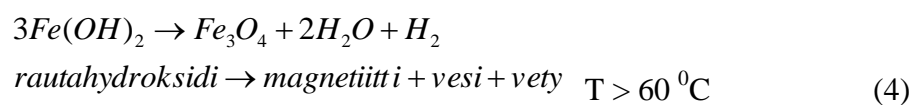
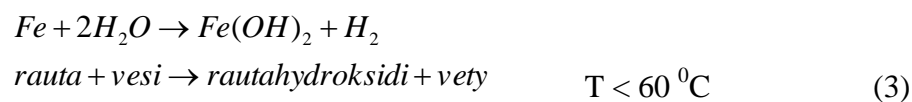
## 6 VESIKEMIAA

Hyvän vesikemian tavoitteita ovat mm. korroosion ja kerrostumien välttäminen, mahdollisimman pitkä käyttöikä kattilalle, kattilan ja höyryturbiinin hyötysuhteen pitäminen mahdollisimman hyvänä, höyrynlaadun pitäminen sopivana käyttökohteisiin nähden, revisiokustannusten pitäminen pieninä sekä tuotantoseisokkien välttäminen. (Oja 2011).

### 6.1 Magnetiittikalvon muodostuminen ja sen ylläpito

Teräksen pinnalle muodostuva kestävä magnetiittikalvo  $Fe_3O_4$  on edellytyksenä vesi-höyrypiirissä käytettävälle teräsputkiston kestävyydelle. Vesi-höyrypiirin vesikemiaan liittyvät toimenpiteiden päämääränä ovat panssarin aikaansaaminen ja ylläpitäminen sekä sen liian paksuuntumisen estäminen.

Raudan ja hapettoman veden välillä tapahtuu lämpötilasta riippuvaisia reaktioita:



Yllä olevat reaktiot ovat yksinkertaistettuja. Alle  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$  lämpötilassa rauta (ferro)hydroksidi on valkoista (3). Lämpötilan noustessa  $>60 \text{ } ^\circ\text{C}$  rautahydroksidi hajoaa magnetiitiksi (4). Reaktionopeus kiihtyy lämpötilan noustessa ja yli  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa re-

aktio tapahtuu yhtäkkiä. Reaktio (5) on keskeisin höyrytekniikassa ja reaktioyhtälä (6) on ei-toivottu, koska siinä syntyy rautaoksidia FeO eikä magnetiittia Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Laiterä, 2005, 32-34).

## **6.2 Magnetiittikalvon ylläpitäminen**

Magnetiittikalvon säilymiselle ja kalvon liiallisen kasvun estämiseksi pidetään yllä suotuisia olosuhteita vesikemialla. Suotuisiin olosuhteisiin vaikuttavat mm. veden pH, happipitoisuus, lämpötila, virtausnopeus, suolapitoisuus, käyttöolosuhteet ja materiaalit ja kerrostumat.

Magnetiittikalvon muodostuminen ei merkitse korroosioreaktion pysähtymistä, vaan dynaamista tasapainoa. Dynaamisessa tasapainossa kalvo uusiutuu koko ajan. Ulommasta kerroksesta irtoaa saman verran magnetiittia kuin sitä muodostuu (Laiterä2005).

## 7 SYÖTTÖVEDEN VAATIMUKSET SEKÄ KÄYTETYT LAITTEISTOT

Vesihöyrypiirin syöttövedelle voimalaitoksilla on asetettu paljon erilaisia vaatimuksia. Niillä on tarkoitus vaikuttaa kattilan ja turbiinin kuntoon sekä käyttöikään. Vedet, jotka tulevat voimalaitokselle ovat luonnonvesiä tai puhdistettua vesijohtoverkoston vettä, joten vesi täytyy käsitellä ennen käyttöä. Veden laadulle asetetut laatuvaatimukset riippuvat kattilan rakenteesta, käyttöpaineesta ja -tavasta, kattilan suurimmasta paikallisesta lämpökuormasta sekä höyryn käyttötarkoituksesta. (Huhtinen ym. 2000, 298).

Mitattavia ominaisuuksia veden laatua arvioitaessa ovat mm. veden pH, sähkönjohtavuus, kovuus, alkaliteetti,  $\text{KMnO}_4$ -kulutus, eri metallien pitoisuudet sekä  $\text{PO}_4$ -pitoisuus. Vesihöyrykierrossa on yleensä jatkuvatoimisia analysointilaitteita useassa eri kohdassa. Näillä mitataan veden ja höyryn laatua. Lisäksi laboratorioanalyysillä mitataan vielä tärkeimpiä ominaisuuksia. (Huhtinen ym. 2000, 298-301).

Merkittävä uhka kattilan hyvinvoinnille on vesi-höyrykiertoon päässeet epäpuhtaudet. Ne aiheuttavat saostumia ja kerrostumia kattilassa ja vesi-höyrypiirin muissa osissa. Väkevöitymisen ja lämpötilan kohoamisen aiheuttaman liukoisuuden pienenemisen seurauksena veteen liuenneet suolat aiheuttavat saostumia pinnoille. Löyhästä magnetiittikalvosta irtoaa myös jatkuvasti hiukkasia, jotka muodostavat kerrostumia. Yleisimpiä kerrostuman muodostajia ovat kuitenkin kovuutta aiheuttavat kalsium- ja magnesiumsuolat, ns. kattilakivi. Muita saostavia aineita ovat useat orgaaniset aineet, joiden hajoamisen seurauksena muodostuu hiiltä. (Laiterä, 2005, 32-34).

Kattilalaitoksen vedenkäsittelyyn kuuluu lisäveden valmistus, kaasunpoisto, kemikaalien annostelu, kattilan ulospuhallus sekä lauhteiden puhdistus. Lisäveden valmistuksessa käytettävä raakavesi tai vesijohtovesi puhdistetaan. Myös merivettä voidaan käyttää. Sen ongelmana on suolapitoisuus, joka on niin korkea, ettei syöttövedtä kannata valmistaa siitä. Tosin käänteisosmoosin ja kalvotekniikan kehitys on parantanut meriveden puhdistuksen kannattavuutta. (Huhtinen ym. 2000, 297-300).

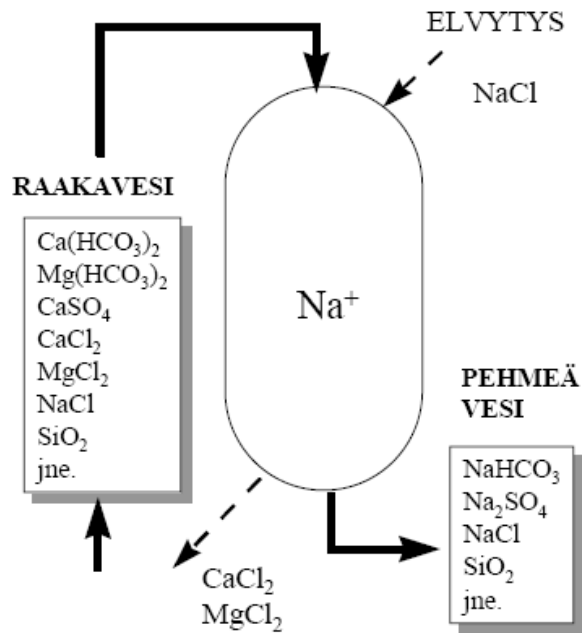
Lisäveden valmistuksessa käytettävästä raakavedestä poistetaan mekaanisesti karkeat epäpuhtaudet, joiden partikkelikoko on  $>10^{-4}$  mm, jonka jälkeen poistetaan kolloidiset epäpuhtaudet, joiden partikkelikoko on  $10^{-4}$ - $10^{-6}$ . Tämä tapahtuu flokkaamalla, selkeyttämällä tai suodattamalla. Kemiallista käsittelyä käyttämällä poistetaan vielä kovuutta aiheuttavat suolat ja liuenneet kaasut. (Huhtinen ym. 2000, 297).

## 7.1 Kovuuden poisto

Kalsium- ja magnesiumionien määrä vedessä tarkoittaa veden kovuutta. Veden kovuuden aiheuttaa pääasiassa kalsium- ja magnesiumsuolat tai kalsium- ja magnesiumyhdisteet. Ohimenevää kovuutta eli karbonaattikovuutta aiheuttaa magnesium- ja kalsiumkarbonaattit. Pysyvän kovuuden eli mineraalikovuuden aiheuttaa magnesium- ja kalsiumkloridit sekä kalsiumsulfaattit. Kokonaiskovuus on karbonaattikovuuden ja mineraalikovuuden yhteismäärä. Se ilmoitetaan magnesium- ja kalsiumionien summana mmol  $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/kg$ . Yleisimmin käytössä on kovuuden yksikkö °dH (deutscher Härtergrad). 1 °dH yksikköä tarkoittaa 10 mg CaO:ta litrassa vettä. (Huhtinen ym. 2000, 298; Neste Oil Oyj, 2006, 86).

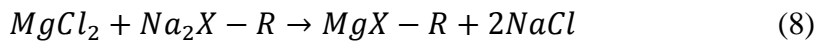
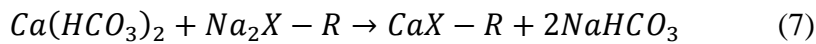
Veden kovuuden poisto tarkoittaaakin karbonaattikovuuden poistoa. Se riittää yleensä <60 bar:n käyttöpaineelle. Kovuutta voidaan poistaa hajottamalla termisesti karbonaattikovuutta tai se voidaan tehdä kemiallisesti lisäämällä veteen alkaleja, kalkkia, soodaa tai trinatriumfosfaattia. Kovuuden poistossa kokonaissuolapitoisuus ei vähene. (Huhtinen ym. 2000, 302).

Höyrynpaineen ollessa 1-20 bar, voidaan kattilassa käyttää myös pehmenettyä vettä. Pehmennyksessä vedessä olevat kovuussuolat (kalsium- ja magnesiumsuolat) poistetaan vaihtamalla ne haitattomiksi natriumsuoloiksi. Veden pehmenys on ioninvaihtoon perustuva menetelmä. Sillä päästään jäännöskovuuteen <0,08 mmol/kg. Kuviossa 5 on veden pehmenyysuodattimen periaatekuva.



KUVIO 5. Pehmennyssuodattimen periaatekuva. (Pieniniemi 2009, 20).

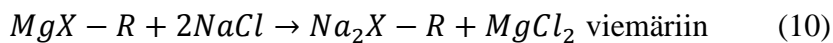
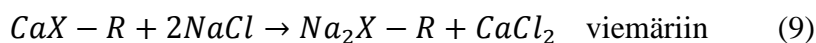
Veden pehennystä kuvaavat reaktioyhtälöt:



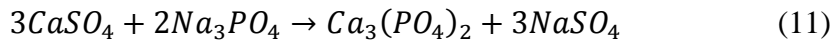
missä:

aktiivinen ryhmä X: sulfonihapporyhmä  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  runkorakenne R: polystyreeni PS (ristitoutettu divinyylibentseeni)

Pehmennyssuodatin elvytetään sen ehdyttyä kylläisellä ruokasuolaliuoksella (NaCl). Elvytys tapahtuu vastavirtahuuhteluna NaCl-liuoksella. (Pieniniemi 2009, 18-20; Huhtinen ym. 2008, 29).



Kemiallisessa kovuuden poistossa kalsium- ja magnesiumionit voidaan poistaa saostamalla ne fosfaatteina esim. trinatriumfosfaatilla ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) (REAKTIOYHTÄLÖ 11), dinatriumvetyfosfaatilla ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) tai natriumdivetyfosfaatilla ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), kompleksoimalla ne orgaanisilla kompleksinmuodostajilla kelaateilla tai käyttämällä polyakrylaatteja.



Liukenemattomat ja pintoihin tarttumattomat kalsium- ja magnesiumfosfaatit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ) poistetaan ulospuhalluksen kautta. Fosfaatit puskuroivat kattilavesi äkillisiä pH-vaihteluja vastaan. (REAKTIOYHTÄLÖ 12). Fosfaatin annostelumäärät kasvavat, jos sitä käytetään kattilan pH:n säätöön. (Pieniniemi, 2010d, 15).



Trinatriumfosfaatti käy kovuuden poistoon hyvin, kun kattilapaine on alle 30-50 bar. Sen vaikutuksesta  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  saostuvat hienoksi lietteeksi. Liette poistetaan ulospuhalluksen mukana. Kemiallisella kovuuden poistolla päästään jäännöskovuuteen 0,8-0,08 mmol/kg. Jos epäpuhtauksia on paljon, voidaan fosfaattien sijaan käyttää tai yhdessä niiden kanssa kompleksinmuodostajia EDTA tai NDA. Orgaaniset kompleksinmuodostajat esim. EDTA muodostavat liukoisia yhdisteitä  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  -ionien kanssa, jolloin niiden saostuminen lämpöpinnoille estyy. Kelaattien haittana on se, että ne lisäävät eroosiota kattilaputkissa. Natriumpolyakrylaatti on dispergointiaine ja se estää epäpuhtauksia saostumasta vedestä dispergoimalla ne veteen liukoisiksi kolloidiseksi dispersioksi. Trinatriumfosfaattisaostusta ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) +Na-polyakrylaattidispersiosta voidaan käyttää yhdessä kovuuden poistoon, mikäli kattilapaine on alle 70 bar. Syntyvä liete puhalletaan ulos lieriön pohjasta. (Pieniniemi, 2009, 18-19).

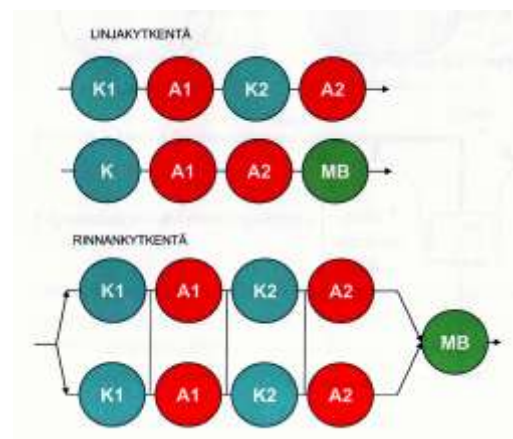
## 7.2 Täyssuolanpoisto

Yli 60 bar:n käyttöpaineella veden pehmennys ei enään riitä. Silloin tarvitaan täyssuolanpoistoa. Kuviossa 6 on kuvattu täyssuolanpoiston periaate. Yleisimmät menetelmät lisäveden täyssuolanpoistoon ovat ioninvaihto ja käänteisosmoosi. Uusia kilpailijoita ovat elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio (Kaasalainen 2007, 8.).

