

MNN/PLA

16.2.2012

1(12)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2012

AIKA: 25.1.2012 klo 12.00 – 15.15

PAIKKA: Sokos Hotel Seurahuone, Kotka

OSALLISTUJAT:

Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj.
Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Pekka Salmi	Inspecta Oy, Espoo
Martti Hirttiö	Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski
Tapio Huuska	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi
Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Kalle Salmi	Metso Power Oy, Tampere
Ari Santavuori	If Vahinkovakuutus Oy, Helsinki
Tapani Hirvonen	Stora Enso Oyj, Imatran tehdas

LIITE 1	Yhteenveto liitteistä 2-8
LIITE 2	Boildec Oy, Tulipesämaalikokeet – koe No.5 raportti 22.12.2011
LIITE 3	VTT, Materiaalianalyysi 3RE28 ja 3xRE28
LIITE 4	KTR, Materiaalisuositus, kappale 1, materiaalit ja hitsaukset
LIITE 5	Teollisuuden Vesi Oy, Vesikemian ohjeavot – raportti 9.12.2011
LIITE 6	Cewic, Aktiivihiili- ja UV-kokeet – alustava raportti 4.11.2011
LIITE 7	OY, Aktiivihiililaatujen vertailu ja aktiivihiilen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä – tarjous 31.1.2012
LIITE 8	Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta - projektiehdotus

JULKAISU

Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla
Tiedotetaan sähköpostilla:
Hallitus, Kestoisuustyöryhmä, Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt,
Yhdyshenkilöt, Sihteeristö



1 POISSAOLOILMOITUKSET

Hannu Hänninen	Aalto-yliopisto, Espoo
Tatu Pekkarinen	YIT Teollisuus, Tampere
Pekka Pohjanne	VTT, Espoo

Kokoukseen oli kutsuttu Tapani Hirvonen, SE Imatra, keskustelemaan Imatran viimeaikaisista vaurioista.

2 ASIALISTA

Asialistasta poiketen vaurioasiat käsiteltiin ensimmäiseksi.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

4 KOKOUKSESSA SOVITUT ASIAT:

Vauriot:

- Rauman verhovaurio saatu lisätietoa
- Imatran vauriot (ekonomaiseri, keittopinta, tulistin, seinäputki) käsitelty

5 VAURIOT

Vauriotietokantaa ollaan päivittämässä, jolloin:

- vauriohaussa kattilan nimet muutetaan niin että nimi on ennen kattilan numeroa
- päivämäärä ja kellonaika valintaan alasvetovalikosta

5.1 4/2011 Rauma, sularänni

Lisäys vaurioilmoitukseen:

- Kourun lisätutkimuksissa selvisi että osa kourunlevyn kärjestä oli jäänyt päällehitsaamatta, joka on edesauttanut eroosion etenemistä kourun kärjessä. Sama asia ilmenee myös muista kouruista.

5.2 5/2011, 10/2011, 11/2011 Imatra SK5, 2:s EKO

Kestoisuus työryhmän lausunto:

- Vauriot ovat ekonomaiserin alapäässä keskialueella. Ekonomaiserin olosuhteissa tapahtunut muutos, mahdollisesti hapen natriumvetysulfaatin (NaHSO₄) aiheuttama sulakorroosio. Sulakorroosion edellytyksenä on SO₃ (SO₂) esiintyminen.



Sulakorroosiota voi olla edesauttanut keittopinnan keskiosaan tehdyt korjaustulppaukset jotka ovat aiheuttaneet savukaasun lämpötilan nousun.

Ekonomaiseri 2 uusitaan syksyllä 2012

5.3 6/2011, 8/2011, 9/2011, 12/2011 Imatra SK5, keittoputkisto

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

- Keskellä lähellä alalieriönpintaa on putkissa ohentumaa ulkopuolisesta korroosiosta johtuen. Nuohomet aiheuttavat keskelle myös kaksinkertaisen värähtelyrasituksen verrattuna muuhun alueeseen. Kuvissa on havaittavissa mahdollisia värähtelyn aiheuttamia magnetiittikalvon vaurioita lieriön ulkopinnan tasolla. Ulkomailla on raportoitu vastaavassa kohdassa happaman natriumvetysulfaatin aiheuttamaa korroosiota, jota edesauttaa pesun jälkeen alalieriön yläpinnalle jäävät suolakerrostumat

Samantyyppisiä vaurioita raportoitu: 8/1990, 17/1990, 1/1998, 3/1998, 11/2001, 12/2005, 6/2011, 8/2011, 9/2011, 12/2011

Keittoputkisto vaihdetaan syksyllä 2012.

