



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Korroosio ja likaantuminen voimalaitoksessa

Veera Haikonen

YMPÄRISTÖTEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Helmikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Korroosio ja likaantuminen voimalaitoksessa

Veera Haikonen

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 27 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: FT Minna Tiainen ja TkT Satu Pitkäaho

Tavoitteena on voimalaitoksissa tapahtuvan korroosion ja likaantumisen ymmärtäminen ilmiöinä. Työssä esitellään useamman polttoaineen yhdessä polttamisen edut, sekä tarkastellaan erilaisten polttoaineiden ominaisuuksia ja niissä olevia alkuaineita. Lisäksi selvitetään, onko olemassa keinoja korroosion ja likaantumisen estämiseksi vaativissa voimalaitosolosuhteissa. Eniten korroosiota aiheuttaa polttoaineissa oleva kloori ja kalium. Korroosiota ja likaantumista ei voida täysin estää, mutta niitä pystytään hidastamaan. Menetelmiä näiden ilmiöiden hidastamiseen on kehitetty jo kauan. Teknologian kehittyessä on pystytty keksimään älykkäitä malleja, joiden avulla voidaan ennustaa polttoainehiukkasten ja tuhkan käyttäytymistä voimalaitosolosuhteissa.

Asiasanat: korroosio, likaantuminen, seospoltto, voimalaitos

ABSTRACT

Corrosion and fouling in a power plant

Veera Haikonen

University of Oulu, Environmental Engineering

Bachelor's thesis 2021, 27 pp.

Supervisors at the university: Ph.D. Minna Tiainen and D.Sc.(Tech.) Satu Pitkääho

The goal in this thesis was to understand corrosion and fouling phenomenon in power plants. This thesis introduces the benefits of burning multiple fuels together and also reviews the features of different fuels and their elements. Here it will be investigated, if there are ways to prevent corrosion and fouling in the challenging power plant conditions. Chlorine and potassium in the fuels causes most of the corrosion. Corrosion and fouling cannot be completely prevented, but they can be slowed down. Methods to slow down phenomena have been developed for a long time. The advanced technologies have made it possible to develop smart models, which can be used to predict how fuel particles and ash behave in power plant conditions.

Keywords: corrosion, fouling, mixed combustion, power plant

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	4
2 SEOSPOLTTO VOIMALAITOKSESSA	5
2.1 Polttoaineiden historiaa	7
2.2 Korkealämpötila polttoprosessissa	7
2.3 Korkealämpötilan ongelmia	8
3 KORROOSIO	10
3.1 Korkealämpötilan korroosio	12
4 LIKAANTUMINEN	15
4.1 Biomassa ja leijukerros poltto	16
5 KORROOSION JA LIKAANTUMISEN HIDASTAMINEN	18
5.1 Korroosion hidastaminen	18
5.2 Likaantumisen hidastaminen	20
5.2.1 Likaantumisen tutkimusmenetelmiä	21
6 YHTEENVETO	23
7 LÄHDELUETTELO	

1 JOHDANTO

Ihminen oppi nopeasti hyödyntämään tulta lämmittääkseen itseään. Ajan mittaan tätä oivallusta on alettu hyödyntämään laajemmassa mittakaavassa, voimalaitoksissa. Suuressa kattilassa polttoaineita poltetaan ja syntynyt lämpö ohjataan haluttuun käyttöön. Peruseriaate on pysynyt samana, vaikka menetelmät ovat kehittyneet ja laitteet kasvaneet. Palamisprosessilla on myös negatiiviset seurauksensa ja onkin huomattu, että kattiloiden osat kärsivät sekä aineiden ja tuhkan tarttumisesta että materiaalien häviämisestä. Tässä työssä syvennytään paremmin näiden ilmiöiden syntyyn ja siihen mitä niiden hillitsemisestä tiedetään. Miksi materiaalit syöpyvät ja voidaanko se estää? Onko tarttuminen pinnoille erilaista eri polttoaineilla?

Tavoitteena on perehtyä näihin kahteen ei-toivottuun ilmiöön: likaantuminen ja korroosio sekä ymmärtää paremmin, miksi niitä tapahtuu polttoprosessissa. Korroosio sanaa käytetään kuvaamaan myös muiden materiaalien ympäristön aiheuttamaa häviämistä, mutta tässä työssä keskitytään vain metallien syöpymiseen. Opinnäytetyötä on myös rajattu käsittelemällä tulevaisuudessa enemmän käytettyjä polttoaineita ja jätetty takalalle polttoaineet, joiden käytöstä tullaan luopumaan.

Mitä tapahtuu, kun kivihiiltä ei enää saa polttaa ja erityisesti mikä on ratkaisu, kun turpeen poltto kielletään? Panostetaanko jätteen polttamisen kehitykseen niin, että kieltojen astuessa voimaan laitokset ja laitteet ovat kykeneviä hyödyntämään ainoastaan jätettä polttoaineena? Tämän työn ensimmäisessä kappaleessa tarkastellaan muutamaa ajankohtaista polttoainetta sekä sitä, mitä korkealämpötila tarkoittaa ja mitä haitallisia ilmiöitä se tuo mukanaan. Toisessa kappaleessa syvennytään korroosioon ilmiönä ja kolmannessa kappaleessa tarkastellaan toista haitallista ilmiötä, likaantumista. Työn viimeisessä kappaleessa keskitytään keinoihin, joilla korroosiota ja likaantumista pystytään hidastamaan.

2 SEOSPOLTTO VOIMALAITOKSESSA

Voimalaitoksissa tuotetaan kuluttajille sähköä, kaukolämpöä ja tarvittaessa myös tulistettua ja paineistettua höyryä. Höyryvoimalaitos on tunnetuin ja vanhin voimalaitostyyppi. Perinteinen tuotanto tapahtuu erilaisissa ja eri kokoisissa kattiloissa, joissa poltetaan yhtä tai useampaa polttoainetta. Höyryvoimalaitos on nykyajan versio tuulimyllyistä, joissa tuuli pyörittää myllyn lapoja. Tässä modernimmassa versiossa kattilassa kuumennettu höyry ohjataan pyörittämään turbiinia, jonka liike tuottaa sähköä. (Suyambazhahan 2016)

Höyryvoimalaitoksissa käytettäviä yleisimpiä polttoaineita ovat puu, turve, kivihiili, maakaasu, öljy ja biopolttoaineet. Energiantuotannossa yritetään siirtyä käyttämään aiempaa enemmän uusiutuvia polttoaineita, mutta siirtymä on hidas ja vaatii uudistuksia laitteisiin ja prosessiin.

Seospoltossa käytetään useampaa kuin yhtä polttoainetta. Yksi seospolton suurimmista eduista on fossiilisten polttoaineiden käytön väheneminen. Monessa tapauksessa ei vielä kyetä polttamaan yksistään ympäristöystävällisempiä uusiutuvia polttoaineita ja siksi niitä on tuotu uusiutumattomien polttoaineiden rinnalle seospolttoon. Esimerkiksi biomassan polttaminen hiilen kanssa vähentää merkittävästi kokonaispäästöjä. Seospoltto voi tilanteen mukaan myös vähentää polttoainekustannuksia, minimoida jätteen määrää ja sitä kautta vähentää kaatopaikkojen tarvetta, vähentää ravinteiden pääsyä ympäristöön sekä vähentää maaperän ja vesistöjen pilaantumista. Tämä kaikki on riippuvaista siitä, mitä polttoaineita valitaan poltettavaksi yhdessä. (Demirbas 2004, Frandsen 2005) Muiden positiivisten vaikutusten lisäksi seospoltto lisää omavaraisuutta, mikäli fossiilisten polttoaineiden rinnalla poltetaan kotimaisia uusiutuvista energianlähteistä peräisin olevia polttoaineita ja erityisesti yhdyskunta- ja teollisuusjätettä. Suomessa vuonna 2020 oli puupohjaisten polttoaineiden osuus energiantuotannosta 25 % ja suurin osa tästä tuli metsäteollisuuden sivutuotteista. (Tesfaye ym. 2020)