Täyssuolanpoistossa raakavettä pitää esikäsitellä poistamalla siitä karkeat epäpuhtaudet. Täyssuolanpoistossa vedestä poistetaan liuenneet ionimuodossa olevat suolat. Kationi (metalli-ionit) poistetaan kationinvaihtajalla ja anionit poistetaan anioninvaihtajalla. (Huhtinen ym. 2000, 303–305). Taulukossa 6 on erilaisten ioninvaihtimien merkinnät ja esimerkkejä ioninvaihtimien kytkennöistä tai ioninvaihdinsarjoista.

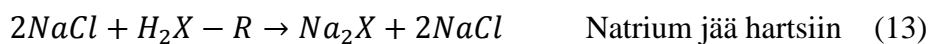
TAULUKKO 6. Erilaisia ioninvaihtimia. (Pieniniemi 2009, 23).

SC	humussuodatin
	○ vahva anioninvaihdin
K1	heikko kationinvaihdin
K2	vahva kationinvaihdin
A1	heikko anioninvaihdin
A2	vahva anioninvaihdin
MB	sekavaihdin
	○ vahva kationin- ja anioninvaihdin
	○ poliisisuodatin



Reaktioesimerkkejä (X= vaihtomassan runko-osa)

Kationinvaihdin käyttöjakso:

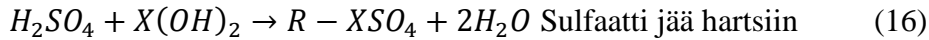
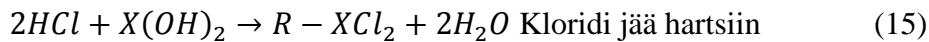


Elvytys:

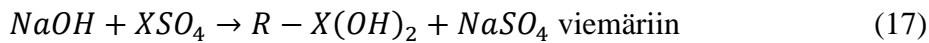




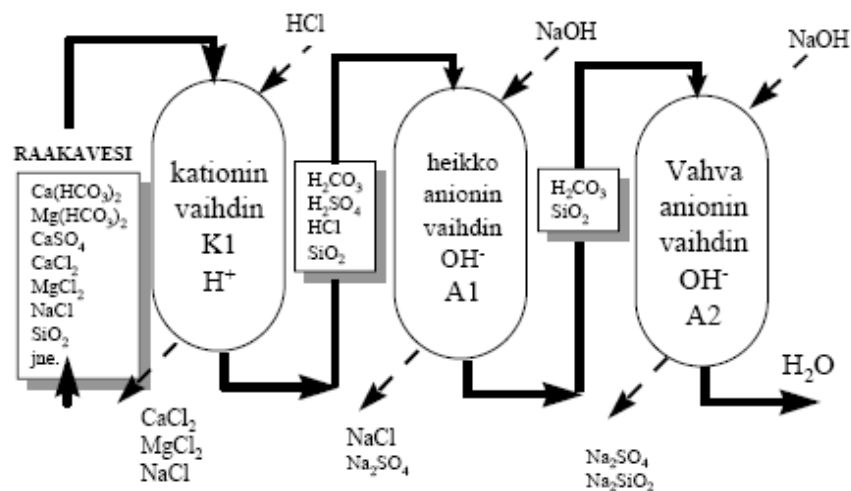
Anioninvaihdin käyttöjakso:



Elvytys:



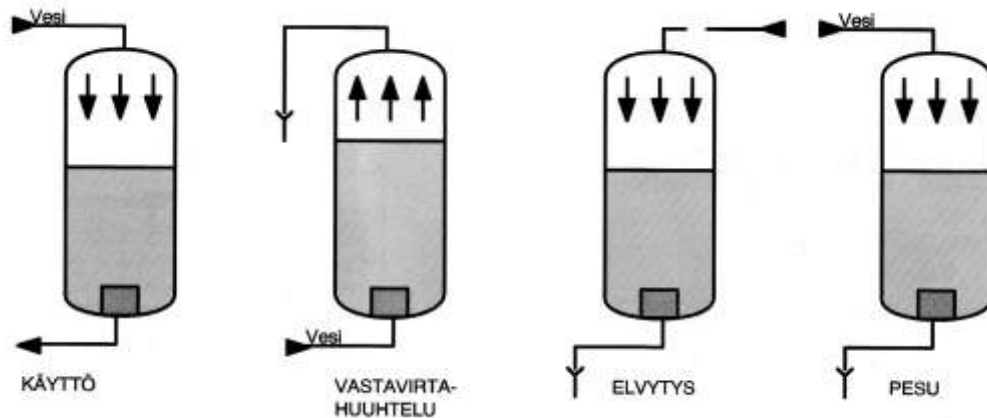
(Pieniniemi 2009, 25-27; Huhtinen ym. 2008, 30-31).



KUVIO 6. Täyssuolanpoiston periaatekuva. (Pieniniemi 2009, 25.).

Käytettäessä ioninvaihtoa käänteisosmoosin RO:n täydentämisenä riittää usein yksi seka-vaihdin SV (Mixed Bed). Ioninvaihtimien ioninvaihtomassa täytyy kuitenkin elvyttää säännöllisesti tai vaihtaa se sen menetettyä tehonsa. Lisäksi vaihtimien määrä vaihtelee vesilaadun vaatimusten ja veden lähtöpöpuhtauksien mukaan. Siksi vaihdinsarjoja tai vaihtimia on usein kaksi tai useampia rinnakkain, joita vuorotellaan. (taulukko 6) (Huhtinen ym. 2000, 303–305).

Ennen elvytystä suoritetaan vastavirtahuuhtelu. Kationinvaihtimet elvytetään laimennetulla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- tai HCl-liuoksella vasta- tai myötävirtaan. Elvytysvaiheessa ioninvaihtomassa luovuttaa kovuusionit ja saa tilalle rikki- tai suolahappoliuoksen H<sup>+</sup>-ionit. Sen jälkeen huuhdellaan vaihtimet ja lopuksi ne pestään. Kuviossa 7 on kuvattuna ioninvaihtimien käytön eri vaiheita.



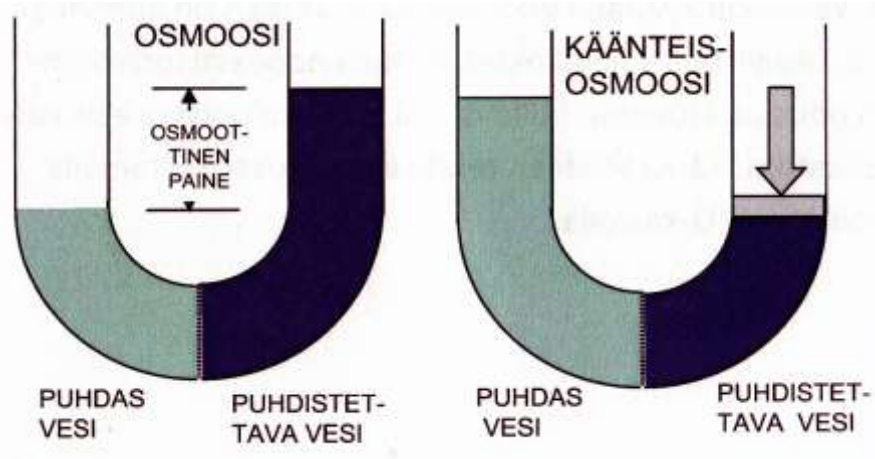
KUVIO 7. Ioninvaihtimien käytön eri vaiheet. (Huhtinen ym. 2008, 30).

Anioninvaihtajat vaihtavat epämetalli-ionit, kloridi  $\text{Cl}^-$  ja sulfaaiin  $\text{SO}_4^{2-}$  hydroksidi-ioneiksi  $\text{OH}^-$ . Elvytys tapahtuu laimennetulla natriumhydroksidiliuoksella ( $\text{NaOH}$ ).

Seka- eli MB-suodattimen sisällä on vahvaa kationin- ja anioninvaihtomassaa. Käytön aikana massat ovat sekaisin suodattimessa. Vastavirtahuuhtelussa ennen elvytystä anioninvaihtomassa nousee kationinvaihtomassan päälle. Sekasuodattimen kationinvaihtomassan elvytys suoritetaan laimennetulla rikki- tai suolahappoliuoksella. Anioninvaihtaja elvytetään laimennetulla natriumhydroksidiliuoksella. (Huhtinen ym. 2008, 303-305.).

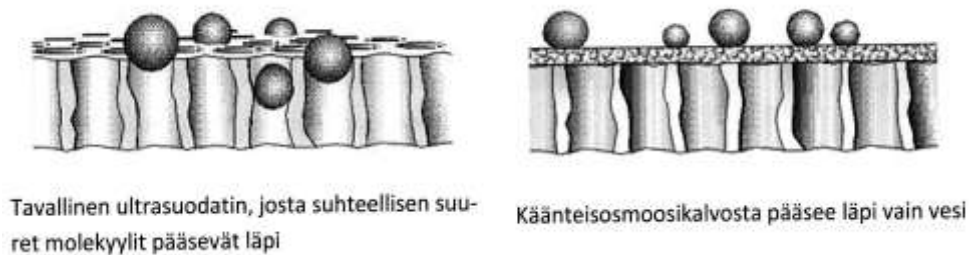
### 7.3 Käänteisosmoosi (RO)

Käänteisosmoosi on ioninvaihtoa korvaava tekniikka. Kalvotekniikkaa hyödyntäen, ilman suurta kemikaalien käyttöä käänteisosmoosilla on mahdollista poistaa suoloja vedestä. Käänteisosmoosilla poistetaan liuenneet epäpuhtaudet paineen avulla. Suolat on mahdollista poistaa vähintään 95%:n poistotehokkuudella. (Vidqvist 2005). Käänteisosmoosi perustuu osmoosi-ilmiöön, mutta se toimii käänteisesti. Käänteisosmoosissa vesi pakotetaan puoliläpäisevän kalvon läpi osmoottista painetta suuremmalla paineella (kuvio 8).



KUVIO 8. Osmoottinen paine ja käänteisosmoosi. (Pieniniemi 2009, 20).

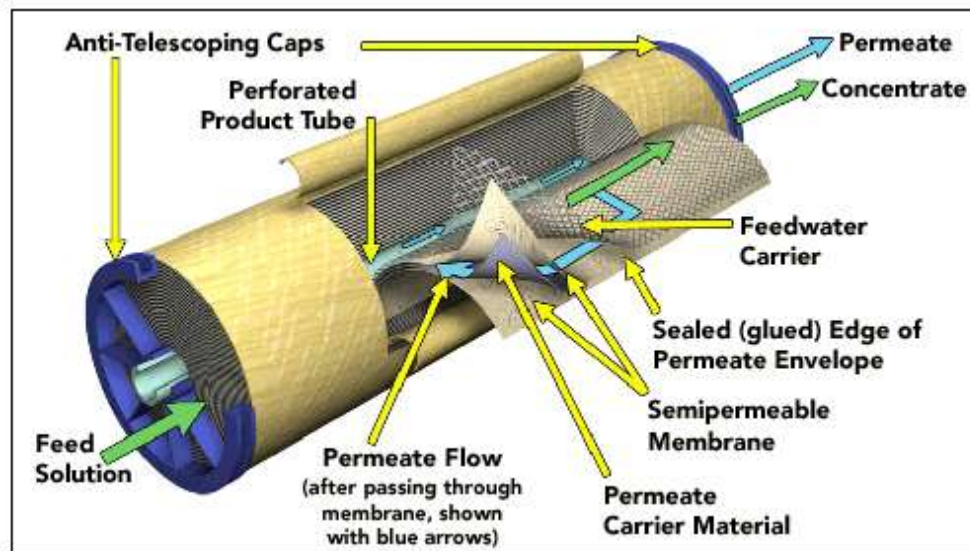
Käänteisosmoosilaitteen (RO) orgaaniset kalvot läpäisevät heikosti pieniä ioneja, eivät ollenkaan orgaanisia molekyyliä ja kohtuullisen hyvin vesimolekyyliä. Kalvojen reikien koko on molekyylin suuruusluokkaa. Näistä vesi puristetaan läpi paineella.



KUVIO 9. Käänteisosmoosikalvojen läpäisykyky. (Pieniniemi 2009, 21).

Orgaanisten molekyylien ja suolojen suodatuskyky perustuu fysikaalisiin ilmiöihin. Orgaaniset molekyylit eivät ole kovinkaan paljon hydratoituneet eli niillä ei ole pysyvää vesivaippaa. Suoloilla (ioneilla) on ympärillään vesimolekyylien vaippa. Siksi esim. raskasmetallit, kalsium, magnesium suodattuvat paremmin kuin yksiarvoiset ionit (natrium ja kalium).

Käänteisosmoosi ei poista veteen liuenneita kaasuja. Varsinkin kylmällä ilmalla veteen on liuennut runsaasti hiilidioksidia. Läpivirtaava hiilidioksidi aiheuttaa ongelmia tuhoten nopeasti ioninvaihtopatruneiden kapasiteetin ja aiheuttaen johtokyvyn nousun. Liuennut hiilidioksidi voidaan muuttaa esikäsitelyssä bikarbonaatiksi, joka voidaan poistaa. Tämä voidaan suorittaa nostamalla pH:ta syöttämällä NaOH:ta veteen. Bikarbonaatti voidaan suodattaa RO-kalvolla pois. (Pieniniemi 2009, 21).