5.4 7/2011 Imatra SK5, 3. tulistin

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Normaali kuumen tulistimen alakäyrän korroosio

Tulistinpaketti vaihdettiin uuteen kevään 2011 seisokissa.

5.5 13/2011 Imatra SK6, 2:s EKO

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Ekon jäykkyydestä johtuu sidosten vaurioita, jonka jälkeen lisääntynyt värähtely aikaansaa väsymissäröilyä A-putken kammion kauluksessa

5.6 14/2011 Imatra SK5, tulipesän seinäputki

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Putkessa on ollut selvästi kiertohäiriö, kiertohäiriön syytä ei ole tehtaan tutkimuksissa ole saatu selville. Putki tarkastettu vauriokohdan ylä- ja alapuolelta kameralla. Mahdollinen kiertohäiriön aiheuttaja on poistunut vaurion tapahduttua. Kiertohäiriön aiheuttajia voivat olla esimerkiksi: väärälaatuinen vesiliukoiseksi uskottu paperi, muovitulppa, lastun kappaleet tai muu vastaava putkeen jäänyt esine

5.7 11/2010, 1/2011 Sunila SK11, ekonomaiseri 2

Kestoisuustyöryhmän lausunto:



Lämpötilaerosta johtuvien jännitysten ja nuohouksesta syntyneiden värinöiden aiheuttama väsymisvaurio

5.8 10/2010 Sunila SK11, ekonomaiseri 1

Siirretään seuraavaan kokoukseen

5.9 3/2011 Kymi, sularänni

Odotetaan tutkimuksen (kaikki kourut) valmistumista ennen lausunnon antamista. Rikkoutuneessa kourussa kavitaation merkkejä, jäähdytysveden lämpötila 70 C, jolloin on mahdollista että vesi höyrystyy silloin tällöin.

Siirretään käsittely seuraavaan kokoukseen.

6 SKYREC: VALMISTUNEET PROJEKTIT

Aikataulun takia SKYREC-asioita ei ehditty käydä läpi. Siirretään seuraavaan kokoukseen.

Tähän mennessä valmistuneet ja keskeneräiset projektiraportit löytyvät osoitteesta:

<http://www.soodakattilayhdistys.fi/apps/soodakattilayhdistys/download.nsf/ListOfDownloadableFiles?Openview>

7 SKYREC: KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

7.1 ÅA, Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet, OSA 2

Tavoite:

Testata tulistinmateriaaleja pelkistävissä olosuhteissa. Kokeessa käytetään synteettistä tuhkaa (4 erilaista koostumusta) joka sisältää mustalipeän komponentteja (Na₂SO₄, K₂SO₄, KCl and NaCl). Lasireaktorin läpi menevän kaasun koostumus on 5% CO + 95% N₂.

Muutoksena osaan 1 pelkistävät olosuhteet luodaan lisäämällä synteettiseen tuhkaan koksia (aktiivihiilen sijasta) huolimatta siitä että se voi sisältää pieniä määriä klooria joka voi vaikuttaa tulokseen.

Alustava korroosiokoe tehtiin 550°C lämpötilassa ja puolet suola nro 10:n (O 42,2 wt%, Na 24,9 wt%, K 10,5 wt%, Cl 1,3 wt%) rikistä oli korvattu Na₂S:llä. Testissä 10CrMo9 korrodoitui selvästi enemmän kuin aikaisemmissa testeissä.

Tilanne:

Alustavat kokeet onnistuivat hyvin joten johtoryhmä tilasi työn kokouksessa 5.5.2011. Tämän jälkeen on tehty kokeita eri määrillä koksia jotta nähdään miten eri määrät vaikuttaa. Varsinaiset kokeet alkoivat elokuussa ja uunialtistukset saatiin valmiiksi marraskuun puolessa välissä.