Biomassalla tarkoitetaan orgaanista ainesta, jota saadaan elollisista organismeista tai joskus elollisina olleista eli biologista alkuperää olevista organismeista. Polttoaineena käytettävä biomassa on uusiutuvaa materiaalia ja voi sisältää puuta eri muodoissaan, kasvibiomassaa, hedelmäbiomassaa, vesibiomassaa, maatalousjätettä, jätepaperia tai

elintarvikkeiden jalostuksessa syntyvää jätettä. (Alakangas ym. 2016) Biomassan polttaminen ei ole uusi keksintö, mutta sen jalostus ja ympäristöystävällinen hyödyntäminen on edelleen kehityksen alla. Polttoaineena biomassa voi jalostuksen ansiosta esiintyä kolmessa olomuodossa: kiinteänä, nesteenä tai kaasuna. Biomassan kosteus, suuri partikkelikoko sekä pieni tiheys voivat aiheuttaa monenlaisia palamisongelmia, mutta kehittyneitä prosesseja käytettäessä biomassan poltosta on paljon etua. Biomassaa poltettaessa siitä vapautuu yhtä paljon hiilidioksidia kuin se on syntyessään sitonut itseensä, ja sen vuoksi se ei pahenna kasvihuoneilmiötä. Fossiiliset polttoaineet ovat syntyneet, kun muinaiset eliöt ovat fossiilistuneet maaperään. (Demirbas 2004) Kun fossiilisia polttoaineita poltetaan, niistä vapautuu erilaisia haitallisia päästöjä, joista merkittävintä, kasvihuoneilmiön näkökulmasta, on hiilidioksidi. Toisaalta biomassan lämpöarvo on fossiilisia polttoaineita huonompi, sillä biomassa sisältää vähemmän hiiltä ja enemmän happea kuin fossiiliset polttoaineet. Myös biomassan mahdollinen kosteus alentaa lämpöarvoa. Palamisnopeus biomassalla on suurempi kuin kivihiilellä ja jauhomaisiksi jalostetut biomassapolttoaineet voidaankin polttaa kuten öljy tai kaasu ja niistä saadaan yhtä paljon tehoa ulos. (Demirbas 2004)

Yksi seospoltossa käytettävä polttoaine on kierrätyspolttoaine (Solid Recovered Fuel, SRF), joka koostuu pääosin teollisuuden jätteestä. Suurin osa, 40–80 painoprosenttia, SRF:n koostumuksesta on biohajoavaa jätettä, kuten puuta, pahvia ja tekstiilejä. Loppuosa SRF:stä koostuu muovista. Kierrätyspolttoaine on jätettä, joka ei ole kierrätyskelpoista, mutta jonka palamisominaisuudet ovat hyvät (Szűcs ym. 2019). SRF:n käyttö on jo maailmanlaajuisesti yleistä etenkin Euroopassa, mutta siinä on potentiaalia vielä nykyistä käyttöä enemmän. Aluksi kierrätyspolttoainetta käytettiin vain sementin, kalkin ja teräksen tuotannossa kivihiilen korvikkeena. Nopeasti se kuitenkin yleistyi voimalaitosten polttoaineena. Suurimmat SRF-polttoaineen tuottajat Euroopassa ovat Itävalta, Saksa, Italia, Alankomaat ja Skandinavian maat. SRF on monissa voimalaitoksissa käytössä seospoltossa eli kattilassa poltetaan samanaikaisesti kierrätyspolttoainetta ja jotain muuta tarkoitukseen sopivaa polttoainetta. (Hilber ym. 2007)

Oikeilla menetelmillä SRF voidaan muokata sellaiseksi polttoaineeksi, jonka ominaisuudet vastaavat biomassan ja jopa kivihiilen ominaisuuksia poltettaessa. Tällöin

ei tarvitse tehdä vaativia muutoksia kattiloihin, jotta voidaan polttaa kierrätyspolttoainetta. (Szűcs ym. 2019)

2.1 Polttoaineiden historiaa

Erilaisten aineiden polttamisesta syntyvän höyryn käyttö sekä lämmönlähteenä että sähköntuotannossa on peräisin jo 1900-luvun alkupuolelta. Aluksi polttoaineet sisälsivät paljon epäpuhtauksia ja niistä syntyi paljon tuhkaa, jonka vuoksi prosessissa käytettäviä laitteita ja kattiloita piti huoltaa usein. Epäpuhtaudet ja tuhka aiheuttivat lämmönsiirron heikkenemistä sekä voimakkaan likaantumisen ja korroosion. (Bryers 1996) Ajan myötä polttoaineita on jalostettu puhtaammiksi mekaanisella suodatuksella sekä esimerkiksi poistamalla rikkiä kivihiilestä. Myös kattiloiden ja turbiinien kokoa ja tehokkuutta on kasvatettu sekä keksitty keinoja vähentää likaantumista ja korroosiota.

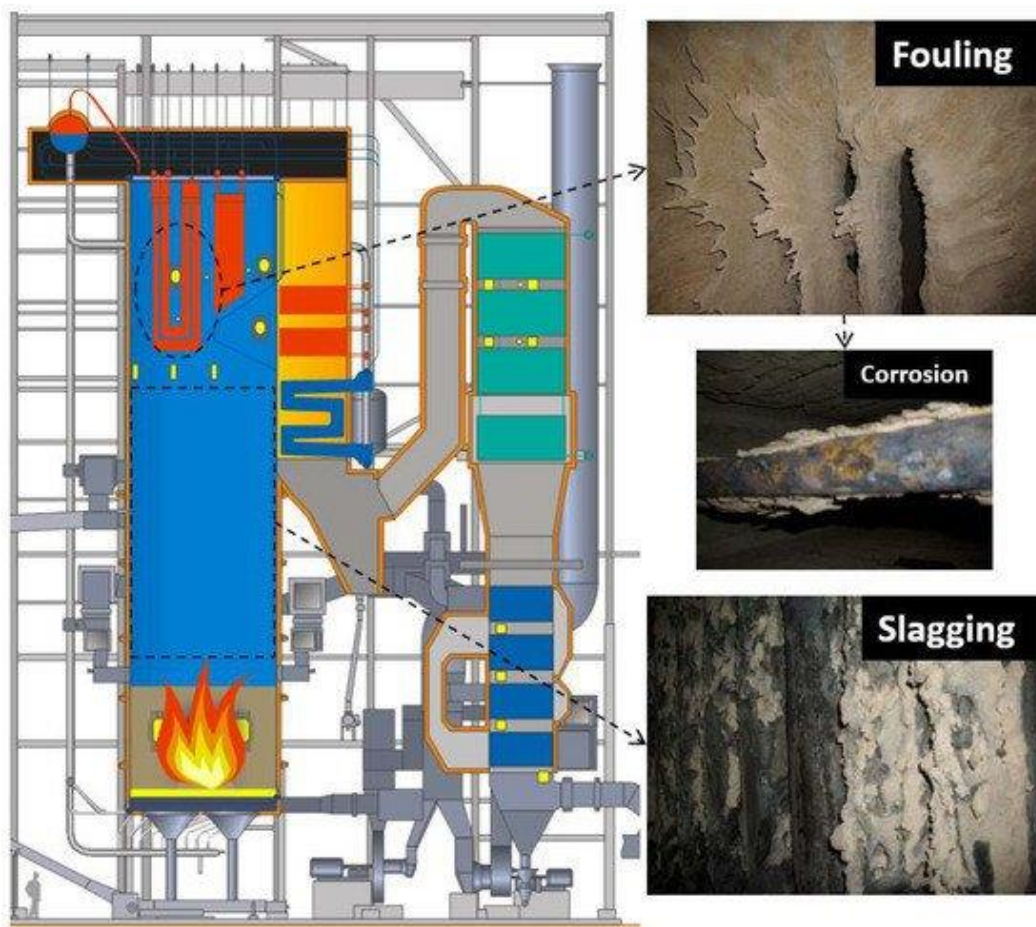
2.2 Korkealämpötila polttoprosessissa

Voimalaitoksessa polttoaineiden palaminen tapahtuu korkeissa lämpötiloissa, jotta termodynaaminen tehokkuus saadaan mahdollisimman hyväksi. Korkea lämpötila on suhteellinen käsite, mutta voimalaitoksissa *korkealämpötila määritelmää käytetään 300 °C:sta alkaen*. Käytettävä lämpötila riippuu käytettävästä polttoaineesta, kattilan koosta ja ominaisuuksista sekä polttotekniikan valinnasta. (Opila 2013)