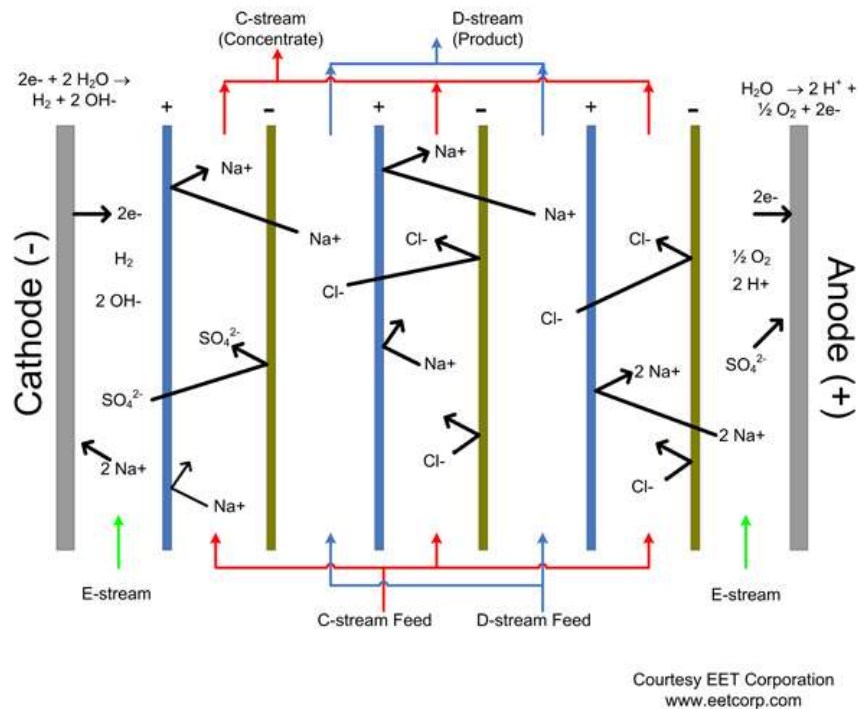
KUVIO 10. Spiraalielementin rakenne. (Oja 2011)

Yleensä kalvot kestävät kolmesta seitsemään vuoteen. Kalvojen vaihdon hinnaksi tulee noin kolmasosa alkuperäisen käänteisosmoosin hinnasta. Käänteisosmoosilaitteisto voidaan lähes kokonaan automatisoida. Kalvojen pesu suoritetaan automaattisesti ja pesun tarvetta seurataan paine-, johtokyky- ja virtausmittauksilla. (Kaasalainen 2007).

#### 7.4 Elektrodialyysi (ED)

Elektrodialyysi on uusia vedenkäsittelyn sovellutuksia. Sen toiminta perustuu samoin kuin käänteisosmoosi, kalvotekniikkaan. Vesi virtaa vuoron perään katodit ja anodit läpäisevien kalvojen välissä. Siinä epäpuhtauksien poisto perustuu korkean paineen sijasta anodin (+) ja katodin (-) potentiaalieroon. Ionit liikkuvat niiden sähkövarausten perusteella. Negatiivisesti varautuneet ionit kulkevat kalvojen läpi positiivisesti varautuneeseen anodilevyyn päin. Vastaavasti positiivisesti varautuneet ionit negatiivisesti varautuneeseen katodilevyyn päin. Joka toinen kalvo on anionit läpäisevä ja joka toinen kationit läpäisevä. Ionit jäävät potentiaalierossa kalvojen väliin. Joka toisesta solusta saadaan puhdistettua ionitonta vettä.

Elektrodialyysi poistaa 85 % liuenneesta kiintoaineesta. Silikaattia ei voi poistaa kovinkaan hyvin, johtuen siitä, ettei silikaatti ole sähköisesti varautunut. (Buecker 1997).



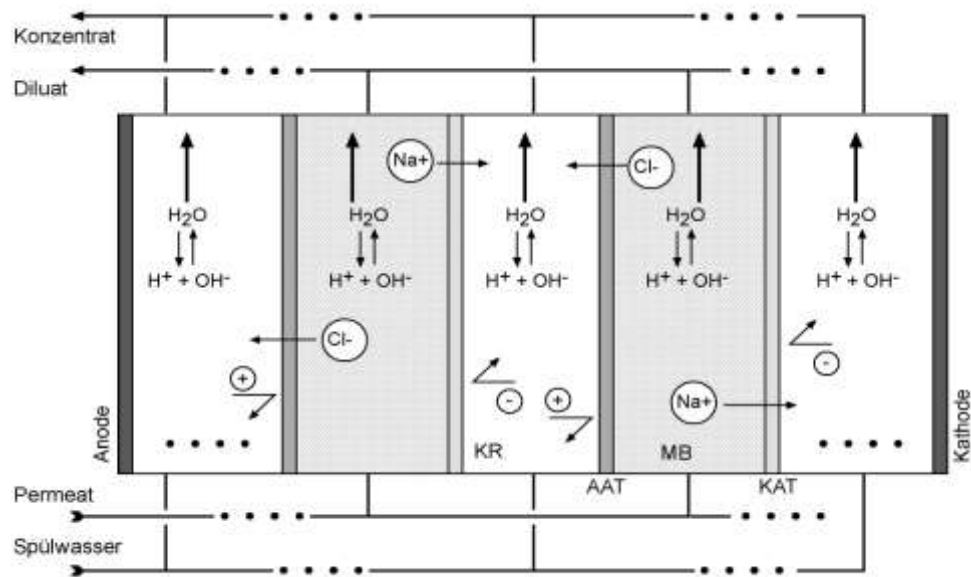
KUVIO 11. Elektrodialyysi.

### 7.5 Elektrodeionisaatio (EDI)

Elektrodeionisaatiossa on samankaltainen tekniikka, kuin elektrodialyysissä. Tähän on vain lisätty kationin- ja anioninvaihtohartsit. Ioninvaihtohartsin lisäys parantaa ioninpoistoa sekä silikaatinpoistoa vedestä. Anionien ja kationien lisäksi kalvojen läpi kulkee sähkökentän aikaansaamia hydroksidi- ja vetyioneja. Ne kulkevat varaustensa mukaisesti katodia ja anodia kohti, lisäksi ne elvyttävät ioninvaihtohartsia. Tästä seuraa elvytyskemikaalien tarpeen poistuminen.

Elektrodeionisaatiossa on puutteena jälkipesumahdollisuuden puuttuminen. Liettyneiden kiintoainesten pääsy järjestelmään on tämän takia estettävä.

Yhdistämällä käänteisosmoosi ja elektrodeionisaatio on mahdollista saada puhdasta vettä ilman kemikaaleja. (Buecker 1997).

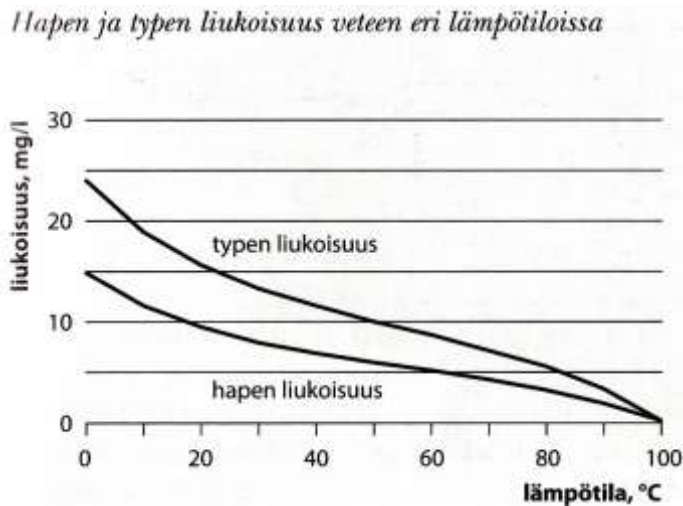


KUVIO 12. Elektrodeionisaatio.

## 7.6 Terminen kaasunpoisto

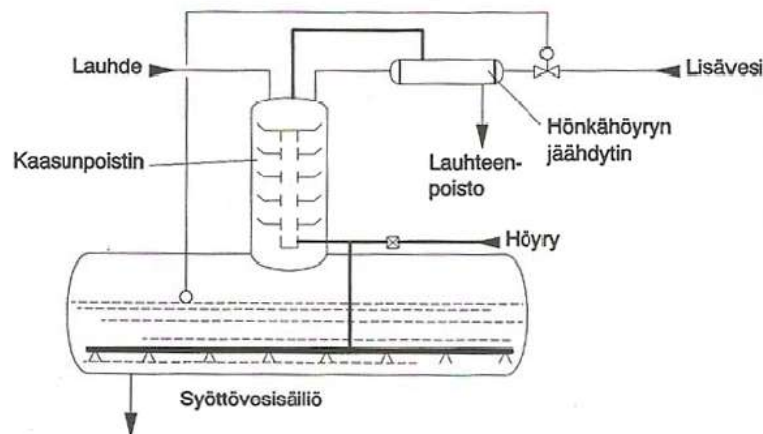
Kiinteiden epäpuhtauksien lisäksi poistetaan syöttövedestä liuenneita kaasuja kuten hiilidioksidia ( $\text{CO}_2$ ) ja happea ( $\text{O}_2$ ). Kaasuja voi liueta veden sekaan useassa kohdassa vesihöyrypiiriä ja ne poistetaan kiertovedestä kemikaalien käytön vähentämiseksi. Terminen kaasunpoisto on viimeinen fysikaalinen veden käsittelyvaihe ennen kattilaan syöttämistä.

Hiilidioksidi on alkalisessa vedessä bikarbonaattina ( $\text{HCO}_3^-$ ) eikä siten ole poistettavissa kaasunpoistimessa (Tunturi (toim.) 1988, 279-281). Kaasunpoiston tehostamiseksi lämmitetään syöttövesi kiehumispisteeseen (paineesta riippuen yleensä n. 110-150 °C), jolloin kaasujen liukeneminen veteen lähenee nollaa. Käytettäessä edellä mainittuja kaasunpoistotekniikoita, saadaan syöttöveden happipitoisuudeksi yleensä <10 µg/kg ja ajoittain jopa <2 µg/kg. (Littler 1992, 176).



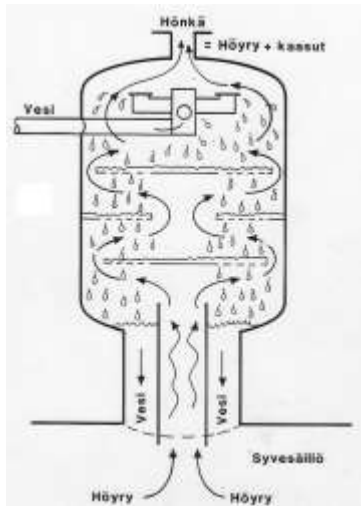
KUVIO 13. Hapen ja typen liukoisuus veteen eri lämpötiloissa. (Huhtinen ym. 2008, 33.).

Terminen kaasunpoisto tapahtuu syöttövesisäiliön yhteyteen rakennetussa paineistetussa kaasunpoistimessa. (KUVIO 14)



KUVIO 14. Syöttövesisäiliön päällä oleva kaasunpoistotorni (Huhtinen 2000, 306.).

Syöttövesisäiliön yläosassa sijaitsee torni, joka toimii termisenä kaasunpoistimena. Sen välipohja on tehty reiitetyistä teräslevyistä.



KUVIO 15. Levykaasunpoistin eli kaasunpoistotorni.

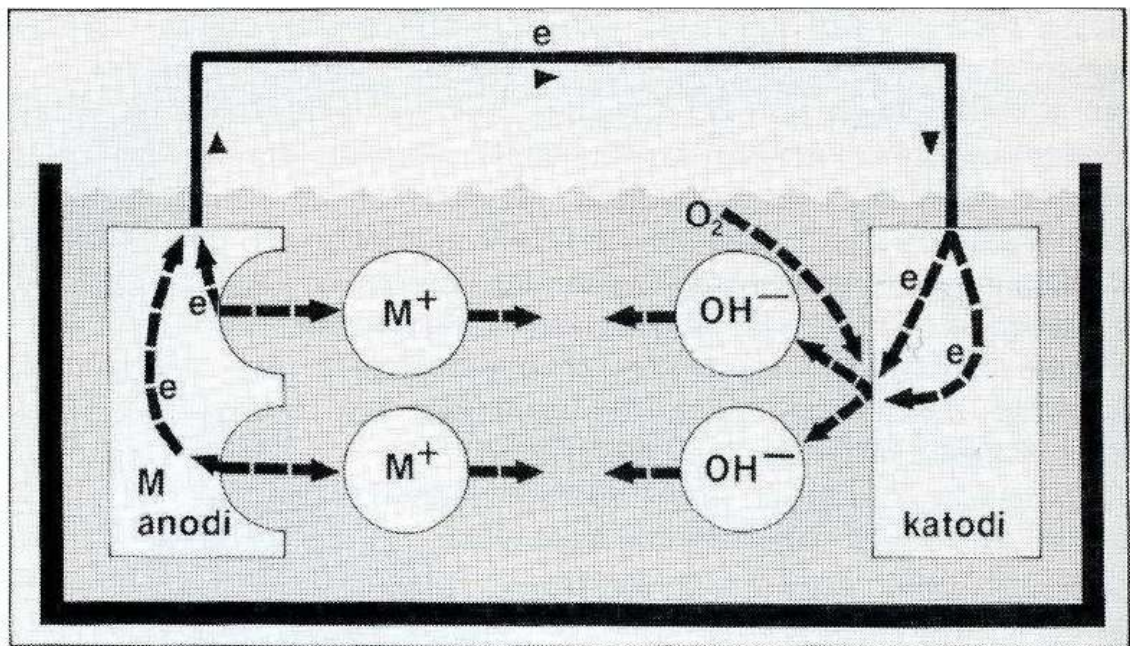
Syöttövesi jaetaan pieninä pisaroina tornin koko pinta-alalle. Alhaalta päin syötettävä höyry poistaa vesipisaroiden sisältämät kaasut höyryvirtaan. Pienen höyrymäärän annetaan poistaa erotetut kaasut höyryvirran mukana kaasunpoistimen yläosasta ns. hönkähöyrynä. Noin 0,2-0,5 % vedestä poistuu hönkähöyryn mukana katolle (Littler 1992, 176.).

Lisäksi ilmaa ja kaasuja poistetaan lauhduttimen yhteydessä. Lauhdutin on herkkä imeämään ilmaa vesikierron joukkoon. (Kaasalainen 2007, 23).