SEM-kuvien kanssa on kuitenkin ilmennyt haasteita, testeissä korroosiotuotteet ovat levinneet isolle alueelle ja tämä vaatii erilaisen SEM-analysointi tavan kuin mitä on käytetty. Ensimmäiset SEM-tulokset (esitetty SKYREC-seminaarissa) ovat jonkin verran väärät ja SEM-analyysit joudutaan tekemään uudestaan. Uusi tapaa on paljon vaativampi ja kestää selvästi kauemmin kuin aikaisemmin käytetty. Tämä tarkoittaa että työ viivästyy vielä ja valmistuu vasta ensi vuoden puolella.

SKYREC-johtoryhmä päättää sähköpostilla miten edetään.

Aikataulu:

Työ viivästyy uusinta-analyysien takia ja valmistuu vasta vuoden 2012 puolella.

7.2 Boildec Oy, Materiaalikokeet tulipesässä

Ensimmäinen onnistunut koe (1006h) saatiin päätökseen 15.4.2010.

Toinen onnistunut koe (1023h) saatiin päätökseen 23.6.2010

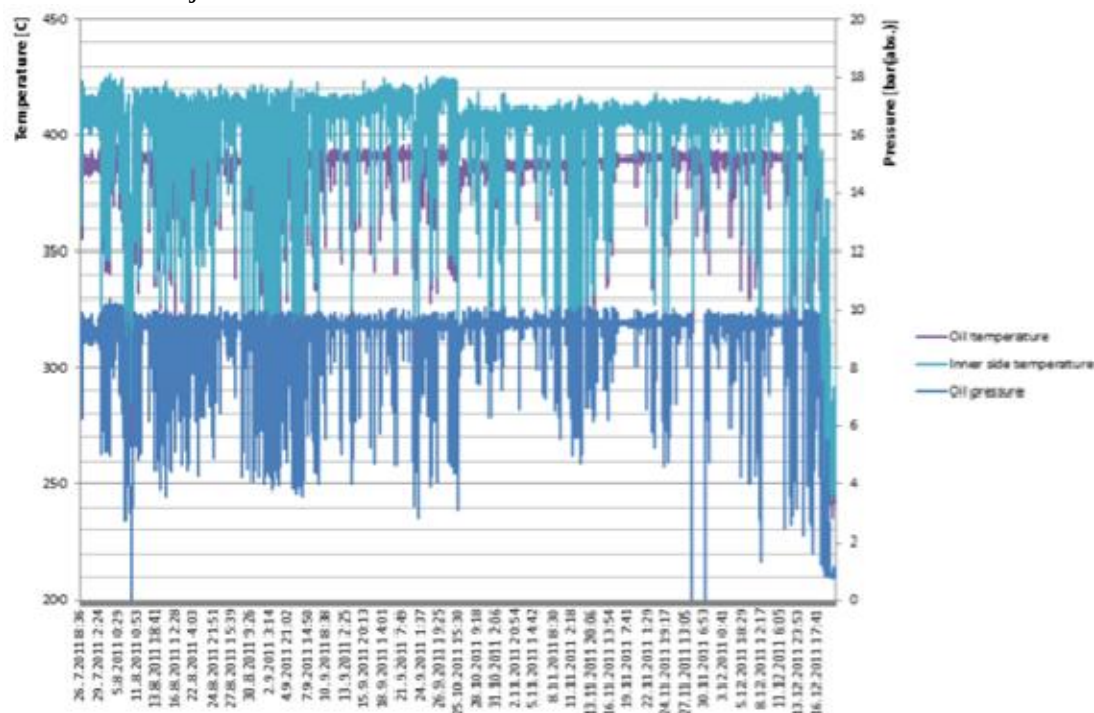
Kolmas onnistunut koe (1250h) päättyi 6.9.2010

Neljäs onnistunut koe (2720h) päättyi 6.6.2011

Viides onnistunut koe (2650h) päättyi 19.12.2011, raportti LIITE 2

Tilanne:

Johtoryhmä päätti jatkaa koetta Boildecin tarjouksen mukaisesti joulukuulle jolloin kokeen kestoksi vastaa koetta No.4. Sondi otettiin pois Joutsenon seisokin ajaksi lokakuun lopussa. Kuvassa sondin öljyn lämpötila (violetti), sisäpinnan lämpötila (vaalean sininen) ja öljyn paine (tumman sininen) koko kokeen ajalta.



Kuva 1. Sondin lämpötila ja paine testin 5 ajalta



VTT:n selvityksen mukaan kokeessa No.2 käytetty Sandvik 4C54 materiaali onkin AISI 310S, joten materiaalin toimituksessa on tapahtunut sekaannus, LIITE 3. Kokeessa No.5 Sandvik 4C54 tilalla on Sanicro 28.