Tulistin on polttokattilassa oleva osa, joka koostuu useista rinnakkain olevista putkista. Tulistimet näkyvät kattilassa liekin yläpuolella punaisina u-kirjaimen muotoisina putkina kuvassa 1. Putket ovat kuumia ja niiden tarkoitus on edelleen kuumentaa kyllästettyä höyryä tulistetuksi höyryksi eli höyrystymispistettään kuumemmaksi höyryksi. Tämä tulistettu höyry johdetaan turbiiniin ja höyry luovuttaa sinne lämpöä tiivistymättä. Lämpö liikuttaa turbiinia ja siten syntyy sähköä. Kun tulistettu höyry luovuttaa lämpöä, se jäähtyy ja muuttuu takaisin kyllästetyksi höyryksi. (Yang ym. 2020) Voimalaitoksissa tulistimien lämpötila pidetään mahdollisimman korkeana, sillä kuumennetun höyryn lämpötila ja paine määrittävät kattilan maksimaalisen hyötysuhteen (Uusitalo ym. 2004).

2.3 Korkealämpötilan ongelmia

Korkeassa lämpötilassa yleisiä ongelmia ovat **korroosio**, **likaantuminen** ja **kuonaantuminen**. Likaantuminen tarkoittaa hiukkasten suoraa tarttumista savukaasuvirrasta pinnoille, kun taas kuonaantuminen tarkoittaa sulan tahmaisen materiaalin jähmettymistä pinnoille. Kuonaantuminen tapahtuu kuumilla tulistimilla ja likaantuminen kattilan kylmemmillä pinnoilla. Kuvassa 1 näkyy likaantumisen (fouling) ja kuonaantumisen (slagging) ero sekä kerrosten alla tapahtuva korroosio. Nämä ilmiöt aiheutuvat kattiloissa poltettavien polttoaineiden sisältämistä alkuaineista, pääasiassa kloorista ja alkalimetalleista. Jotkin polttoaineet aiheuttavat korroosiota ja likaantumista enemmän kuin toiset ja näihin tulistimien pintoja eniten kuluttaviin polttoaineisiin kuuluvat biomassa, jätteet, mustalipeä sekä korkean klooripitoisuuden omaava hiili. Eniten korroosiota aiheuttavilla polttoaineilla on sekä suuri klooripitoisuus, että korkea palamislämpötila. (Uusitalo ym. 2004)



Kuva 1. Yleiskuva kattilasta, likaantumisen ja kuonaantumisen ero. (Tesfaye ym. 2020). (Kuva julkaistaan MDPI kustantamon luvalla.)

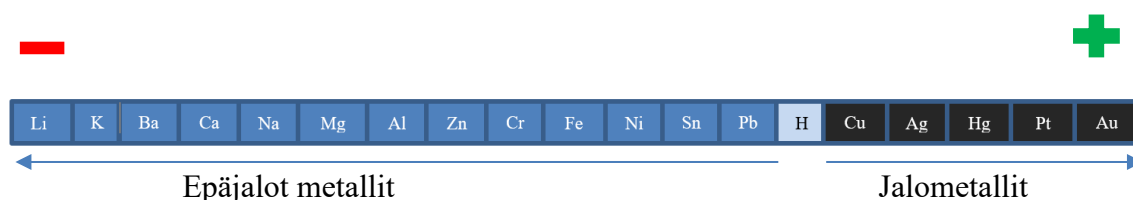
Tulistimien pinnoille kertynyt lika muodostuu suurimmilta osin epäorgaanisten kompleksiyhdisteiden johdannaisista. Tällainen kompleksiyhdiste on esimerkiksi $K_2Ca_2(SO_4)_3$ eli kaliumkalsiumsulfaatti ja siitä muodostuva johdannainen on esimerkiksi $KCl-NaCl-K_2Ca_2(SO_4)_3$. Alkalimetalliklorideja ja muita johdannaisten komponentteja on löydetty kattilasta uusiutuvien polttoaineiden polttamisesta muodostuneista tuhkista. Uusiutuvissa polttoaineissa oleva korkea kaliumpitoisuus muodostaa yhdisteitä, joiden sulamispiste on matala. Näistä yhdisteistä muodostuu syövyttäviä alkalimetalliklorideja, esimerkiksi $NaCl$ eli natriumkloridia, joita esiintyy poltettaessa savukaasuissa. Alkalimetalliklorideja päätyy savukaasuista tulistimien pinnoille johdannaisten rakenneosiksi ja siten pahentaa kerrostumien muodostumista. (Tsfaye ym. 2020)

Tulistimet altistuvat voimalaitoksissa monenlaiselle rasitukselle. Kemiallisen rasituksen lisäksi niitä koettelee muuttuva ja korkea lämpötila, paine, savukaasujen komponenttien kuluttaminen, pintojen puhdistus ja niihin valmistettaessa syntyneet jännitykset ja mahdolliset muut viat. (Kunnossapitoyhdistys 2004) Lämpötilat vaihtelevat tulistinpinnoilla paljon, erityisesti kattilaa käynnistettäessä ja sammutettaessa. Kattilan käynnistyksessä lämpötila nousee yleensä asteittain, mutta kattilan sammutuksessa tai tulen hallitsemattomassa sammumisessa lämpötila putoaa usein nopeasti. (Okrajni 2009)

3 KORROOSIO

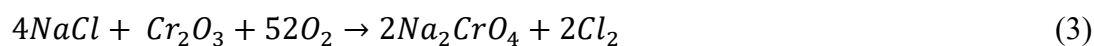
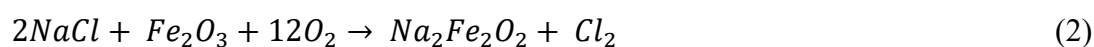
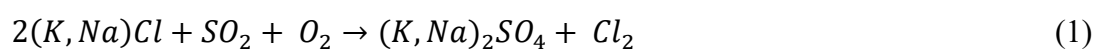
Korroosio on voimalaitosten yleinen ongelma. Se tarkoittaa metallien syöymistä ja sitä voisi kuvata metallien valmistuksen käänteisilmiönä, sillä siinä metallit muuttuvat hapettuneeseen tilaan, joka sisältää vain vähän energiaa. Ajavana voimana toimii pyrkimys vapauttaa metallien valmistuksessa syntynyt energia. Korroosio on eri olosuhteissa erilaista: esimerkiksi ulkona oleva metallitolppa on aivan erilaisissa olosuhteissa kuin voimalaitoksen tulistinpinnan metallit ja siten korroosio on niissä erilaista. Korroosio on haitallinen ja epätoivottu ilmiö ja se aiheuttaa suuria kustannuksia, turvallisuusongelmia sekä tuotteiden ja ympäristön pilaantumista. Metallien kestävyys koetellaan jatkuvasti enemmän, kun ne altistetaan suuremmille kemiallisille ja mekaanisille rasituksille käyttöpaineen, lämpötilojen nousun ja liuosten kasvavien väkevyyksien vuoksi. Metallien valmistus ja korroosion suojaus kehittyy myös koko ajan ja siihen panostetaan aiempaa enemmän, mutta on vaikea pysyä kasvavien tarpeiden perässä. Alan asiantuntijoiden arvioiden mukaan korroosio syövyttää 25–30 % teräksestä, jota maailma vuosittain valmistaa. (Kunnossapitoyhdistys 2004)