## 8 KORROOSIO

Kattilan metallipintojen korroosion hallinnassa on tärkeä merkitys veden ja höyryn pH-tasolla sekä happipitoisuudella. Tätä asiaa voidaan havainnollistaa korroosioparin syntymisellä. Siinä metallin korroosion perustana on kahden eri potentiaalin omaavan metallipinnan osan tai kahden eri metallin välillä syntyvä korroosiopari. Potentiaaliero voi tosin muodostua samankin metallin pinnan eri osien välille. (Tunturi 1988, 22)



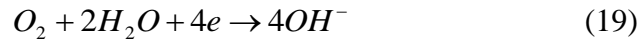
KUVIO 16. Korroosiopari, jossa katodireaktiona  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$  (Tunturi 1988, 22)

Matalamman potentiaalin omaavasta metallikohdasta tai metallista tulee anodi ja jaloimmasta korkeamman potentiaalin omaavasta metallikohdasta tai metallista tulee katodi. Anodissa metallin syöpyminen ilmenee metallin häviämisenä. Korroosiopari syntyy, kun anodin ja katodin muodostumisen ja niiden sähköä johtavan metallisen yhteyden lisäksi on ionijohde eli elektrolyytti. Liuoksen pH-arvosta riippuen, veden ollessa elektrolyytinä, siinä on aina mukana  $H^+$  ja  $OH^-$ ioneja eri pitoisuuksina.

Metallin korroosiossa katodisista reaktioista on yleisin happamissa ja hapettomissa liuoksissa vetyionin pelkistyminen, eli tämä on vetyä kehittävä reaktio.



Neutraaleissa happea sisältävissä liuoksissa on OH<sup>-</sup>ionien muodostuminen eli happea kuluttava reaktio.

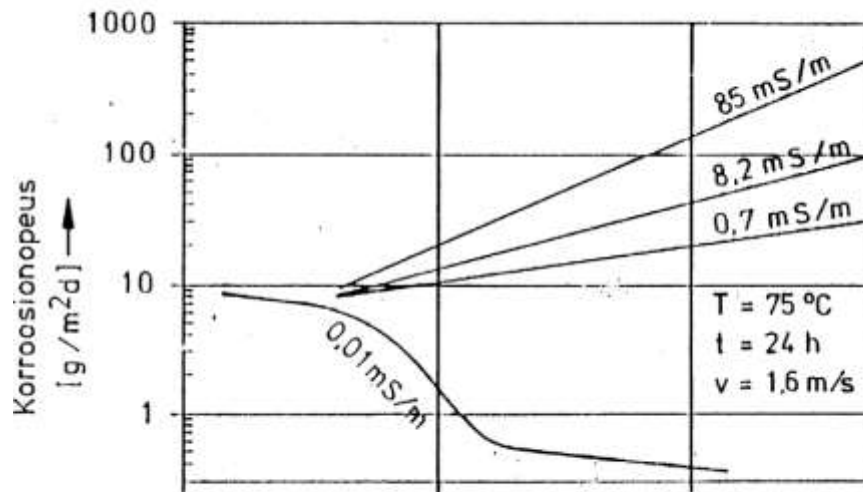


Happea kuluttavassa korroosiossa kiinteiden hydroksidien muodostumisen metalli- ja hydroksidi-ioneista saa aikaan elektrolyytin kasvava OH<sup>-</sup>-ionien pitoisuus. (Tunturi 1988, 34)

Mikäli vedestä poistetaan happi, ei reaktioyhtälön 19 mukaista happea kuluttavaa reaktiota voi tapahtua katodilla. Tällöin ainoa mahdollinen reaktio on vetyionien pelkistyminen ja vedyn muodostuminen reaktioyhtälön 18 mukaisesti. Liuoksissa, jotka ovat neutraaleita ja alkalisia vetypitoisuudet ovat pieniä ja katodireaktioita ei pääse tapahtumaan. Tästä seuraa metallin liukenemisen hidastuminen anodilla. (Littler 1992, 168)

Tästä syystä hapenpoisto ja pH-tason nosto lievästi alkaliseksi ovat tärkeitä menetelmiä korroosion eston kannalta.

**Veden suolapitoisuus eli johtokyky vaikuttaa merkittävästi teräksen korroosionopeuteen.**



KUVIO 17. Veden suolapitoisuuden vaikutus korroosionopeuteen. (Oja 2011).

Veden suolapitoisuus vaikuttaa merkittävästi myös teräksen korroosionopeuteen. Ionivaihdetun veden johtokyky on 10-100  $\mu\text{S/cm}$ .

Myös kattilan liika alkalisuus voi aiheuttaa suuria korroosioriskejä varsinkin korkeammasa paineessa.

## 9 SYÖTTÖVEDEN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

Syöttövesi koostuu lauheteista ja lisävedestä. Pääpaino syöttöveden laaduntarkastuksessa on lisäveden valmistuksen ja lauhteitten laadun tarkkailussa. Syöttöveden laadussa olevat poikkeamat voidaan melko laajasti korjata kemikaalien jälkiannostelulla ja kattilaveden ulospuhalluksella.

TAULUKKO 7. Syöttöveden laatuun vaikuttavia tekijöitä. (Pieneniemi 2009, 34).

Häiriö	Seuraus	Syy	Toimenpide
Korkea O <sub>2</sub> -pitoisuus	Happikorrosio syöttövesilinjassa ja kattilassa	Huono näytteenotto Tiivistevuodot Kaasunpoistimen toimintahäiriö Kaasunpoistimen ylikuormitus	Kiinnitetään huomiota näytteenottoon Tiivistetään poksit Kaasunpoistimen toiminnan tarkastus: - Riittävä hönkähöyryn määrä - Riittävä höyryn saanti - Kunnan tarkastus
pH matala	Syöttövesilinjan ja ekonomaiserin syöpyminen	Happamat lauhteet Riittämätön alkalien annostus	Tutkitaan lauhteet
pH korkea	Kattilaveden liian korkea alkaliteetti haihtumattomista alkaleista Haihtumattomat alkalit	Haihtumattomien alkalien annostus NaOH vuoto suolanpoistosarjoilta Haihtuvien alkalien määrä liian suuri	Pienennetään alkalien syöttöä Haihtuvien alkalien annostus Säädetään lauhteen pH 8,5-9,2
KMnO <sub>4</sub> korkea	Kattolan kuohuminen Likainen höyry	Syöttöveden korkea KMnO <sub>4</sub> : Vuoto lauhteessa Lisäveden laatu	Suurennetaan ulospuhallusta Tutkitaan syy syöttöveden KMnO <sub>4</sub> -kulutukseen
P-pitoisuus korkea	Kattilan kuohuminen	Fosfaattiannostus syöttövedeen liian suuri	Pienennetään fosfaattiannostusta
P-pitoisuus matala	Normaalisti ei seurauksia Kertymiä tulistinpinnoilla Kovuus nousee	Riittämätön fosfaattiannostus Syöttöveden korkea jäännöskovuus	Pienennetään ulospuhallusta Suurennetaan fosfaattiannostusta Tutkitaan syy syöttöveden liian suureen jäännöskovuuteen
Suolapitoisuus korkea (johtokyky)	Kattilan kuohuminen Likainen höyry	Syöttöveden korkea suolapitoisuus Vuoto lauhteessa Lisäveden laatu	Suurennetaan ulospuhallusta Tutkitaan syy syöttöveden suolapitoisuuteen

## 10 KATTILAVEDEN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

Kattilaveden laatuun vaikuttavia tekijöitä ovat mm. syöttöveden laatu, kattilan ulospuhallus, kaikki vedenkäsittely, kemikaalien lisäys lauhde-, höyry-, lisävesi-, ja syöttövesijärjestelmään.

TAULUKKO 8. Kattilaveden laatuun vaikuttavia tekijöitä. (Pieneniemi 2009, 35).

Häiriö	Seuraus	Syy	Toimenpide
pH liian korkea p-arvo liian korkea	Kattilan kuohuminen Pistesyöpymät Höyryn laatu huono	Syöttöveden liian korkea haihtumattomien alkalien määrä	Pienennetään haihtumattomien alkalien syöttöä Suurennetaan ulospuhallusta kattilasta
pH tai p-arvo liian matala	Magnetiittisuojakalvo tuhoutuu	Syöttöveden pH alhainen Syöttöveden alkalointi haihtuvilla alkaleilla Orgaaniset aineet hajoaavat kattilassa	Jos syöttöveden laatu ok, niin pienennetään ulospuhallusta Suurennetaan syöttöveden alkalointia haihtumattomilla alkaleilla
SiO <sub>2</sub> liian korkea	Silikaatti kertyy turbiinin siipiin	Syöttöveden SiO <sub>2</sub> liian korkea Raakaveden vuoto lauhdejärjestelmään Silikaattivuoto täyssuolanpoistossa	Suurennetaan kattilan ulospuhallusta Kattilapaine alennetaan vastaamaan SiO <sub>2</sub> -pitoisuutta Paikallistetaan raakavesivuoto
Korkea Fe- ja Cu-pitoisuus	Fe- ja Cu-pitoisia kerrostumia tulipinnoilla	Korroosio lauhdejärjestelmässä	Lauhdejärjestelmässä Cu- ja Fe-analyysit ja paikallistetaan syöpyvä laita Korroosion pienentäminen
Korkea KMnO <sub>4</sub>	Kattilan kuohuminen Orgaaninen aine palaa hiilidioksidiksi pH laskee	Lisäveden saostus ei toimi oikein Raaka- ja prosessivesivuotoja lauhdejärjestelmään	Paikallistetaan häiriön alkuperä Lisäveden analyysit Lauhteen analyysit
Kovuutta syöttövedessä	Kattilaveden fosfaattipitoisuus laskee Kerrostumia kattilan tulipinnoilla Kattilakivi	Raakavesivuotoja lauhdejärjestelmään	Lisätään fosfaatin syöttöä Paikallistetaan kovuus- tai johtokykymittauksin vuoto

## 11 HÖYRYN LAATUUN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

Höyryssä olevien suolojen määrä riippuu kattilan paineesta ja kattilaveden suolapitoisuudesta. Kattiloilla, joilla paine on <100 bar, höyryyn liukenee lähinnä silikaatti ja muiden aineiden siirtyminen höyryyn tapahtuu lähinnä pisaroiden mukana. (19. Pieniniemi 2010a).

TAULUKKO 9. Höyryn laatuun vaikuttavia tekijöitä. (Pieniniemi, b, 40).

Häiriö	Seuraus	Syy	Toimenpide
Haihtumattomien suolojen määrä liian suuri	Kerrostumat tulistimissa ja turbiinin siivistössä	Kattilan kuohuminen Kylläinen höyry liian kosteaa Tulistetun höyryn lämpötilan säätö	Suurennetaan kattilan ulospuhallusta Kattilaveden korkeus sopivaksi Selvitetään mistä kuohuminen johtuu Pisaranerotuksen ja höyryn kuivauksen parantaminen Alennetaan kattilaveden suolapitoisuutta Tiukennetaan kattilaveden laatuvaatimuksia
SiO <sub>2</sub> liian korkea	Silikaatti kertyy turbiinin siipiin	Kattilan SiO <sub>2</sub> -pitoisuus liian korkea Tulistetun höyryn lämpötilansäädin Ruiskutusveden lämmönvaihdin Kattilalieriössä vuotaa	Suurennetaan kattilan ulospuhallusta Kattilapaine alennetaan vastaamaan SiO <sub>2</sub> -pitoisuutta Turbiinin ohitus Turbiinin ohitus ja kattilan alasajo Ruiskutusveden lämmönvaihtimen korjaus

## 12 VEDEN KÄSITTELY

Lisäveden käsittelyn jälkeen muokataan syöttöveden ominaisuuksia erilaisilla kemikaaleilla. Voimalaitoskäytössä on useita kattilaveden käsittelyohjelmia erilaisista kattilan rakenteista, -käyttöpaineista ja ajotavoista johtuen. Yleisimpiä ovat erityyppiset fosfaattikemiat, polymeerikemia, AVT (all-volatile treatment) sekä hapetusmenetelmä. (Buecker 2000, 334).

Vidqvistin mukaan kemikaalien jälkiannostelun tarkoituksena on pitää pH sekä syöttövedessä, kattilavedessä, höyryssä ja lauhteessa tarvittavan korkealla tasolla korroosion pienentämiseksi. Kemikaalien tulisi lisäksi reagoita jäännöshapen kanssa, suojata magnetiittikerrosta tai auttaa sen muodostumista lisäämättä suolapitoisuutta. Lisäksi niiden pitää olla vaarattomia ja hajoamistuotteiden ei tule aiheuttaa lisäongelmia. (Vidqvist 2008)

TAULUKKO 10. Jälkiannostelukemikaaleja teollisuuden voimalaitoksissa. (Pieniniemi, 2010d, 13).

Jälkiannostelukemikaali	Vaikutustapa
Haihtuvat orgaaniset amiinit	Säädetään syöttöveden, höyryn, lauhteen sekä osittain kattilaveden pH
Orgaaniset hapensitojat	Poistavat syöttö- ja kattilavedestä happea Toimivat passivoijina Osittain pH:n säätäjinä
Haihtuvat kalvoa muodostavat pinta-aktiiviset amiinit	Muodostavat vettä hylkivän, korroosiolta suojaavan kalvon metallin pinnalle
Dispergoijat ja kelaatit (orgaaniset kompleksin muodostajat)	Sitovat jäännöskovuutta

## 12.1 Hapenpoistokemikaalit

Lisäveden käsittelyllä ei saada poistettua kaikkea siihen liuenutta happea. Vesi-höyrykierron vuotokohdista pääsee lisäksi happea veteen. Veden käsittelyn täydentämiseksi on käytössä hapenpoistokemikaaleja, joista tavallisimpia ovat hydratsiini ( $N_2H_4$ ) tai jotain sen johdannaisista. Hydratsiini lisätään syöttöveteen laimennettuna liuoksena, ennen veden kattilaan syöttöä. Hydratsiini on luokiteltu karsinogeeniseksi yhdisteeksi, joten sille on kehitetty korvaavia kemikaaleja.