Taulukko 1. Kokeiden materiaalit, muutokset punaisella:

Test 1: Mar 2 - Apr 15, 2010	Test 2: May 15 - Jun 20, 2010	Test 3: Jul - Aug, 2010	Test 4: Feb - May, 2011	Test 5: Aug - Oct, 2011
AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)
AISI 310S	Sanicro 67	Super 625 (Sumitomo "N")	Carbon steel	HR11N (Sumitomo "R")
Sanicro 38	HR11N (Sumitomo "R")	HR11N (Sumitomo "R")	Sanicro 67	Sanicro 38
Sanicro 28	AISI 310S	Sanicro 38	Super 625 (Sumitomo "N")	Sanicro 28

Aikataulu:

Kaikki sovitut kokeet on tehty ja laskut maksettu

Kommentteja kokeen toteutuksesta:

- Materiaalit levynä, putkien sijaan, poistaisi paksuusmittaukseen ja kohdistukseen liittyvät ongelmat
- Levynä saa ainakin seuraavia materiaaleja: 304L, 310S, Alloy 825 ja Alloy 96
- Putkimateriaalien koneistaminen/hionta, jolloin mittaustarkkuus paranee
- Sama materiaali eri paksuisena, jolloin lämpötilaeron vaikutus saataisiin selville. 304L korroosionopeuden vaihtelu voidaan osin selittää lämpötilalla, kokeessa nro 1 korkein, nro 3 matalin.
- Sondin kiinteään osaan lämpövuomittaus, tiedettäisiin kuinka paljon lämmönsiirtoöljy lämmittää koemateriaaleja tulipesän sijaan
- Thermoelementti putken sisäpuolelle

7.3

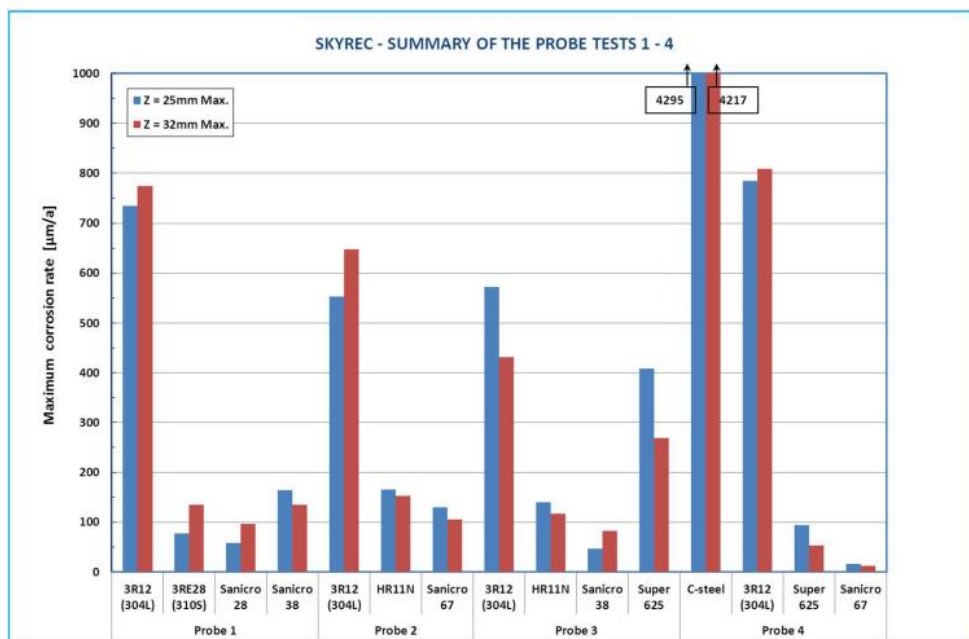
VTT, Tulipesän sondikokeiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen (WP3)

Kokeen No.5 koekappaleet on lähetetty MIKESiin paksuusmittauksiin viikolla 2, tuloksia odotetaan.

Yhteenveto kokeista 1-4:

Koe No.4, näytteet kiillotettiin ennen koetta. Korroosionopeus on esitetty kuvassa 2.