Metallien syöymiseen vaikuttaa olosuhteiden lisäksi metallien materiaali. Jalometallit (esim. kulta, kupari, platina) kestävät korroosiota huomattavasti paremmin kuin epäjalot (esim. kalium, kalsium ja magnesium). Metalleista on muodostettu sähkökemiallinen jännitesarja (kuva 2), jonka toisesta (positiivisesta) päästä löytyvät jalometallit ja toisesta (negatiivisesta) epäjalot. Rauta ja sinkki kuuluvat epäjaloihin metalleihin, mutta sijoittuvat sarjan keskivaiheille ja siten kestävät korroosiota paremmin kuin esimerkiksi magnesium tai barium. (Kunnossapitoyhdistys 2004)



Kuva 2. Metallien sähkökemiallinen jännitesarja (mukaan lukien Hakala 2018).

Biomassan polttamisen seurauksena aiheutuva korroosio johtuu biomassan sisältämästä kloorista, typestä ja tuhkaa muodostavista alkuaineista. Näiden aineiden pitoisuus riippuu biomassan koostumuksesta. (Demirbas 2004) Klorideja, pääasiassa kaliumkloridia KCl ja natriumkloridia NaCl, sisältävän tuhkan kertyminen tulistinpintojen päälle kiihdyttää korroosiota huomattavasti verrattuna siihen, jos klooria esiintyisi tulistimia ympäröivässä kaasufaasissa ilman tuhkan kerrostumista. Kerrostuneessa tuhkassa olevat kloridit aiheuttavat korroosiota, jopa enemmän kuin kaasumainen kloori Cl₂. Kloridit tehostavat korroosiota alentamalla tuhkan ensisulamislämpötilaa, mikä voi johtaa tulistinpintoja suojaavan oksidikerroksen tuhoutumiseen. Tämä tapahtuu, jos kerrostuneen tuhkan lämpötila on korkeampi kuin sen sulamispiste. Nestefaasissa myös kemiallisten reaktioiden, kuten korroosion, nopeus on suurempi kuin kiinteässä faasissa. Nestefaasissa on myös elektrolyytti, joka edelleen lisää reaktionopeutta. Sen lisäksi että tuhkan sisältämät kloridit alentavat tuhkan sulamislämpötilaa, kloridien osapaine voi kohota merkittävän suureksi tuhka kerrostuman alla. Osapaineen kohotessa kloridit hyökkäävät tulistinten metallipintaan mekanismilla, joka on lähes samanlainen kuin kaasufaasissa olevan kloorin aiheuttama korroosio. Kaasumaista klooria vapautuu kerrostumissa olevista klorideista, kun savukaasuissa oleva rikki reagoi kerrostumissa reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Toinen vaihtoehto kloorin vapautumiselle on kerrostuman kloridien reagoiminen metallien pinnalla olevien oksidikerrosten kanssa reaktioyhtälöiden (2) ja (3) mukaisesti. (Uusitalo ym. 2004)

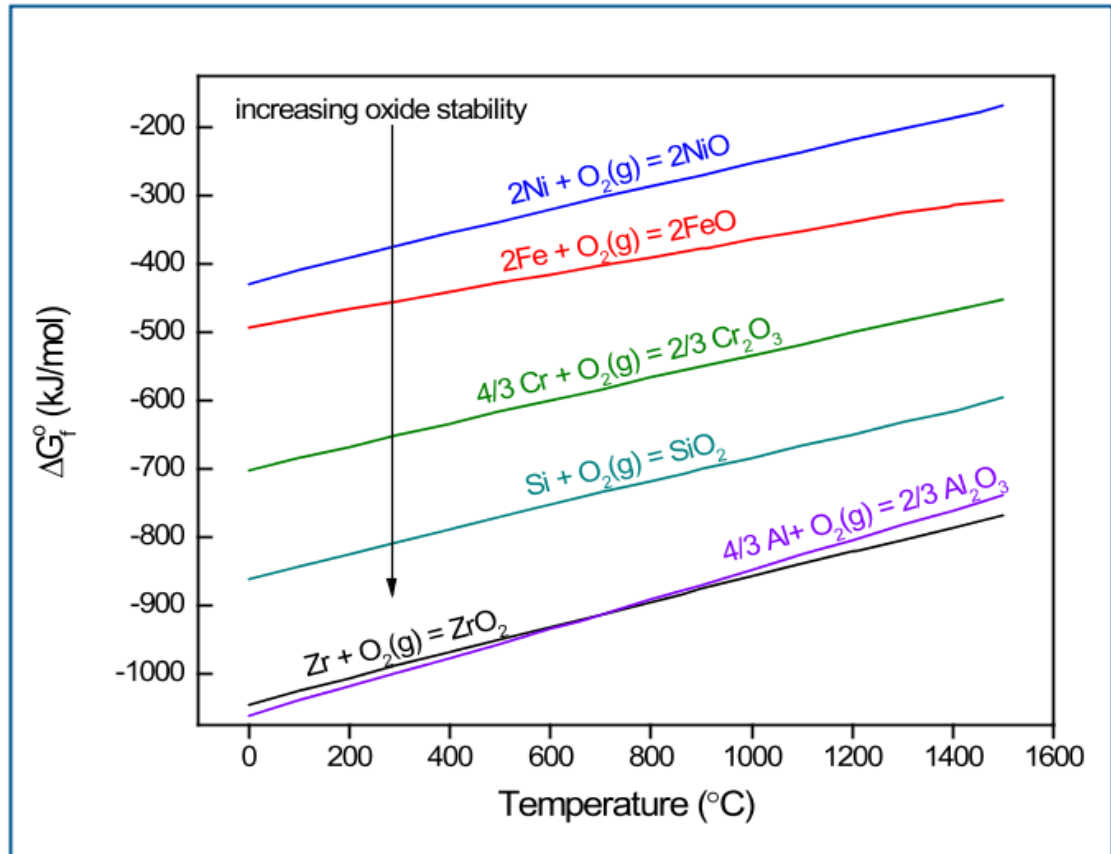


Nykyään suurimmassa osassa voimalaitoskattiloista on vesiseinä eli osittain tai kokonaan kattilan seinät peittävä putkisto, jossa kulkee sisällä höyrystettävää vettä. Vesiseinissä olevien putkien pintojen lämpötilat ovat jätekattiloissa noin 300–400 °C, mikä vastaa voimalaitoksissa käytössä olevien lämpötilojen alinta osuutta. Kalium- ja natriumkloridien aiheuttama korroosio tulee merkittäväksi vasta noin 500 °C ja sitä korkeimmissa lämpötiloissa. Jos pinnoilla olevat kerrostumat sisältävät sinkki- ja

lyijyklorideja voi muodostua alhaisen lämpötilan sulamistuotteita, joilla on syövyttävä vaikutus jo 300–400 °C:ssa. (Vainikka ym. 2011)