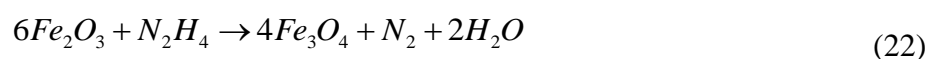
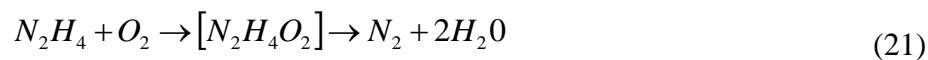
Korvaavia kemikaaleja ovat mm. karbohydratsidi  $N_4H_6CO$ , hydrokinoni  $C_6H_6O_2$ , dietyylihydroksyyliamiini (DEHA)  $(C_2H_5)_2NOH$ , metyylietyyliketoksiimi (MEKO)  $C_4H_9NOH$  ja N-isopropylihydroksyyliamiini.

TAULUKKO 11. Hapenpoistokemikaaleja sekä niiden ominaisuuksia. (Vidqvist 2008).

KEMIKAALI	KATALYTTI	TARVE	MAX PAINE, BAR	DR	HAJOAMIS-REAKTIOT ALKAVAT	PASSIVOI
$Na_2SO_3$ $NaHSO_3$ $Na_2S_2O_3$	Co/Eryt	5...10:1	40	0	50...60 bar	+++
Hydratsiini	HQ	3:1	170 +	0,1	>60 bar	+++
DEHA $(C_2H_5)_2NOH$	HQ/Cu	3:1	170 +	1,3	>100 bar	+++
HQ $C_6H_4 - 1,4-(OH)_2$	-	7:1	100	0,15	>80 bar	-
MEKO $C_2H_5CH_2 - C = NOH$	Eryt.	6:1	85	2,2	>90 bar	+
Carbohydratsidi $C:O(NHNH_2)_2$	Cu/Co	1,5:1	170	0	>10 bar	++

Hapenpoistokemikaalit hajoavat kaikki paineen ja lämpötilan noustessa. Hydratsiinin, karbohydratsidin, hydrokinonin ja DEHAn hajoamistuotteet ovat haihtuvia.

Hydratsiinin reagoi jäännöshapen kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti.



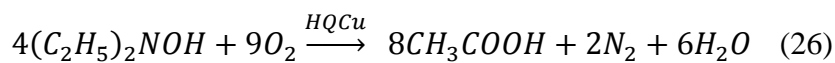




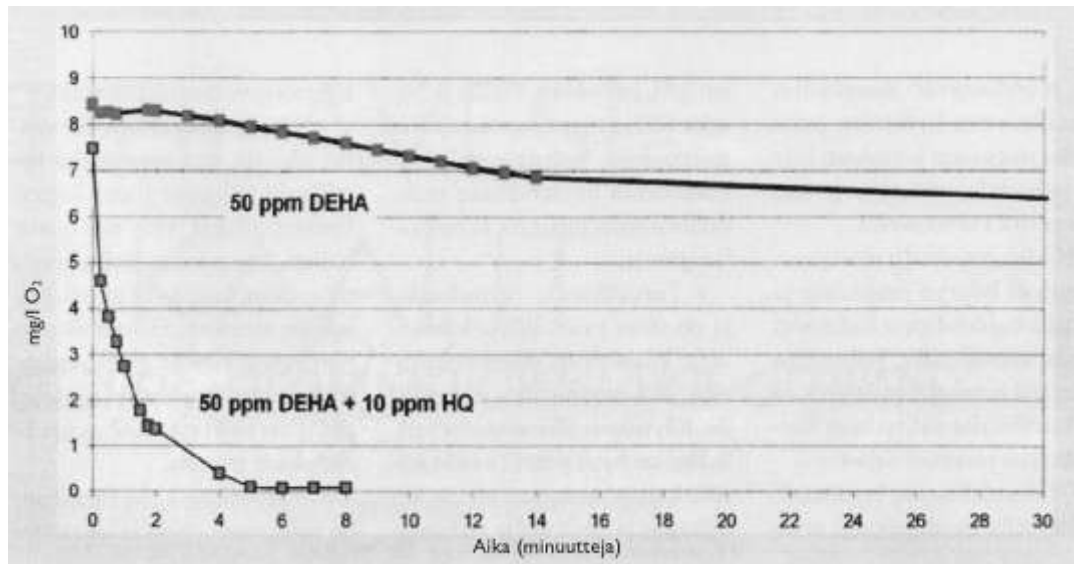
Reaktioita voidaan nopeuttaa käyttämällä hydrokinonia katalyyttinä. Hydratsiini reagoi pääosin metallin pinnalla reaktioyhtälöiden 22 ja 24 mukaisesti, mikäli hydratsiinia ei ole annosteltu ylimäärin. Paineen nousu yli 50 bar tai lämpötilan nousu yli 200 °C, alkaa hydratsiinin hajoaminen ammoniakiksi, typeksi ja vedyksi reaktioyhtälöiden 24 ja 25 mukaisesti. Siitä seuraa syöttöveden pH-arvon nousu. pH-arvon nousu on edullista korroosion eston kannalta. Hydratsiini syötetään syöttöveteen kohdassa, jossa lämpötila on alle 200 °C. Kohta on syöttövesisäiliön kaasunpoistimen jälkeen. Syöttöveden N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-pitoisuus tulisi olla 0,05-0,2 mg/kg H<sub>2</sub>O. (Huhtinen ym. 2000, 307; Pieniniemi 2010a; Vidqvist, M. 2008.).

Lisäksi on lukuisa joukko muita kemikaaleja ja paljon käytettyjä hapenpoistokemikaaleja, esim. tanniini. Se poistaa tehokkaasti happea matalapainekattiloissa kattilavedestä.

Myös DEHA reagoi hapen kanssa mukaisesti muodostaen etikkahappoa, tyypeä ja vettä. Lopputuotteena voi paineesta riippuen olla asetaldehydi (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) ja dietyyliamiini (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N).

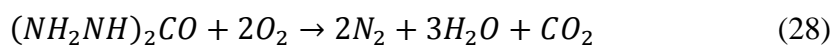
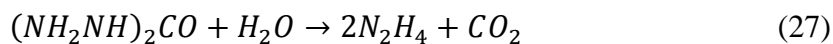


DEHAN reaktiot nopeutuvat käytettäessä katalyyttiä (hydrokinoni), jonka vaikutus hapenpoistoreaktioon havaitaan kuviosta 19.



KUVIO 18. Katalyytin vaikutus hapenpoistoreaktioon. (Vidqvist 2008, 28).

Hydrokinonia on käytössä sellaisenaan samanaikaisesti haihtuvien amiinien kanssa hapenpoistokemikaalina. Karbohydratsidi on urean johdannainen. Se muodostaa hajotessaan kattilassa hydratsiinia reaktioyhtälön 27 mukaisesti tai se reagoi hapen kanssa suoraan reaktioyhtälön 28 mukaisesti. Hydratsiinin, DEHAn ja sulfiittien tapaan se edesauttaa magneetiin muodostumista. (Vidqvist 2008)



reaktioyhtälön (20) mukaan 1 kmol  $N_2H_4$  sitoo 1 kmol  $O_2$ .

Esimerkiksi syöttöveden happipitoisuus on n. 1 mg/l, tällöin hydratsiinia annostellaan 1 kg/1000m<sup>3</sup> syöttövettä. Jos taas syöttöveden happipitoisuus on 5 mg/l, niin 1 kg  $N_2H_4$  riittää 200 m<sup>3</sup> syöttövettä (Hiironen 1987.)

## 12.2 Orgaaniset hapenpoistokemikaalit ja amiinit

Kalvoa muodostavat amiinit muodostavat magnetiitin pinnalle höyry- ja lauhdeputkistoon vettä hylkivän, molekyylin paksuisen kerroksen. Sen tarkoitus on suojata korroosiolta. Niiden käyttöä aloitettaessa sitä lisätään varovasti höyryn joukkoon samalla huolehtien alkaliannostelusta (Vidqvist 2008).

## 12.3 Kovuudenpoistokemikaalit

Fosfaattia käytetään saostamaan kalsiumia ja magnesiumia hienoksi lietteeksi. Lieite poistetaan kattilavedestä lieriössä jatkuvalla ulospuhalluksella. (9. Huhtinen 2000, 306-307). Matalapaineisissa laitoksilla (5-15 bar) voidaan käyttää karbonaattikemiaa. Siinä veteen syötetään lipeää ja natriumkarbonaattia (Vidqvist 2008).

## 12.4 Ammoniakki NH<sub>3</sub> ja muut neutraloitavat, haihtuvat amiinit

Korroosion estämiseksi on veden pH:n kontrollointi tärkeää. Vesi-höyrypiirissä käytetyt materiaalit ja veden happipitoisuus vaikuttaa veden pH-arvoon. Veden pH on emäksinen ja se voi vaihdella erilaisten ajo-ohjelmien mukaan välillä pH 7-10.

Lievästi emäksistä vettä käytetään piireissä, joista happea poistetaan vedestä. Tällä minimoidaan putkistojen ja lämmönsiirtimien korroosiota. Käytetyt metallit vaikuttavat pH:n oikeaan tasoon. Tarvittavan emäksisyyden aikaansaamiseksi käytetään ammoniakkia tai amiiniyhdisteitä, esim. sykloheksyyliamiini (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N). Hajotessaan amiinit muodostavat ammoniakkia, joka on huomioitava, jotta pitoisuudet eivät nousisi liian korkeiksi. Käytettävän kemikaalin valintaan vaikuttaa kattilan paine ja -käyttötarkoitus. Ammoniakkia pidetään parhaana kemikaalina emäksisyyden säädössä, johtuen amiinista aiheutuvien ongelmien takia. Toisaalta matalapainekattiloissa voi muodostua hiilidioksidia ja tämän neutraloisessa amiinit toimivat hyvin (Buecker 2000, 334).

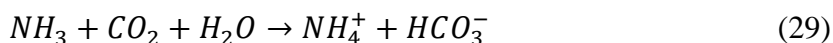
TAULUKKO 12 Suositellut pH-tasot eri metalleilla. (Buecker 2000, 334).

Metalliseos	pH
Teräs	9,0-9,6
Messinki	8,5-9,0
Teräs-kupari	8,8-9,1

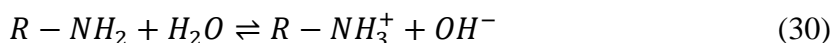
Myös lauhdejärjestelmä voidaan suojata neutraloivilla amiineilla. Niiden tehtävänä on nostaa lauhteen pH:ta sekä ne neutraloivat hiilidioksidin liukenemisen tuloksena syntyneen hiilihapon. Niiden pitää olla kokonaan haihtuvia, koska syöttövettä käytetään osittain ruiskutuksiin. Lämmönsiirtopinnoille tai turbiiniin ei haluta haihtumattomia suoloja. Neutraloivat amiinit toimivat tehokkaasti, kun lauhteen pH on 8,5 (8,5-9,0). Hiilihappoa ei esiinny, jos veden pH on >8,2.

Tavallisimpia neutraloivia amiineja ovat ammoniakki (NH<sub>3</sub>), morfoliini (MOR), sykloheksyyliamiini (CHA), dimetyyli-isopropanoliamiini (DMIPA), aminometyylipropanoli (AMP) ja metoksipropyyliamiini (MOPA).

Yleisimmin käytössä oleva amiini on ammoniakki NH<sub>3</sub>. Sitä on myynnissä ammoniumhydroksidina eli ammoniakkin vesiliuoksena, joka on 25-30%:sta. Hiilidioksidin kanssa se reagoi seuraavasti.

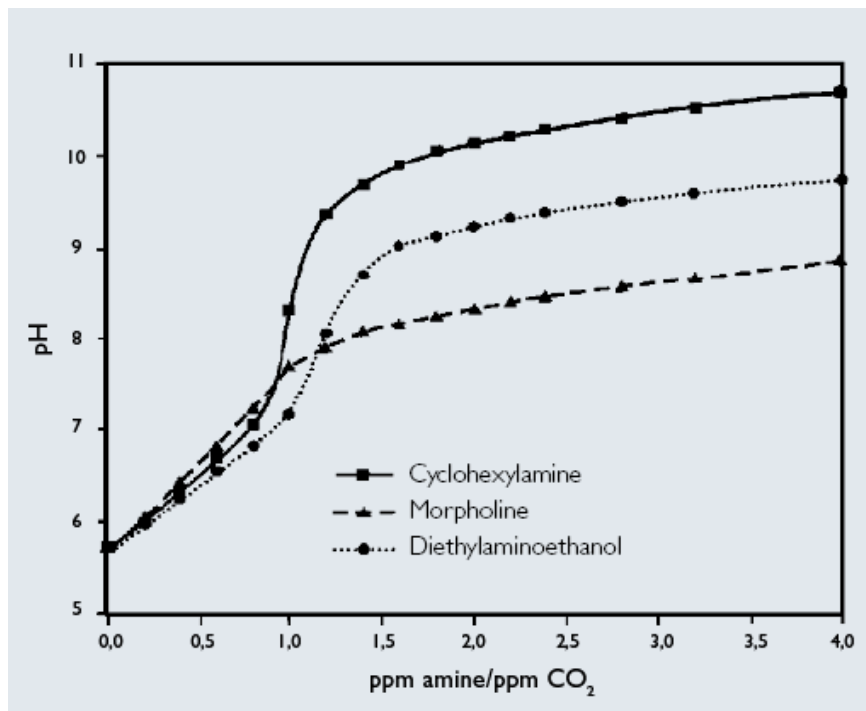


Neutralointi tapahtuu moolisuhteella 1:1. Tarvitaan yksi mooli ammoniakkia yhden hiilidioksidimoolin neutralointiin. Eli 25% ammoniakilla 1 ppm CO<sub>2</sub>:a kuluttaa 0,4 mg ammoniakkia tai 3,2 mg 25% ammoniumhydroksidia. Tätä kutsutaan neutralointikapasiteetiksi. Neutralointikapasiteetti muuttuu riippuen kunkin amiinin molekyylipainosta ja amiiniryhmien lukumäärästä. Mitä pienempi neutralointikapasiteetti on, sitä vähemmän sitä tarvitaan yhden hiilidioksidigramman neutralointiin. Amiineja kuvataan lisäksi emäksisyydellä sekä jakaantumiskertoimella. Amiinien jakaantuminen vesiliuoksessa kuvaa niiden emäksisyyttä.