Maximum CR calculated from the WT profiles



Kuva 2. Korroosionopeudet kokeissa No. 1-4

Super 625 käyttäytyminen on kysymysmerkki, materiaali pärjasi lyhemmässä kokeessa No.3 (1000 h) huonommin kuin pidemmässä kokeessa No.4 (2000 h).

Todellinen syöpymä on suurempi kuin profiilikuvista laskettu, tämä näkyy SEM-kuvissa.

Aikataulu:

Odotetaan kokeen nro 5 paksuusmittaustuloksia MIKESstä, tämän jälkeen VTT valmistelee loppuraportin. Loppuraportin aikataulu?

7.4 Materiaalisuositus (WP3)

Tavoite:

Päivittää vuoden 1997 suojaussuositus seuraavin osin (suluissa tekijä):

- Soodakattilan materiaalit ja hitsaukset (KTR)
- Soodakattilapinnoitukset (VTT)
- Paineastian korjaukset (KTR)
- Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
- Soodakattilan vauriot (KTR)

Tilanne:

Suosituksen nimi tulisi muuttaa paremmin kuvaavaksi, esim. opas tai käsikirja.

Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset:

- Sihteeri on päivittänyt alkuosan kappaleesta, lähinnä soodakattilassa yleisesti käytössä olevien materiaalien osalta, LIITE 4



Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset.

- VTT tehnyt alustavan arvion mukaan päivitys maksaa noin 6000 euroa. Kehitystä (työmenetelmät, pinnoitemateriaalit) on tapahtunut varsinkin jätteenpolton puolella. Pekka Pohjanne on pyytänyt VTT:tä lähettämään tarjouksen

Kappale 3 Paineastian korjaukset

- Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 standardit, paineastian korjaukset vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin edellisessä kokouksessa 8.9.2011

Kappale 4 Soodakattilatarkastukset

- Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin edellisessä kokouksessa 8.9.2011.

Kappale 5. Soodakattilan vauriot.

- Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan työryhmän kokouksissa.

Vuoden 1997 suojaussuositus:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/1997/SKY_697_Soodakattilalaitoksen_suojaussuositus_1997.pdf

7.5 Vesikemian ohjearvot (WP4)

Tavoite:

Ohjearvotyötä varten on muodostettu oma työryhmä jonka kuuluu edustaja metsäkonserneista (SE, UPM, Botnia) ja laitevalmistajilta (Andritz, Metso).

Työryhmän kokoonpano:

Andritz	Marja Heinola
Botnia	Toni Wahlman
Metso	Arja Lehtikainen
UPM	Toni Orava
Stora Enso	Tero Arvilommi

Tilanne:

Suositus valmis ja viimeistelty, LIITE 5

Aikataulu:

Esitys Konemestaripäivillä 2012 sekä painetun julkaisun jako osallistujille.

7.6 OY/Cewic Aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen lisäveden TOC-tason alentamisessa, OSA 2

Tavoite:

Projektin tavoitteena on varmentaa ja optimoida aktiivihiilisuodattimen toimivuutta TOC:n poistossa tehdasympäristössä sekä tehdä lisäselvityksiä esimerkiksi suodattimen mitoituksesta ja aktiivihiilen käyttöjakson pituudesta. Lisäksi selvitetään ja kokeillaan UV-valon käyttöä osana suolanpoistolaitosta.



Tilanne:

Projektin tuloksista pidetty esitys SKYREC-seminaarissa 20.10.2011, LIITE 8

Loppuraportti saatu kommentoitavaksi, LIITE 6

Tero Luukkonen on pyytänyt lupaa julkaista artikkelin tutkimuksen tuloksista Powerplant Chemistry lehteen. Johtoryhmä on antanut luvan julkaisulle.

Yhteenvedo tuloksista:

Aktiivihiihi:

- Tehdasmittakaavan aktiivihiihikoe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40-65 % mikä vastasi pilot-kokeiden tuloksia. Pilot-kokeissa aktiivihiihen TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan.
- Aktiivihiihisuodattimen toimintamekanismi on käytännössä täysin adsorptioon perustuva.
- LC-OCD-määritysten perusteella käytetty aktiivihiihisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisen yhdisteiden fraktioita paitsi polymeerejä melko tehokkaasti.
- Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiihisuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi mutta laskeutui tasolle 20 mg/l kahden viikon aikana
- Aktiivihiihisuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.