3.1 Korkealämpötilan korroosio

Voimalaitosten korkealämpötila aiheuttaa metalleille vaativat olosuhteet. Kattiloissa on kuumuuden lisäksi myös painetta ja kosteutta, mitkä puolestaan lisäävät metallien korroosiota. Korkealämpötilan korroosio on eräänlainen kemiallinen hyökkäys, jonka takia metallien ominaisuudet heikkenevät. Korkean lämpötilan korroosio ei määritelmänä sisällä mekaanista metallien kulumista, mutta käytännössä myös mekaaninen rasitus on voimalaitoksissa olemassa ja täytyy siten huomioida. Usein metallin korroosio aiheutuu ympäristössä olevien kaasujen reagoinnista metallin kanssa ja tästä voi syntyä useita ei-toivottuja lopputuotteita. Carl Wagnerin kehittämän teorian mukaan näiden reaktiotuotteiden muodostuminen jatkuu metallin elektronien ja ionien liikkeen vuoksi. Korroosion liikkeelle panevia voimia ja korroosion esiintymisnopeutta tutkitaan yhä. Myös korroosiotuotteiden stabiilisuus on tärkeää määrittää ja nykyään tähän käytetään erilaisia olemassa olevia ohjelmistoja. Kokeellista tutkimusta ei kuitenkaan voida jättää pois. Ellingham-Richardson diagrammissa (kuva 3) on kuvattuna korroosion reaktiotuotteita ja niiden negatiivisten muodostumisenergioiden suuruutta. Diagrammi osoittaa, että reaktiotuotteiden negatiivinen muodostumisenergia pienenee lämpötilan kasvaessa, jolloin reaktiotuotteen vakaus eli stabiilisuus heikkenee. Reaktiotuotteet ovat oksideja ja jos ne eivät ole stabiileja ne edesauttavat korroosiota. Näin on voitu todeta lämpötilan olevan olennainen osa korroosion aiheutumista ja sen etenemistä. (Opila 2013)



Kuva 3. Ellingham-Richardson diagrammi; korroosiossa syntyvien tuotteiden negatiivisia muodostumisenergioita (Opila 2013). (©IOP kustantamo. Kuva julkaistaan IOP kustantamon luvalla, kaikki oikeudet pidätetään.)

Toisaalta on huono asia, jos lämpötila ei ole riittävän korkea. Jos energiaa otetaan talteen niin paljon kuin mahdollista, savukaasujen lämpötila laskee ja jos lämpötila laskee riittävän alhaiseksi se pahentaa korroosiota. Savukaasuissa on rikkihappoa ja alhaisessa lämpötilassa se alkaa kondensoitua pinnoille, erityistä vahinkoa se aiheuttaa esilämmittimessä ja savukaasukanavien osissa. (Bankiewicz ym. 2020)

Joissakin polttoaineena käytettävissä biomassissa, kuten oljissa, kloorin pitoisuus nousee hiilen pitoisuutta suuremmaksi, mikä on oleellinen tekijä korroosion syntymisessä. Biomassan sisältämä kloori aiheuttaa korroosiota erityisesti kattilan metallisilla tulistinpinnoilla, missä lämpötila on korkeimmillaan. (Demirbas 2004) Voimalaitoksissa, joissa poltetaan jätettä, korkealämpötilan korroosion on todettu olevan pääosin sinkki- ja lyijykloridien aiheuttamaa. Näiden lisäksi korroosiota aiheuttaa bromi, jota syntyy, kun poltetaan kiinteää kierrätyspolttoainetta SRF seospoltossa puun kuoren ja jätevesilietteen kanssa. Jätteenpoltosta muodostuva tuhka, joka kerrostuu kattilan

pinnoille, sisältää kloorin, sinkin ja bromin lisäksi muita korroosiota aiheuttavia alkuaineita kuten kaliumia, natriumia, kalsiumia ja rikkiä. (Vainikka ym. 2011)

4 LIKAANTUMINEN

Kerrostumat kattilan seinämillä ja tulistimilla heikentävät lämmönsiirtymistä savukaasuista, jolloin savukaasujen lämpötila nousee ja prosessin teho laskee. Korroosio ja eroosio-ongelmat pahenevat kattiloissa savukaasujen lämpötilan noustessa. Savukaasut ohjataan kattilasta savupiippujen kautta ulos, jolloin kattila menettää tehoaan jos lämpöä poistuu paljon savukaasujen mukana. (Tesfaye ym. 2020)

Biopolttoaineiden eli biomassasta valmistettujen polttoaineiden käyttäminen on yleistynyt lyhyessä ajassa, mutta se tuo mukanaan erityisesti likaantumiseen liittyviä ongelmia. Yleisimmät tällä hetkellä käytössä olevat biopolttoaineet ovat puu, sahanpuru, maatalousjätteet, metsätähteet, kuori sekä nimenomaan polttoainekäyttöön kasvatettavat energiakasvit. Näistä biopolttoaineista syntyy tuhkaa kuten muistakin polttoaineista, mutta biopolttoaineista syntyvä tuhka sisältää alkalimetalliklorideja ja -sulfaatteja. Nämä kloridit ja sulfaatit ovat vuorovaikutuksessa muiden tuhkassa olevien komponenttien kanssa ja voivat näin alentaa tuhkan sulamislämpötilaa. Sulamispisteen alentuessa tuhkan hiukkasten tarttuvuus lisääntyy, minkä vuoksi kattilan ja tulistimien pinnat likaantuvat ja kuonaantuvat. (Theis ym. 2006) Märästä biomassasta syntyneen tuhkan sulamispiste voi luonnostaan, ilman kloridien ja sulfaattien vaikutusta, olla alhainen, jolloin se aiheuttaa kattilan pintojen kuonaantumista ja likaantumista. Biomassan sisältämä tuhka kerrostuu helposti kattilan pinnoille ja tätä kerrostumista pahentaa biomassan tuhkan emäksisyys. (Demirbas 2004)

Biopolttoaineita poltetaan lähinnä kivihiilen kanssa seospoltossa taloudellisista ja toimituksellisista syistä. Kivihiilestä syntyvässä tuhkassa on pieniä määriä klorideja ja sulfaatteja, mutta suuria määriä siinä on pii- ja alumiinioksiedeja. Näiden oksidien vuoksi tuhka alkaa sulaa korkeammassa lämpötilassa ja sillä on alhaisempi likaantumistaipumus. Likaantuminen on siis huomattavampaa, jos tuhka sulaa alhaisissa lämpötiloissa. On myös kehitetty sovelluksia, joissa biopolttoaineita poltetaan seospoltossa turpeen tai riisikuorten kanssa, nämä molemmat polttoaineet sisältävät suuria määriä pii- ja alumiinioksiedeja. (Theis ym. 2006)

Jos poltetaan yhdessä polttoainetta, jolla on alhaisempi likaantumistaipumus ja polttoainetta, jonka likaantumistaipumus on huomattavasti suurempi, ei voida ennustaa

minkälainen niiden polttoaineiden seoksen likaantumistaipumus on. Seoksen likaantumistaipumus voi olla suurempi kuin yksittäisen käytettävän polttoaineen likaantumistaipumus, mutta yhtä todennäköisesti seoksen likaantumistaipumus voi olla myös alhaisempi kuin yksittäisen käytettävän polttoaineen. Tämän epävarmuuden vuoksi on tärkeää tutkia, kuinka helposti tarttuvammat tuhkat reagoivat tarttumattomampien tuhkien kanssa. (Theis ym. 2006)

4.1 Biomassa ja leijukerros poltto

Polttotekniikkana voimalaitoksissa kupliva leijukerros poltto on vielä yleisesti käytössä oleva tekniikka, joskin kiertävällä leijukerros poltolla on korvattu se jo monin paikoin. Leijukerros polton avulla voidaan polttaa vaikeasti jauhautuvia ja heikosti palavia polttoaineita. Kuplivassa leijukerros poltossa käytettävä polttoaine lisätään korkeassa lämpötilassa kuplivan, hiekkaa ja tuhkaa sisältävän kerroksen eli petin joukkoon. Peti leijuu, kun sen alapuolelta syötetään ilmaa ylöspäin. Tekniikka on tehokas, sillä petin kupliessa polttoaine sekoittuu siinä koko ajan, jolloin aineen- ja lämmönsiirto tehostuu. (Koivunen 2007)