Emäsvakio  $K_b$  on sitä suurempi, mitä vahvempi emäs on. Vahva emäs nostaa annostelumääräänsä nähden enemmän pH:ta. Kuvio 19 nähdään kuinka vahva emäs nostaa lauhteen pH:n korkeammalla tasolla kuin heikkommat emäkset samalla annostelulla.

Taulukosta 13 näemme höyryn ja lauhteen pH:n nostoon käytettäviä kemikaaleja ja niiden ominaisuuksia.



KUVIO 19. Lauhteen pH riippuvuus kemikaalista ja sen annostelusta. (Vidqvist 2008).

TAULUKKO 13. Höyryn ja lauhteen pH:n nostoon käytettäviä kemikaaleja sekä niiden ominaisuuksia. (Vidqvist 2008, 26).

AMIINI	MOLEKYyli- KAAVA	MOLE- KYYLI- PAINO, g/mol	NEUTRA- LOINTI- KAPASI- TEETTI, mg/ mg CO <sub>2</sub>	K <sub>b</sub>	pK <sub>a</sub>	JAKAAN- TUMIS- KERROIN, DR (65 BAR)
Morfoliini	$OC_4H_7NH$	87	1,98	$3,1 \times 10^{-6}$	8,4	1,2
Ammoniakki	$NH_3$	17	0,4	$18 \times 10^{-6}$	9,3	3,57
DMIPA Dimetyyli- isopropanoliamiini	$(CH_3)_2NCH_2CHOHCH_3$	103	2,34	$40 \times 10^{-6}$	9,5	3,3
DEAE Dietyyliaminoetanoli	$[CH_3CH_2]_2NCH_2CH_2OH$	117	2,66	$45 \times 10^{-6}$	9,7	2,9
AMP (IBA) Isobutanoliamiini	$(CH_3)_2CNH_2CH_2OH$	89	2	$55 \times 10^{-6}$	9,7	0,90
MOPA 3-metoksi, n-propyyliamiini	$CH_3O(CH_2)_3NH^+$	89	2	$102 \times 10^{-6}$	10,1	2,5
CHA Sykloheksyyliamiini	$C_6H_{11}NH_2$	99	2,25	$440 \times 10^{-6}$	10,6	4,7

Jakaantumiskertoimen avulla voidaan arvioida eri aineiden soveltuvuutta pH:n säätöön. Jakaantumiskertoimen avulla voi päätellä, mikä osuus amiinista siirtyy höyryn joukkoon lieriössä sekä miten helposti se siirtyy takaisin lauhteeseen tai miten helposti se poistuu kaasunpoistimessa.

Neutraloivia amiineja luonnehditaan myös haihtuvuudella, happojen neutralointikyvyllä sekä emäksisyydellä. Erilaisesta haihtuvuudesta johtuen, koko lauhdejärjestelmää ei suojata yhdellä haihtuvalla amiinilla. Tavallisesti käytetään amiiniseosta, joka sisältää erilaisen haihtuvuuden omaavia amiineja. Amiinin pitoisuus laskee, mitä kauempana kulutuskohteissa ollaan. Tämä johtuu siitä, että mitä kauempana kulutuskohteissa ollaan, sitä alhaisempi pH on. Lauhdeputkistossa tapahtuu koko ajan lauhtumista, jonka lauhteenpoistimet poistavat. Hiilidioksidi ei poistu lauhteen mukana, vaan pysyy kaasufaasissa. Useimmat amiinit kuitenkin poistuvat lauhteeseen. (Pieniniemi 2010a, 35).

Kalvoa muodostavien pinta-aktiivisten amiinien tarkoituksena on suojata lauhdeputkistoa hapen ja hiilidioksidin aiheuttamalta korroosiolta. Ne muodostavat hyvin ohuen kalvon lauhdeputkien pinnalle. Kun lauhteen pH on riittävän korkea, kalvo muodostuu ja se on pysyvä. Esimerkkinä tästä on oktadekyyliamiini, joka muodostaa pysyvän kalvon lauhdeputkiston pinnalle pH:n ollessa välillä 6,5-9,5. Lauhteella ei ole sellaisenaan riittävästi hap-

poneutralointikykyä voidakseen puskuroida lauhteen pH:ta kalvon muodostuksen kannalta riittävän korkealle tasolle. Tämän vuoksi käytetään lisäksi lähes aina haihtuvia amiineja nostamaan lauhteen pH. (Pieniniemi 2010a, 35).

Kaupallisten kalvon muodostavien amiinien pääasiallisia komponentteja käyttöturvallisuustiedotteiden mukaan ovat mm. oktadekyylipropaani-1,3-diamiini (kalvoa muodostava amiini), sykloheksyyliamiini (alkaloiva amiini) sekä etanoliamiini (alkaloiva amiini).

Polyamiinia annostellaan syöttövedeen siten, että lauhteesta on mitattavissa pieni ylimäärä polyamiinia, yleensä >0,5 mg/kg.

Maailmalta on raportoitu pinta-aktiivisten amiinien käytöstä voimalaitoksilla paljon hyviä käyttökokemuksia, etenkin laitoksissa joissa poltetaan fossiilisia polttoaineita. Yli 20-vuotta pinta-aktiivisia amiineja on käytetty hyvällä menestyksellä ja käyttökokemuksia on saatu matalapaineisista jätteenpolttokattiloista keskipaineisiin lieriökattiloihin asti. Näistä laitoksista erityisesti monimutkaisia ja eri materiaaleista koostuvia lauhdejärjestelmiä sisältävät laitokset voivat hyötyä kalvoa muodostavien polyamiinien käytöstä.

Polyamiinien haittana on pidetty niiden nostavaa vaikutusta vesi-höyrypiirin kationinvaihdettuun johtokykyyn. Tämä voi peittää epäpuhtauksien, kuten lisävedestä olevien orgaanisten aineiden termisessä hajoamisessa syntyvien orgaanisten happojen ja hiilidioksidin vaikutuksen. (Pieniniemi 2010a, 37).

## 12.5 Alkalointi

Alkaloinnin tarkoituksena on pitää pH-arvo emäksisenä (noin 7,5-9,5), jolloin korroosio estyy. Liian korkea pH voi aiheuttaa kattilaveden kuohuntaa. Kattilaveden kuohunnan seurauksena saattaisi olla veden kulkeutuminen tulistimiin, höyryn laadun heikkeneminen ja kerrostumien syntyminen tulistinpintoihin ja turbiinin siivistöön. (Huhtinen ym. 2000, 21-22).

Lieriökattiloilla säädetään erikseen kattilan ja höyryn pH:ta. Kattilan alkalointiin voidaan käyttää kiinteitä haihtumattomia emäksiä, esim. natriumhydroksidia (NaOH), jota syötetään syöttövesilinjaan. Lipeän käytön haittana voi olla sen väkevöityminen kerrostumien alle, joka voi aiheuttaa alkalikorroosiota. (Huhtinen ym. 2000, 307).

Höyryn pH:n säätö voidaan tehdä useammallakin tavalla. Hydratsiinilla ( $N_2H_4$ ), joka hajoaa kattilassa ammoniakiksi, ammoniakilla ( $NH_3$ ) tai haihtuvilla emäksillä. Taulukossa 14 on esitetty käytössä olevista alkalointiaineista ja niiden ominaisuuksista.

TAULUKKO 14. Käytössä olevia alkalointiaineita ja niiden ominaisuuksia. (Huhtinen ym. 2000, 307).

Alkalointiaine	Ominaisuudet	Jakaantumiskerroin
Ammoniakki	huono jakaantumiskerroin, haju pistävän voimakas, halvin, syövyttää voimakkaasti kuparia ja messinkiä	14
Sykloheksylamiini	vahva alkali, huono jakaantumiskerroin	4,7
Morfoliini	heikko alkali, hyvä jakaantumiskerroin	1,2
Butanolamiini	vahva alkali, hyvä jakaantumiskerroin, heikko haju	1
Aminometyylipropanoli	vahva alkali, hyvä jakaantumiskerroin, heikko haju	1

Nämä kaikki alkalointiaineet liukenevat syöttöveteen. Jakaantumiskerroin kuvaa sitä, miten emäs jakautuu höyry- ja vesifaasiin. Hyvä jakaantumiskerroin on  $\approx 1$ . Silloin emäs jakautuu tasaisesti veden ja höyryn kesken.

Orgaanisten jälkiannostelukemikaalien käytöstä on esitetty monia mielipiteitä. Ongelmia voivat aiheuttaa hajoamistuotteet (orgaaniset hapot), jotka laskevat lauhteen pH:ta. Tästä seuraa lauhdejärjestelmien korroosion kiihtymistä. Ongelmia voi myös aiheuttaa hajoamistuotteiden vaikutukset kationinvaihdetun veden johtokykyyn.

Voimalaitosten veden ja höyryn laadun laatijat, esim. VGB painottavat lisäveden laadun merkitystä. Kemikaalit eivät ole tarpeellisia, jos on hyvä lisäveden laatu. (Pieniniemi, 2010d, 14).



## 12.6 Ulospuhallus

Ulospuhallus on lieriökattiloissa osa vedenkäsittelyä. Ulospuhalluksessa on tarkoituksena poistaa kaikki syöttöveden mukana tulevat epäpuhtaudet, kuten lisäveden suolat ja epäpuhtaudet, jotka rikastuvat kattilaveteen. Ulospuhalluksessa poistettava kattilaveden määrä perustuu yleensä kattilaveden suolapitoisuuteen (johtokyky mittaus) tai määräävänä tekijänä voi olla myös silikaatti tai  $\text{KMnO}_4$ -kulutus. Ulospuhallus voidaan suorittaa jatkuvana tai se voi olla myös jaksottaista. Ulospuhalluksen määrä teollisuuden kattiloissa vaihtelee 2-5 %:n välillä. Matalapainekattiloissa vedenpehmentimiä käytettäessä ulospuhalluksen määrä on 5-15 % lauhteen määrästä. Ulospuhalluksessa seurataan mittaamalla ulospuhallettavan veden määrää. (Pieniniemi 2009, 29-90; Huhtinen ym. 2000, 114).

Ulospuhallusprosentti voidaan laskea vesianalyysien tuloksista, mittaamalla jokin kattilassa esiintyvä epäpuhtaus, kuten esim. silikaatti, kloridi, sulfaatti syöttövedestä tai kattilavedestä.

$$A(\%) = \frac{c(s)}{c(k)} \times 100\% \quad (1)$$

missä:

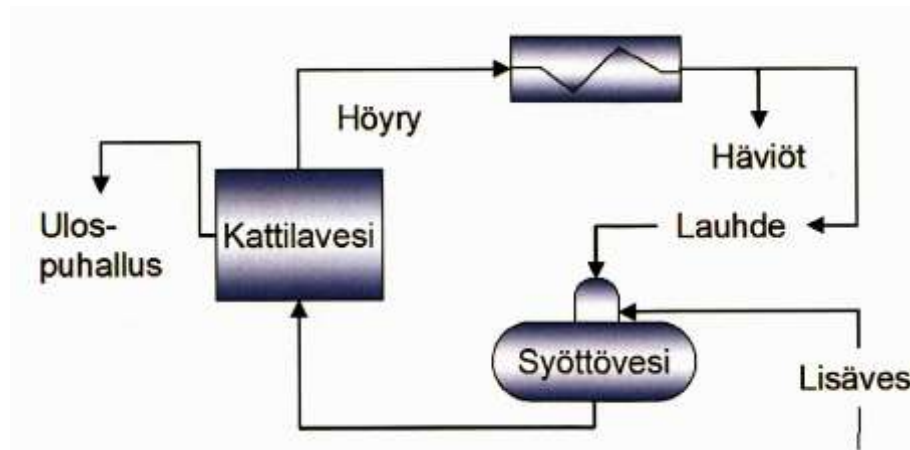
$C(s)$  = syöttöveden suolapitoisuus (mg/kg)

$C(k)$  = kattilaveden suolapitoisuus (mg/kg)

$A(\%)$  = ulospuhalluksen prosenttiosuus syöttövesimäärästä (%)

## 12.7 Lauhteen käsittely

Vedenkäsittelyn viimeisenä vaiheena on lauhteen puhdistus. Lauhde on erittäin puhdasta vettä, joka palautetaan syöttövesisäiliöön. Sen puhdistaminen syöttövedeksi on raakaveden puhdistamiseen verrattuna yksinkertaisempaa ja halvempaa.



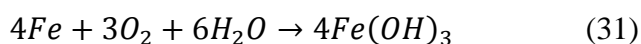
KUVIO 20. Periaatekuva kattilavesikierrosta, jossa lauhde palaa takaisin syöttövesisäiliöön. (Pieniniemi 2009, 3).

Lauhteen käytön etuja ovat mm. syöttöveden lämpötilan nousu (lauhteen lämpötila on yleensä n. 70...130 °C) → saavutetaan n. 10 % energian säästö, ulospuhalluksen määrä pienenee (lauhteessa liuenneiden suolojen määrä hyvin alhainen) ja se vähentää lisäveden tarvetta.

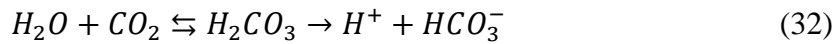
Lauhteeseen irtoaa epäpuhtauksia putkistoista ja käyttökohteista. Lauhteen käsittelyn tarkoituksena on mm. poistaa korroosiotuotteet jatkuvassa käytössä, puhdistaa teollisuuden ja kaukolämpökeskusten lauhdeet sekä poistaa lauhdutin- ja lämmönvaihdinvoitojen aiheuttamat epäpuhtaudet.

Yleisimpiä epäpuhtauksia lauhdeissa ovat kiinteät partikkelit ja liuenneet korroosiotuotteet, kuten kupari, alumiini ja rauta. Lisäksi siinä voi olla liuennutta happea, hiilidioksidia, öljyä ja kovuussuoloja (Ca ja Mg-suolat).

Happi aiheuttaa pistekorroosiota reaktioyhtälön (31) mukaisesti.



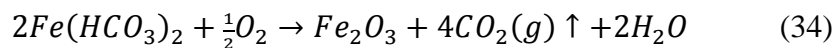
Hiilidioksidi aiheutuu lauhdejärjestelmässä olevista ilmapuodoista ja lisäveden mukana kattilaan tulleesta karbonaatti- ja bikarbonaattikovuudesta (alkaliteetti). Hiilidioksidi ei ole haitallista, ennen veteen liukenemistaan, jolloin se muuttuu hiilihapoksi.



Lauhteeseen liennut hiilidioksidi (hiilihappo  $H_2CO_3$ ) aiheuttaa mm. pH:n laskua, liuennon raudan määrän nousun, liuenneiden suolojen kokonaismäärä nousee sekä se voi aiheuttaa lauhdeputkien pohjan uramaista ohentumista. Kuuma hiilihappo syövyttää lauhduttimia, lauhdeputkistoja ja venttiileitä.



Hiilidioksidin ja hapen yhteisvaikutuksesta korroosionopeus on 10-40 % suurempi. Sen aiheuttaa pääasiassa rautabikarbonaatti ( $Fe(HCO_3)_2$ ), joka voi reagoida edelleen hapen kanssa seuraavasti.



TAULUKKO 15. Lauhteen epäpuhtaudet ja niiden aiheuttamia ongelmia. (Pieniniemi, 2010b, 4).

Epäpuhtaus	Ongelmat
Rauta (Fe) ja kupari (Cu) lauhhteessa	Saostumat kattilassa, tukkeumat kattilaputkissa, lauhdeputkiston syöpyminen, lauhteenpoistimien tukkeutuminen
Kovuus Raskasmetallit Öljy	Kovuus saostuu kattilassa → kattilaputkien tukkeutuminen. Raskasmetallit saostuvat kattilassa → Kattilaputkien tukkeutuminen Vaahtoaminen, saostumat kattilassa → saostumat turbiinissa
Silikaatti ( $SiO_2$ )	Kertymät turbiinissa ja kattilassa → kattilaputkien tukkeutuminen
Natrium (Na)	Lisää ulospuhallusta, muodostaa kertymiä turbiiniin, ilmaisee fosfaattikemiassa olevan ongelmia
Orgaaniset aineet	Vaahtoaminen ja carry-over

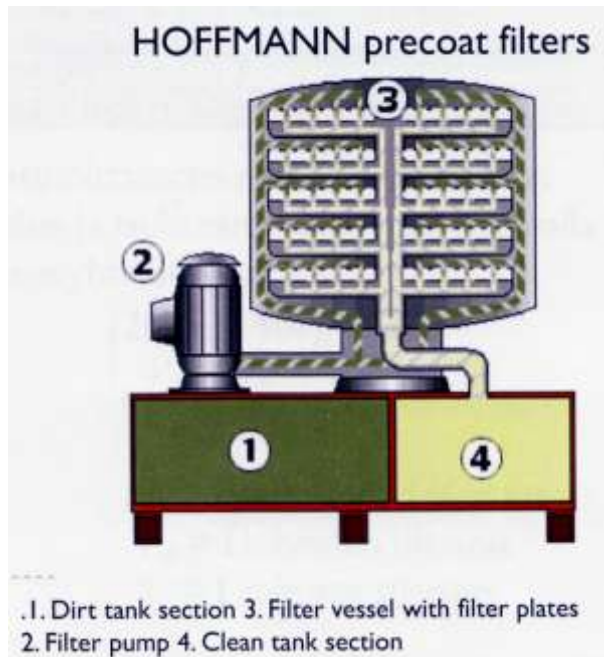
Hiilidioksidin ja hapen aiheuttamat korroosio-ongelmat on parhaiten estettävissä niiden joutumista vesihöyrypiiriin. Hiilidioksidin ja hapen aiheuttamia ongelmia voidaan poistaa kemiallisesti käyttämällä neutraloivia ja kalvon muodostavia amiineja. Neutraloivat amiinit nostavat lauhteen pH:ta sekä neutraloivat hiilihapon, joka on syntynyt hiilidioksidin liuke-

nemisen tuloksena. Ne toimivat tehokkaasti, jos lauhteen pH pidetään 8,5:ssä (8,5-9,0). Hiilihappoa ei synny, jos veden pH on >8,2.

TAULUKKO 16. Lauhteen laadun arviointikriteerit ASME. (Pieniniemi, 2010b, 8).

Pressure	Pressure	Pressure	Dissolved Oxygen	Total iron	Total copper	Total hardness	Oily matter nonvolatile TOC
psig	psiga	bara	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0-300	15 - 315	1 - 22	0.04	0.1	0.05	0.3	1
301-450	316 - 465	22 - 32	0.04	0.05	0.025	0.3	1
451-600	466 - 615	32 - 42	0.007	0.03	0.02	0.2	0.5
601-750	616 - 765	42 - 53	0.007	0.025	0.02	0.2	0.5
751-900	766 - 915	53 - 63	0.007	0.02	0.015	0.1	0.5
901-1000	916 - 1015	63 - 70	0.007	0.02	0.015	0.05	0.2
1001-1500	1016 - 1515	70 - 104	0.007	0.01	0.01	N.D.*	0.2
1501-2000	1516 - 2015	105 - 139	0.007	0.01	0.01	N.D.*	0.2

Epäpuhtauksien vuoksi lauhde puhdistetaan. Lauhdetta voidaan puhdistaa mm. mekaanisesti, magneettisuodattimilla tai ioninvaihtimilla. Mekaanisia suodattimia ovat mm. hiekkasuodatin, aktiivihiihluodatin, kynttiläsuodatin ja päällystesuodatin. Hiekkasuodattimella poistetaan karkeat hiukkaset, jotka ovat suurempia kuin 10 µm. Sen täyteaineena käytetään kvartsihiekkää, jonka raekoko on 0,7-2 mm. Hiekasta liukenee jonkin verran silikaattia veteen, joka on huomioitava hiekkasuodatinta käytettäessä. Aktiivihiihluodatin puhdistaa öljyistä lauhdetta. Tarvitaan erillinen öljynerotin, jos öljypitoisuus on yli 10 mg/kg. Kynttiläsuodatin sisältää useita lieriönmuotoisia patruunoita. Patruunat ovat ruostumattomia teräslieriöitä. Niiden ympärille on kiedottu tekokuitu- tai puuvillalankaa. Päällystesuodatin eli precoat-suodatin on yleisin käytössä olevista suodattimista. Päällystesuodattimet ovat sylinterinmuotoisia säiliöitä. Sisällä olevat huokoiset elementit päällystetään määräjain suodattavalla aineella.



KUVIO 21. Päällystesuodatin eli precoat-suodatin. (Pieniniemi, 2010b, 14).

Sähkömagneettisuodattimen ympärillä on magnetointikäämi ja sen sisäpuolella 6-8 mm halkaisijaltaan olevia rautakuulia. Niitä on yhden metrin kerros. Magnetoituvat hiukkaset, kuten raudan oksidit, voidaan poistaa lauhteesta. Lauhteesta poistetaan suola samanlaisilla ioninvaihtimilla kuin lisäveden valmistuksessakin. (Huhtinen ym. 2000, 308; Pieneinemi, c, 14).

## 12.8 Lisävesi

Bursikin mukaan on lähes mahdotonta antaa yleispäteviä ohjeita lisäveden laatuvaatimuksille orgaanisten aineiden pitoisuuksia koskien. Ohjearvosuositukset TOC-pitoisuudelle lisävedessä vaihtelevat usein välillä 100-300 µg/kg, mutta orgaanisen kuorman haitallisuutta vesi-höyrykierrrossa on mahdotonta määrittää pelkän TOC-pitoisuuden perusteella. Tarvitaan tarkempi selvitys orgaanisen kuorman koostumuksesta. (Bursk 2008).

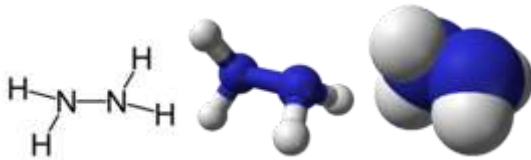
## 12.9 Kemikaalin valinnassa huomioitavia asioita

Kemikaalin valinta vaikuttaa moneen asiaan ja valinnassa tulisi ottaa huomioon seuraavia asioita. Taloudellisuus, kemikaalien arvojen pysyminen raja-arvojen sisäpuolella (pH, johtokyky, Fe, Cu, Na, SiO<sub>2</sub>) sekä kemikaalien mahdollisimman pieni käyttö, vedenkäyttöä tehostamalla. Myös turvallisuus käsiteltäessä on huomioitava ilman altistumista kemikaaleille. Hajoamistuotteet voivat nostaa syöttöveden johtokykyä, pienentää lauhteen pH:ta tai se voi vaikuttaa lauhteenpuhdistuksen tehoon. Ympäristö huomioiden koko kemikaalin elinkaari, tulisi noudattaa hyviä tuotantotapoja (Vidqvist 2008).

### 13 HYDRATSIINI, $N_2H_4$

Hydratsiini on väritön, savuava, öljymäinen ja hygroskooppinen neste, jolla on pistävä haju. Hydratsiini hajoaa muodostaen ammoniakkaa, vetyä ja typen oksideja. Aine on voimakas pelkistin, joka reagoi kiivaasti hapettavien aineiden kanssa. Aine luokitellaan keskivahvaksi emäkseksi.

Hydratsiini reagoi kiivaasti happojen, monien metallien, metallioksidien ja huokoisten metallien kanssa aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran. Hajoaminen ei vaadi ilmaa tai happea. Hydratsiinin muita nimityksiä ovat diamidi, diamiini ja typpihydridi.



KUVIO 22. Hydratsiinin rakennekaava.

Hydratsiinia käytetään voimalaitosten vedenkäsittelyssä hapen poistoon. Se syötetään syöttöveden heti kaasunpoistimen jälkeen. Syöttöveden hydratsiinipitoisuus on 0,05-0,2 mg/kg (ppm). Se estää korroosiota höyrykattiloiden höyry-vesikierrossa. Ilman hapen vaikutuksesta hydratsiini hajoaa typeksi ja vedeksi. (ICSCs hydratsiini 2009; Pieniniemi, 2010c, 34; Wikipedia; Työterveyslaitos). Liitteet 4/1-4/3 sisältävät OVA- ohje hydratsiinista.

Hydratsiini on luokiteltu syöpäsairauden vaaraa aiheuttavaksi aineeksi. Aineen käyttö on ainakin vielä sallittu, mutta käytöstä annettuja ohjeita on noudatettava erityisen huolellisesti. Hydratsiini voi kulkeutua elimistöön monella eri tavalla, hengittämällä, nielemällä, sekä lisäksi ihon kautta imeytymällä. Ihokosketusta hydratsiinin kanssa tulee tästä syystä välttää. Suojakäsineet on valittava sellaisiksi, jotka kestävät hydratsiinia. Hydratsiinin käyttö on osin tästä syystä vähenemässä. (Työturvallisuuskeskus 2009)

## LÄHTEET

Antila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2005. Tekniikan ke-mia. 7.-8. Helsinki: Edita Prima Oy.

Buecker, B. 2000. Fundamentals of Steam Generation Chemistry. Penwell Books. Tulsa, Oklahoma, USA.

Buecker, B. 1997. Power Plant Water Chemistry: A practical guide. Penwell Books. Tulsa, Oklahoma, USA.

Bursik, A. 2008. Carbon is Not Equal to Carbon—Comments on TOC Discussions—An Up-date. 2nd International Conference: Interaction of Organics and Organic Plant Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, held at Radisson SAS Hotel Lu-cerne, Switzerland 4-5 November, 2008. PowerPlant Chemistry GmbH Germany & Elec-tric Power Research Institute U.S.A.

Hiironen, J. Kemira Oy. 1987. Hydratsiinin annostelu kattilan syöttöveteen. Laskelma.

Huhtinen, M. Korhonen, R. Pimiä, T. Urpalainen, S. 2008. Voimalaitostekniikka. Keuruu. Otavan kirjapaino Oy.

Huhtinen, M. Kettunen, A. Nurminen, P. Pakkanen, H. 2000. Höyrykattilatekniikka. Hel-sinki: Edita, opetushallitus. ISBN 951-37-3360-2.

ICSCs, Kansainväliset kemikaalikortit. 2009. Saatavissa:  
<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0281.htm>. Luettu 25.2.2011.

Kaasalainen, J. 2007. Voimalaitoksen vedenkäsittelyn uudet menetelmät. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Energiatekniikan koulutusohjelma. Kandidaatintyö. Pdf-tiedosto. Saa-tavissa:  
<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/30957/TMP.objres.718.pdf?sequence=1>  
Luettu 1.3.2011.

Karjunen, T. 2009. Kattilavauriot kuriin. Promaint 8. Saatavissa:  
[http://www.promaint.net/alltypes.asp?menu\\_id=787](http://www.promaint.net/alltypes.asp?menu_id=787). Luettu 16.3.2011.

Kohan, A. L. 1997. Boiler operators guide. 4th edition. New York. R.R. Donnelley & Sons Company. ISBN 0-07-036574-1.

Laiterä, S. 2005. Vesikemia voimalaitosprosesseissa. Kunnossapito-lehti nro 5.

Littler, D. 1992. Modern Power Station Practice. Chemistry and Metallurgy. Volume E. 3rd Edition Incorporating Modern Power System Practice. Oxford England: Pergamon Press, Inc. 576 s.

Länsi-Suomen ympäristökeskus. 2008. Päätös. Saatavissa:  
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=88388>. Luettu 18.2.2011.



Neste Oil Oyj. 2006. Raskaan polttoöljyn käyttöopas.

Oja,T. 2011. Vedenkäsittely voimalaitoksilla. Ashland Industries Finland Oy. Selvitys. Pdf-tiedosto. Ei julkinen.

Pieniniemi, K. 2009. Voimalaitostekniikka. Vedenkäsittely. Opetusmoniste.