Biomassaa poltetaan usein, sen kosteuden vuoksi, käyttäen kuplivaa leijukerros polttoa. Biomassa aiheuttaa kattiloissa merkittävää likaantumista ja sen lisäksi se vähentää voimalaitoksen tehokkuutta aiheuttamalla häviöitä, esimerkiksi lämmön hukkaan menemisenä, polttoaineen palamattomina osina ja ylimääräisen ilman pääsynä savupiippuun. Biomassa voi myös tukkeutua kuljettimiin, josta voi aiheutua ylimääräisiä seisokkeja voimalaitokselle. Tukkeutuminen voi kerryttää kattilaan ylipainetta, joka voi pahimmillaan johtaa jopa räjähdykseen. (Stam ym. 2014)

Kiertävä leijukerros poltto on korvannut kuplivaa leijukerros polttoa sen tehokkuuden, alhaisen päästötason sekä monelle polttoaineelle käyvän luonteensa vuoksi. Biomassan polttoon kiertävä leijukerros poltto on erityisen hyvä tekniikka, sillä biomassan aiheuttamat ongelmat ovat tämän tekniikan myötä yhä edelleen vähentyneet kuplivan leijukerros polton käyttöön verrattuna. Kummassakin leijukerros tekniikassa biomassaa poltettaessa on riski menettää petin fluidimainen olemus, jolloin kattila voi odottamattomasti sammua. Tämä petin toimintahäiriö johtuu siitä, että biomassa muodostaa poltettaessa agglomeraatteja eli biomassan hieman sulaneen tuhkan ja kattilan

petihiekan yhteenliittymiä. Nämä agglomeraatit voivat kertyä yhteen ja siten estää petin kuplimisen tai leijunnan. (Lin ym. 2003)

5 KORROOSION JA LIKAANTUMISEN HIDASTAMINEN

5.1 Korroosion hidastaminen

Korroosion estäminen tai täydellinen pysäyttäminen on vielä mahdotonta, mutta sen nopeutta voidaan rajoittaa monilla keinoilla. Yksi näistä keinoista on hyödyntää pintakemiallisia reaktioita, kuten kiinteän olomuodon diffuusiota korroosioreaktiossa syntyneiden tuotteiden läpi, nestefaasidiffuusiota tai kaasufaasikuljetusprosesseja. Nämä keinot eivät välttämättä toimi nestemäisten ja kaasumaisten korroosiotuotteiden aiheuttamalle korroosiolle, sillä nestemäisiä ja kaasumaisia tuotteita hallitsevat diffuusioprosessit ovat huomattavasti nopeampia kuin kiinteiden tuotteiden vastaavat. Kiinteille korroosiotuotteille nämä ovat kuitenkin erittäin tehokkaita. (Opila 2013)

Kattiloissa käytettävät materiaalit tulisi suunnitella siten, että polttoaineen aiheuttamissa kerrostumissa syntyy suojaavia oksideja epästabiilien sijaan, sillä epästabiilit oksidit aiheuttavat korroosiota. Epästabiileja oksideja syntyy korkeissa lämpötiloissa ja siksi niiden syntymisen ehkäisemiseksi tulisi keksiä, kuinka polttoaineita voisi polttaa alhaisemmissa lämpötiloissa, menettämättä kuitenkaan tehoa. Suojaavat stabiilit oksidit voivat kuitenkin liueta pois nestemäisten korroosiotuotteiden vaikutuksesta. (Opila 2013)

Korkeassa lämpötilassa voi muodostua myös korroosiota ehkäisevä oksidikerros eli hapettumakerros. Jotta oksidikerros suojaa metallia mahdollisimman hyvin, tulee sen lämpölaajenemiskertoimen olla samaa luokkaa pintojen metallin kanssa kaikissa prosessissa käytettävissä lämpötiloissa. Seosteräksillä oksidikerros koostuu alumiini- ja kromioksidoista. (Kunnossapitoyhdistys 2004) Korroosiota voidaan estää alentamalla lämpötilaa tai käyttämällä tulistimissa seostettuja metalleja eli esimerkiksi terästä, johon on lisätty useita lisäaineita. Matalaseosteiset teräkset ovat alttiimpia erityisesti kloorin aiheuttamalle korroosiolle. (Uusitalo ym. 2004)

Korroosiota voidaan hidastaa myös poistamalla asioita, jotka kiihdyttävät korroosiota. Näitä kiihdyttäviä seikkoja ovat esimerkiksi kuumuus, kosteus, elektrolyytti sekä metallin ja kerrostumien kosketus. Voimalaitoksissa kuumuutta ja kosteutta ei voida poistaa eikä kerrostumien kosketusta pintoihin ole mahdollista estää, mutta elektrolyytin läsnäoloon voidaan vaikuttaa. Elektrolyytti on sula tai nestemäinen aine, joka johtaa kemiallisesti hajottavaa sähköä ja siten aiheuttaa korroosiota. Elektrolyytin vaikutus pyritään

poistamaan käsittelemällä metallin pinta. Pinta voidaan käsitellä esimerkiksi korroosionestomaalilla tai korroosionestokemikaalilla, jolloin metallin ja kerrostumien välissä on jotakin mikä estää niiden kosketuksen toisiinsa, kunnes maali tai kemikaali on kulunut liikaa. Rajoituksena ovat voimalaitoksen vaativat olosuhteet ja siten käytettävien maalien tai kemikaalien kestävyys on koetuksella. (Kunnossapitoyhdistys 2004)

Kattilan lämmönsiirtopinnoilla ja erityisesti tulistimilla on paljon epätasaisuuksia ja muita suojaisia kohtia, mihin kaasukuplat voivat jäädä seisomaan. Ne kohdat, joihin kuplia on jäänyt, kuumenevat enemmän kuin ympäristö. Näihin kohtiin kertyy myös korroosiota kiihdyttäviä savukaasujen mukana kulkevia kemikaaleja. (Kunnossapitoyhdistys 2004) Hyvällä suunnittelulla voidaan uutta kattilaa tehdessä välttää mahdollisimman hyvin näitä kohtia, mutta kattilan käyttöön kasvaessa pinnat kuluvat ja epätasaisuudet lisääntyvät, huolimatta kunnossapitotoimenpiteistä.

Biomassan lämpöarvo on alhainen ja siksi se aiheuttaa poltettaessa kattilan liekkiin stabiiliusongelmia eli epätasaista palamista ja liekin väpättämistä. Liekin vakausongelmia ja biomassan aiheuttamaa korroosion syntymistä voidaan vähentää huomattavasti seospoltolla. Usein biomassaa poltetaan kivihiilen kanssa. (Demirbas 2004)

Metalleja voidaan suojata korroosiota vastaan monella tapaa, mutta metallit voivat myös itsestään suojautua korroosiolta passivoitumalla. Passivoitumisessa metallin pintaan muodostuu kalvo korroosioreaktion tai elektrolyyttiin liuenneiden korroosiotuotteiden reaktion seurauksena. Tämä kerros hankaloittaa tai jopa estää lähes kokonaan korroosioreaktion. Muodostuneen kalvon rakenteen, koostumuksen ja paksuuden määrittää se mikä metalli on kyseessä ja minkälaiset olosuhteet metallin ympäristössä on. (Kunnossapitoyhdistys 2004)

Jos korrosio saadaan hallintaan ja sitä pystytään ehkäisemään, minimoidaan tulistinputkien vaihdon tarve, laitosten seisokkeja pystytään lyhentämään ja vähentämään ja laitosten tehokkuus saadaan pysymään optimaalisena. Nämä kaikki laskevat kustannuksia ja kasvattavat tuloja. (Tsfaye ym. 2020)