Pieneniemi, K. 2010a. Kattilaveden käsittely. Opetusmoniste.

Pieniniemi, K. 2010b. Lauhteen käsittely ja epäpuhtaudet. Opetusmoniste.

Pieniniemi, K. 2010c. Lisäveden valmistus. Opetusmoniste.

Pieniniemi, K. 2010d. Vesihöyryjärjestelmän vedet. Opetusmoniste.

SFS 5549. Kattilaveden käsittely ja ohjearvot. Standardisoimisliitto.

Tunturi, P.J (päätoim.) 1988. Korroosiokäsikirja. Suomen korroosioyhdistyksen julkaisuja n:o 6. Hanko: Hangon kirjapaino Oy.

Työterveyslaitos. 2003. OVA-ohje hydratsiini. Saatavissa:  
<http://www.ttl.fi/ova/thyrats.html>. Luettu 28.2.2011.

Työturvallisuuskeskus. 2009. Työturvallisuusohje. Saatavissa:  
[http://www.tyoturva.fi/files/1295/STO6\\_Voimalaitosten\\_eryiskysymyksia.pdf](http://www.tyoturva.fi/files/1295/STO6_Voimalaitosten_eryiskysymyksia.pdf). Luettu 21.3.2011.

VGB-R 450 Le. 2004. Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plant. 2nd Edition. Essen: VGB PowerTech e.V.

Vidqvist, M. 2005. Käänteisosmoosilla puhdasta vettä. Kunnossapito 5.

Vidqvist, M. 2008. Kattilavesikemikaalit. Promaint 26.

# LIITTEET

## LIITE 1. DENÅ:n vesisuositukset eri käyttöpaineille ja kattilatyypeille

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

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

Kun lämpökuorma nousee kattilassa paikallisestikin yli 230 kW/m<sup>2</sup>, olisi kaikilla kattilapaineilla sovellettava, SiO<sub>2</sub>:ta lukuunottamatta, 160 bar:n ohjearvoja; syöttövesi >67 bar ohjearvosuosituksen mukaisesti.

I Maksimi p-arvo vedenkäsittelystä riippumatta.

II Käytettäessä fosfaatteja jäänneuskovuuden sitomiseen. Käytettäessä koordinoitua fosfaattimenetelmää kattilaveden pH:n valvontaan 10 ... 20 mg PO<sub>4</sub>/kg paineluokissa 35 ... 90 bar ja 7 ... 15 mg PO<sub>4</sub>/kg 67 ... 125 bar.

\*γ<sub>25</sub> Konduktiivisuus kattilavedessä analysoituina neutraloidusta näytteestä 25 °C.

### Vesi-höyrykierto

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

\* Ellei syöttöpumpun valmistaja vaadi korkeampaa pH-arvoa. Alkalointi yli 67 bar kattiloilla mieluummin (läpivirtauskattiloilla pelkästään) haihtuvilla alkaleilla. Jos järjestelmässä on kuparimetalleja, höyryn ja lauhteen pH<sub>25</sub>:n yläraja on 9,2

\*\* Jos turbiinissa tulisi olemaan siikaattivaikkeitä, suositellaan kattilaveden ja höyryn SiO<sub>2</sub>-pitoisuuksien alentamista puoleen yllä mainituista pitoisuuksista.

\*\*\* Hapotelvytetyn kationinvaihtimen jälkeen.

LIITE 2. ASME:n suositukset lieriökattilan syöttö- ja kattilavedelle eri paineluokilla

**Suggested Water Chemistry Limits  
Industrial Watertube, High Duty,  
Primary Fuel Fired, Drum Type**

Makeup water percentage: Up to 100% of feedwater  
Conditions: Includes superheated, subcooled, or process restriction on steam purity  
Seawater mean purity limit: See individual values below

Drum Operation Pressure (1)(11)	301-450 (0.2-0.7) (2.08-3.10)	451-600 (3.11-4.14)	601-750 (4.15-5.17)	751-900 (5.18-6.21)	901-1000 (6.22-6.88)	1001-1500+ (6.90-10.34)	1501-2000 (10.35-13.79)
<b>Feedwater (7)</b>							
Disolved oxygen ppm (mg/l) O <sub>2</sub> - measured before chemical oxygen scavenger addition (8)	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
Total iron ppm (mg/l) Fe	≤0.1	≤0.05	≤0.025	≤0.02	≤0.02	≤0.01	≤0.01
Total copper ppm (mg/l) Cu	≤0.05	≤0.025	≤0.02	≤0.015	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Total hardness ppm (mg/l)*	≤0.3	≤0.3	≤0.2	≤0.1	≤0.05	ND	ND
pH @ 25°C	8.3-10.0	8.3-10.0	8.3-10.0	8.3-10.0	8.8-9.6	8.8-9.6	8.8-9.6
Chemicals for preboiler system protection	NS	NS	NS	NS	VAM	VAM	VAM
Nonsulfate TOC ppm (mg/l) C (6)	<1	<1	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2
Oil matter ppm (mg/l)	<1	<1	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2
<b>Boiler Water</b>							
Silica ppm (mg/l) SiO <sub>2</sub>	≤150	≤00	≤30	≤20	≤8	≤2	≤1
Total alkalinity ppm (mg/l)*	<300(3)	<300(3)	<200(3)	<150(3)	<100(3)	NS(4)	NS(4)
Free OH alkalinity ppm (mg/l)* (2)	NS	NS	NS	NS	NS	ND(+)	ND(+)
Specific conductance (12) μmhos/cm (μs/cm) 25°C without neutralization	5400-11000(5)	4600-9000(5)	1500-3000(5)	1200-2000(5)	1000-2000(5)	≤150	≤80
<b>Total Dissolved Solids in Steam (9)</b>							
TDS (maximum) ppm (mg/l)	1.0-0.2	1.0-0.2	0.5-0.1	0.5-0.1	0.5-0.1	0.1	0.1

\*As CaCO<sub>3</sub>

NS = not specified

ND = not detectable

VAM = Use only volatile alkaline materials upstream of atmosphere water source (10)

LIITE 3. VGB:n suositus vesihöyrykiertojärjestelmän laadunvalvonnassa tehtävistä määrittämisistä

Ominaisuus	Näyte		Saostus- lalto	Pehmennys- suodatin	Kationin- vaihdin	CO2- poistin	Helkko anioninvaihdin	Vahva anioninvaihdin	Seka- vaihdin	Lauhteet	Läpivirtauskat- tilan syöttövesi	Lieriökattilan syöttövesi	Kattila- vesi	Jäähdytysvesi läpivi- rtausjäähdytyksessä
	e	j												
Lämpötila	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Sameus	x												(x)	(x)
Konduktiivisuus				x	x			x	R	x	R	R	R	x
pH							(x)	(x)	(x)			(x)	(x)	(x)
Happokapasiteetti (p, m)	x	x	x	x	x		x	x	x		x	x	x	x
Hapettuvuus	(x)			x	x		x	x	x		(x)	(x)	(x)	(x)
SiO2	(x)						(x)	x	x	(R)	x	R	x	(x)
O2						x					R	R	R	x
CO2						x					(x)	(x)	x	(x)
Kokonaiskovuus	x	x	x								(x)	x	(x)	(x)
SO4 <sup>2-</sup>														
Cl <sup>-</sup>			x	x			x				x	x	x	x
PO4 <sup>3-</sup>	x												x	x
Cu <sup>2+</sup>										(x)			(x)	x
Fe <sup>2+</sup>	(x)	x	x	(x)	(x)		(x)	(x)	(x)	(x)	x	x	(x)	x
Na				x			x	(x)	x		(x)	(x)	(x)	(x)
NH4 <sup>+</sup>										x	x	x		
N2H4										x	x	x		
Öljy										(x)	(x)	x	(x)	(x)

x = valvonta välttämätön      R = jatkuvatoiminen mittaus välttämätön      e = ennen  
 (x) = valvonta suositeltava      (R) = jatkuvatoiminen mittaus suositeltava      j = jälkeen

## **OVA-ohje: HYDRATSIINI - tiivistelmä**

*Hydratsiinia käytetään voimalaitoksissa korroosionestoaineena*

Hydratsiinia käytetään Suomessa pääasiassa hapenpoistoon ja korroosionestoaineena voimalaitosten höyry-vesikiertoissa ja kaukolämpövedessä. Lisäksi hydratsiinia käytetään lääketeollisuudessa, kehitteissä, piirilevyjen kylpyliuksissa ja laboratorioissa. Ulkomailla hydratsiinia käytetään myös muun muassa rakettien polttoaineena, eräissä juotosaineissa, katalysaattorina ja torjunta-aineita valmistavassa teollisuudessa.

*Hydratsiini reagoi kiivaasti voimakkaiden hapettimien kanssa*

Hydratsiini on väritön, öljymäinen, sumuava ja hygroσκοoppinen neste, jolla on pistävä, ammoniakkia muistuttava haju. Suomeen tuodaan 60 ja 200 l:n astioissa hydratsiinin vesiliuoksia, joiden hydratsiinipitoisuus on 15 - 64 %. Hydratsiini on voimakas pelkistin ja heikko emäs. Se reagoi kiivaasti voimakkaiden hapettimien kuten vetyperoksidin ja vahvojen happojen kanssa. Hydratsiini syövyttää muun muassa lasia, kumia ja korkkia. Puhdas hydratsiini on syttyvä ja palava neste. Hydratsiini ja sen 40 - 72 -prosenttiset liuokset voivat syttyä myös huoneenlämmössä, jos ne joutuvat kosketuksiin metallioksidien, kuten ruosteen, hienojen metallijauheiden tai huokoisten materiaalien (esimerkiksi puu, tekstiili, hiekka) kanssa. Hydratsiini syttyy lämmön, kipinöiden ja liekkien vaikutuksesta. Sytyttyään hydratsiini palaa hapettomissakin oloissa eksotermisesti hajoten. Reaktio voimakkaiden hapettimien kanssa aiheuttaa myös palo- ja räjähdysvaaran. Tulipalon kuumentama säiliö voi repeytyä. Hydratsiini hajoaa kuumentuessaan, jolloin muodostuu muun muassa vetyä, ammoniakkia ja typen oksideja.

*Hydratsiini on huonosti hajoaavaa ja erittäin myrkyllistä vesieliöille*

Ilmaan joutunut hydratsiini hajooa hydroksyyliiradikaalien, otsonin ja typen oksidien vaikutuksesta ja sen määrä puoliintuu 3 - 9 tunnissa. Vesiliukoisena hydratsiini voi huuhtoutua sateen mukana maahan. Maahan joutunut hydratsiini voi haihtua kuivasta pintamaasta. Se sitoutuu orgaanista hiiltä ja savesta sisältäviin maa-aineksiin. Hiekkamaissa hydratsiini voi kulkeutua pohjaveteen. Hydratsiini hajooa biologisesti maaperässä mutta vain pieninä pitoisuuksina. Suurina pitoisuuksina se on myrkyllistä mikrobeille eikä hajoamista tällöin tapahdu. Hydratsiini on erittäin vesiliukoinen. Sen haihtuminen vedestä on epätodennäköistä. Hydratsiini ei ole nopeasti biologisesti hajoaava. Hydratsiini on erittäin myrkyllistä vesieliöille. Hydratsiinin ei todettu kertyvän ravintoverkkoon.

*Hydratsiini voi aiheuttaa maksa- ja munuaisvaurioita sekä hermostovaikutuksia*

Hydratsiini voi imeytyä elimistöön hengitysteitse, ihon läpi tai ruoansulatuskanavan kautta. Höyryt ärsyttävät voimakkaasti silmiä ja hengitysteitä aiheuttaen yskimistä ja hengenahdistusta. Altistuminen suurille pitoisuuksille voi aiheuttaa keuhkopöhön. Väkevät hydratsiiniliokset ovat voimakkaasti syövyttäviä ja roiskeet ja höyry aiheuttavat jopa pysyviä silmä- ja ihovammoja. Hydratsiiniliuksen nielemisestä on seurauksena voimakasta ärsytystä nielussa ja ruoansulatuskanavassa, pahoinvointia ja oksentelua. Jo 20 - 50 millilitran annos hydratsiiniliuosta voi aiheuttaa vakavia myrkkyyvaikutuksia, tajuttomuutta, maksavaurioita ja hermosto-oireita (uneliaisuutta, sekavuutta, levottomuutta). Oireet voivat ilmetä viivästyneinä.

Altistuminen hydratsiinille voi aiheuttaa maksa- ja munuaisvaurioita. Altistumisesta voi olla seurauksena myös hermostovaikutuksia, joiden oireita ovat heikkous, vapina ja tasapainovaikeudet. Hydratsiini voi vahingoittaa myös veren punasoluja, josta on seurauksena niiden hajoaminen ja anemia. Toistuvasti altistuneilla voi syntyä allerginen ihottuma, sillä hydratsiini on voimakas ihon herkistäjä. Hydratsiini on aiheuttanut koe-eläimissä syöpää.

*Toiminta onnettomuustilanteissa*

Palo- ja pelastushenkilöstö: TOKEVA Ohje T6b

Arvioitu vaara-alue: Pienessä vuodossa eristä 25 metriä kaikkiin suuntiin sekä 150 metriä tuulen alapuolella.

**TÄRKEÄ HUOMAUTUS**

OVA-turvallisuusohjeet on laadittu asiantuntijaryhmässä, johon on kuulunut asiantuntijalaitosten, kemianteollisuuden sekä viranomaisten edustajia. Turvallisuusohjeiden ja käyttäjän oppaan sisältämät tiedot perustuvat laatimis- tai päivittämishetkellä käytettävissä olleeseen tietoon sekä tällöin voimassa olleisiin määräyksiin. OVA-ohjeita saa kopioida VAIN omaan käyttöön. OVA-ohjeita ei saa sellaisenaan käyttää tuoteselosteena tai käyttöturvallisuustiedotteena, niiden asemasta tai niiden liitteenä tai muuna vastaavana asiakirjana. Ohjeet laatinut asiantuntijaryhmä ja Työterveyslaitos eivät ole vastuussa tietojen perusteella tehdyistä toimenpiteistä.