5.2 Likaantumisen hidastaminen

Kattilan pintojen likaantuminen voi pitkällä aikavälillä johtaa pintojen vaurioitumiseen eroosion takia. Kun pinnat ovat likaantuneet, savukaasujen virtauksen käyttämä pinta-ala pienenee, joten savukaasujen virtausnopeus kasvaa aiheuttaen eroosiota. Likaantuminen edesauttaa myös korkean lämpötilan korroosiota, jos kerrostumat sisältävät klooripitoista sulaa suolaa. (Stam ym. 2014) Likaantuminen siis hidastaa merkittävästi höyryn massavirtausta. Luis Romeon ja Raguel Garetan vuonna 2009 suorittamassa tutkimuksessa todettiin massavirtauksen pienentyneen noin 30 % kun kattilaa oli käytetty 4 200 tuntia. Tämän lisäksi kattilan tehokkuus vähentyi, hiilidioksidipäästöt kasvoivat ja typpioksideja sekä hiilimonoksideja alkoi muodostua aiempaa enemmän. Likaantumisen tiedetään aiheuttavan myös ongelmia kattilan käytössä. Vaikutukset ovat merkittävät ja siten likaantumisen torjuminen on erittäin tärkeää. (Romeo ja Garetta 2009)

Biomassa aiheuttaa kattilan ja tulistinten pinnoille vakavaa likaantumista emäksisen tuhkan vuoksi. Biomassan tuhkaa ja likaantumista onkin tutkittu paljon ja on koettu löytää keinoja likaantumisen ehkäisyyn ja estämiseen. Tutkimusta ja kehitystyötä täytyy tehdä lisää, jotta biomassaa voitaisiin hyödyntää enemmän ja jopa polttamaan yksin. (Romeo ja Garetta 2009)

Likaantumista on mahdotonta estää kokonaan ainakaan vielä nykyaikaisilla menetelmillä ja niinpä pintoja joudutaan puhdistamaan, jotta tehokkuus ei kärsi ja korroosio ei ehdi aiheuttaa suuria vahinkoja (Tsfaye ym. 2020). Perinteisessä nuohouksessa puhdistus on mekaanista. Kattilaan ohjataan automaatiolla sisään harjat, jotka hankaavat kattilan seiniä ja irrottavat siten kuonaa seinämiltä ja tulistimilta. Modernimpi keino on nokipuhallus. Prosessissa puhaltimia on myös sekä tulistimilla että konvektioalueella. Kattilaan ohjataan nuohoimet, jotka eivät hankaa vaan puhaltavat ilmaa, joka irrottaa kuonaa. Puhdistussyklit käynnistetään tarvittaessa ja olosuhteiden salliessa. (Romeo ja Garetta 2009) Huolimatta nuohouksen käytöstä, esimerkiksi Kiinan uusiutuvista energianlähteistä peräisin olevia polttoaineita polttavien laitosten täytyy sammuttaa kattila ja puhdistaa pinnat noin 20–30 päivän välein (Tsfaye ym. 2020).

Termodynaamisen datan kerääminen auttaa likaantumisen ehkäisyssä. Dataa voidaan kerätä esimerkiksi määrittämällä faaseja ja faasiseoksia, jotka ovat kiinteän ja

nestemäisen olomuodon rajalla. Määritettyä dataa voidaan käyttää hyväksi korroosiomekanismien ymmärtämisessä sekä epäorgaanisten materiaalien muodostumisessa ja laskeutumisessa kattilan eri osien pinnoille. Kun käytettävän polttoaineen koostumus tunnetaan hyvin, saadaan tietoa syntyvän tuhkan sulamiskäyttäytymisestä. Tämä tieto auttaa tunnistamaan lämpötilan, jossa tuhka on sulanut riittävästi tarttuakseen tulistinten ja muiden kattilanosien pinnoille. Termodynaaminen tieto tuhkan sulamiskäyttäytymiseen liittyen voi myös auttaa esimerkiksi valitsemaan tulistinten materiaalit siten, että tarttuminen olisi mahdollisimman pientä. Kattavan termodynaamisen datan kerääminen ei kuitenkaan ole täysin toimivaa vielä johtuen kokeellisen tiedon puuttumisesta sekä laajasta tarvittavien komponenttien määrästä. (Tsfaye ym. 2020)

5.2.1 Likaantumisen tutkimusmenetelmiä

Polttoaineissa olevia osia, joista tuhka muodostuu, tutkitaan, jotta likaantumista voidaan ymmärtää paremmin ilmiönä ja keksiä yhä toimivampia menetelmiä likaantumisen estämiseen. Tutkimusmenetelmät riippuvat siitä, mitä polttoainetta halutaan tutkia. Kivihiilen tuhkaa muodostavia komponentteja tutkitaan mm. röntgendiffraktiolla sekä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Puumaisen biomassan, eli vain kasveja ja puuta sisältävän biomassan tutkimiseen edellä mainitut menetelmät eivät käy, sillä puumaisella biomassalla on hyvin alhainen mineralisaatioaste eli ravinteita vapautuu mineraaleina vähäisesti hajoavasta puubiomassasta. Puumaisen biomassan tuhkaa muodostavien komponenttien tutkimiseen käytetään kemiallista fraktiointianalyysiä (chemical fractionation analysis CFA). Tässä analyysissä tutkittavaa polttoainetta liuotetaan vaiheittain liuottimissa, joiden aggressiivisuus kasvaa eli ensin vedessä, sitten ammoniumasetaatissa ja viimeiseksi kloorivetyhapossa. Liuotus tehdään, jotta saadaan luokiteltua tuhkan muodostavan komponentin liukoisuus. (Werkelin ym. 2010)

Tanskassa on likaantumista tutkittu laajasti käyttäen erilaisia menetelmiä. Esimerkiksi kerrostumien vaikutusta tulistimien pintojen korroosioon tutkittiin metallielementeillä, joiden päälle luotiin kerrostumia ja ne altistettiin kuumuudelle ja synteettisille savukaasuille uunissa. Lopuksi kerättiin näytteitä ja tutkittiin ne pyyhkäisyelektronimikroskopiaa käyttäen. Myös eräs jätteenpolttolaitos on Tanskassa varustettu tutkimuskäyttöön jätteenpolton ohella. (Frandsen 2005)

Likaantumisen saamiseksi kuriin on myös kehitetty menetelmä, jossa hyödynnetään yhtäaikaaisesti kahta järjestelmää: hermoverkkoja sekä Fuzzy Logic Expert:tiä. Hermoverkot ovat simulointitekniikoita, joilla voidaan muodostaa kerroksia, jotka sisältävät erilaisia laskentaelementtejä eli neuroneja. Hermoverkoilla pystytään ennustamaan suorituskykyä toistamalla laskennallisesti tehtyjä sarjoja. Fuzzy Logic Expert taas on valvontamenetelmä, jolla voidaan parantaa epätarkkaa dataa. Nämä menetelmät yhdessä voivat esimerkiksi aktivoida nokipuhalluksen käynnistymään prosessin kannalta parhaimmalla hetkellä eli ilman että kattilan tehokkuus kärsii. (Romeo ja Gareta 2009)

6 YHTEENVETO

Useamman polttoaineen samanaikaisella polttamisella saavutetaan parempi tehokkuus ja vähemmän päästöjä, kun yhtenä käytettävistä polttoaineista toimii biomassa tai kierrätyspolttoaine. Biomassan polttaminen on yleistynyt koko maailmassa ja polttotekniikat ovat kehittyneet siten, että biomassaa kyetään hyödyntämään tehokkaasti. Biomassaa poltetaan yleensä seospoltossa kivihiilen kanssa. Kierrätyspolttoaine eli SRF on nostettu esiin ratkaisuna jätteen kertymiseen ja maiden omavaraisuuden kasvattamiseen energiantuotannon osalta. Kierrätyspolttoainetta, kuten biomassakaan, ei pystytä vielä polttamaan yksinään niiden suuren partikkelikoon ja pienen tiheyden vuoksi. Biomassa ja SRF eivät ole tasalaatuisia polttoaineita, sillä niiden sisältö vaihtelee alkuperän mukaan ja se omalta osaltaan vaikeuttaa tehokasta polttoa.

Korroosio, likaantuminen ja kuonaantuminen ovat voimalaitosten yleisiä ongelmia. Riippumatta siitä, mitä polttoainetta kattilassa poltetaan, pinnoille kertyy aina erilaisia hiukkasia ja tuhkaa. Käytettävä polttoaine vaikuttaa siihen, mitä nuo hiukkaset sisältävät ja kuinka kerrostumat vaikuttavat niiden alla tapahtuvaan metallin korroosioon. Korkea klooripitoisuus polttoaineessa johtaa korroosio ongelmiin ja korkea kaliumpitoisuus edesauttaa tulistimien likaantumista.

Korroosiota ja likaantumista on pyritty estämään siitä asti, kun ne on ilmiöinä havaittu. Menetelmät ovat kehittyneet yksinkertaisesta mekaanisesta seinien hankauksesta metallien suojaamiseen erilaisia teknologioita avuksi käyttäen. Olosuhteet ovat voimalaitoksissa vaativat ja voivat muuttua nopeasti ja arvaamattomasti, esimerkiksi kattilan tuli voi sammua yllättäen, jolloin lämpötila putoaa nopeasti. Tällaiset olosuhteiden muutokset vaikeuttavat laitteiden suunnittelua ja korroosion sekä likaantumisen ehkäisyn tehokkuutta. Kerrostumien tutkimiseen on kehitetty erilaisia menetelmiä. Kun likaantumista voidaan paremmin ymmärtää ja ehkäistä, se vaikuttaa suoraan myös korroosioon vähentämällä sitä.

7 LÄHDELUETTELO

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., and Korhonen, J., 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia [verkkojulkaisu]. Jyväskylä: VTT Technical Research Centre of Finland. DOI: 10.13140/RG.2.1.3591.0009 [viitattu 20.9.2020]

Bankiewicz, D., Vainio, E., Yrjas, P., Hupa, L., and Lisak, G., 2020. Application of bipolar electrochemistry to accelerate dew point corrosion for screening of steel materials for power boilers [verkkojulkaisu]. Fuel, 265. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116886 [viitattu 23.11.2020]

Bryers, R. W., 1996. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels [verkkojulkaisu]. Progress in Energy and Combustion Science, 22 (1), S. 29–120. DOI: 10.1016/0360-1285(95)00012-7 [viitattu 18.9.2020].

Demirbas, A., 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels [verkkojulkaisu]. Progress in Energy and Combustion Science, 30 (2), S. 219–230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004 [viitattu 10.10.2020].

Frandsen, F. J., 2005. Utilizing biomass and waste for power production - A decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products [verkkojulkaisu]. Fuel, 84 (10), S. 1277–1294. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.08.026 [viitattu 11.1.2021].

Hakala, E., 2018. Metallien sähkökemiallinen jännitesarja. [verkkojulkaisu]. Blogger. Saatavissa: <http://lumaopetusvinkki.blogspot.com/2018/09/metallien-sahkokemiallinen-jannitesarja.html> [viitattu 4.2.2021].

Hilber, T., Maier, J., Scheffknecht, G., Agraniotis, M., Grammelis, P., Kakaras, E., Glorius, T., Becker, U., Derichs, W., Schiffer, H.-P., De Jong, M., and Torri, L., 2007. Advantages and possibilities of solid recovered fuel cocombustion in the European

energy sector [verkkojulkaisu]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57 (10), S. 1178–1189. DOI: 10.3155/1047-3289.57.10.1178 [viitattu 18.9.2020].

Koivunen, K., 2007. Jätteenpolton tuhkien käsittelytekniikoiden ympäristövaikutukset [verkkojulkaisu]. Helsinki: Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/29991/TMP.objres.658.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [viitattu 23.11.2020]. 109 s.

Kunnossapitoyhdistys, 2006. Korroosiokäsikirja. 3 painos. Rajamäki: KP-Media, 903 s. ISBN: 951-97101-7-5

Lin, W., Dam-Johansen, K., and Frandsen, F., 2003. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors [verkkojulkaisu]. *Chemical Engineering Journal*, 96 (1–3), S. 171–185. DOI: 10.1016/j.cej.2003.08.008 [viitattu 11.1.2021].

Okrajni, J., 2009. Thermo-mechanical fatigue conditions of power plant components [verkkojulkaisu]. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 33 (1), S. 53–61. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/38107464_Thermo-mechanical_fatigue_conditions_of_power_plant_components [viitattu 11.1.2021].

Opila, E., 2013. High temperature materials corrosion challenges for energy conversion technologies [verkkojulkaisu]. Pennington: The Electrochemical Society Interface, 22 (4), S. 69–73. DOI: 10.1149/2.F07134if [viitattu 11.11.2020].

Romeo, L. M. and Garetta, R., 2009. Fouling control in biomass boilers [verkkojulkaisu]. *Biomass and Bioenergy*, 33 (5), S. 854–861. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.01.008 [viitattu 29.11.2020].

Stam, A. F., Haasnoot, K., and Brem, G., 2014. Superheater fouling in a BFB boiler firing wood-based fuel blends [verkkojulkaisu]. *Fuel*, 135, S. 322–331. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.06.030 [viitattu 23.11.2020].

Suyambazhahan, S., 2016. *Power Plant Engineering*. New Delhi: Laxmi Publications Pvt Ltd, 84 s. [ekirja]. ISBN: 9789383828524. [viitattu 18.9.2020]

Szűcs, T., Szentannai, P., Szilágyi, I. M., and Bakos, L. P., 2019. Comparing different reaction models for combustion kinetics of solid recovered fuel [verkkojulkaisu]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 139 (1), S. 555–565. DOI: 10.1007/s10973-019-08438-8 [viitattu 22.11.2020].

Tesfaye, F., Lindberg, D., Moroz, M., and Hupa, L., 2020. Investigation of the K-Mg-Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase formations in renewable-energy power plants [verkkojulkaisu]. MDPI AG. *Energies*, 13 (20). DOI: 10.3390/en13205366 [viitattu 5.1.2021].

Theis, M., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Hupa, M., and Tran, H., 2006. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry [verkkojulkaisu]. *Fuel*, 85 (14–15), S. 1992–2001. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.03.015 [viitattu 28.11.2020].

Uusitalo, M. A., Vuoristo, P. M. J., and Mäntylä, T. A., 2004. High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits [verkkojulkaisu]. *Corrosion Science*, 46 (6), S. 1311–1331. DOI: 10.1016/j.corsci.2003.09.026 [viitattu 23.11.2020].

Vainikka, P., Bankiewicz, D., Frantsi, A., Silvennoinen, J., Hannula, J., Yrjas, P., and Hupa, M., 2011. High temperature corrosion of boiler waterwalls induced by chlorides and bromides. Part 1: Occurrence of the corrosive ash forming elements in a fluidised bed boiler co-firing solid recovered fuel [verkkojulkaisu]. *Fuel*, 90 (5), S. 2055–2063. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.01.020 [viitattu 18.11.2020].

Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., and Hupa, M., 2010. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels [verkkojulkaisu]. *Fuel*, 89 (2), S. 481–493. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.09.005 [viitattu 29.11.2020].