UV-valo:

- TOC-reduktio oli noin 30% (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainepumppu).
- Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:
 - o Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos
 - o Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamput)
 - o TiO₂-katalyytti
 - o Vetyperoksidin käyttö hapettimena
- Tutkituista tekijöistä mikään ei oleellisesti parantanut TOC-poistotulosta
- Vetyperoksidikokeen toteutus tosin epäonnistui, sillä käytetty putkimateriaali vapautti veteen muovinlisäaineita, mikä näkyi kohonneena TOC-pitoisuutena
- Tehtyjen kokeiden perusteella UV-käsittely TOC-poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.

Aikataulu:

Raportin kommentointi vuoden tammikuuhun 2012 mennessä, hyväksytään SKYREC-johtoryhmän seuraavassa kokouksessa keväällä 2012.



8 PROJEKTIEHDOTUKSET

8.1 Aktiivihiililaatujen vertailu ja aktiivihiilen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä

Oulun Yliopisto/JP-analytics on lähettänyt jatkotarjouksen TOC-projektista, LIITE 7.

Aikaisemmissa tutkimuksissa on osoitettu, että aktiivihiilisuodatus alentaa noin 40 – 50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Kokeita tehtiin pilot- ja tehdasmittakaavassa. Aktiivihiilen käyttöjakso on yli 11 kuukautta. Aktiivihiili vapauttaa veteen silikaattia ja nostaa veden johtokykyä. Näistä syistä aktiivihiilisuodattimen jälkeen tarvitaan MB-vaihdin.

Aiemmissa tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä ovat aktiivihiilen tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiililaatujen väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiilisuodatusprosessin toiminnan seurannassa. Aktiivihiilen toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Aktiivihiilen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisäaineistuksella eli impregnoinnilla. Aktiivihiileen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiilen massaansa nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suoloja.

Otsonointia voidaan käyttää ennen aktiivihiilisuodatusta tehostamaan orgaanisen aineen poistoa. Otsoni on voimakas hapetin, joka voi reagoida molekylaarisen otsonin suoralla reaktiolla ja/tai epäsuorasti otsonin hajoamisessa muodostuvien hydroksyyli-radikaalien avulla. Otsoni pitää valmistaa käyttöpaikalla, sillä se on normaaliolosuhteissa pysymätön kaasu. Otsonia voidaan valmistaa sähköenergian avulla hapesta tai ilmasta.

Aikataulu:

Yhdistyksen hallitus on hyväksynyt projektin, rahoitus SKYREC-projektilta tai kokonaan yhdistykseltä, täytyy keskustella SKYREC-johtoryhmän kanssa.

Aloitus tammikuussa ja lopetus maaliskuussa 2012.

8.2 Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta

Projektin tavoitteena olisi selvittää milloin kaasuseos on räjähdysvaarallinen ja minkälaiset lukitukset ovat tarpeellisia estämään räjähdys. Taustalla on uusiin kattiloihin asennetut happimittaukset, osassa kattiloista ne on poistettu käytöstä ”turhien” alasajojen takia.

Reijo Hukkanen on tehnyt ehdotuksen projektista, LIITE 8 ja tiedustelee ehdotuksen pohjalta tarjousta Oulun yliopistolta. Työ olisi kirjallisuustyö.



8.3 Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus

Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.

Reijo Hukkanen tekee tarkemman ehdotuksen projektista.

8.4 LUT, Sulavirran vaihtelu ajan funktiona

Soodakattilayhdistys on aikojen kuluessa tehnyt työtä sulavirtojen ja sulakourujen kanssa. Kuitenkaan sulavirran vaihtelusta ajan funktiona yksittäisen kourun läpi ja koko kattilasta ei ole tehty raporttia.

Ehdotukseni on että Soodakattilayhdistys käynnistäisi tutkimuksen jossa esimerkiksi kolmen kattilan sulavirrat analysoitaisiin.

8.5 LUT, syöttövesipumppujen säätö

Projekteissa tulee aika ajoin vastaan kysymys, montako syöttövesipumppua ja miten säädettyinä tulisi kattilassa olla. Ehdotukseni on että Soodakattilayhdistys käynnistäisi tutkimuksen jossa esimerkiksi kolmen erikokoisen kattilan optimaalinen syöttövesipumppukoko ja lukumäärä laskettaisiin.

8.6 OTR: Painelaitepäivä

Seminaarissa on tarkoitus käydä läpi kattilalaitosten ja muiden painelaitteiden käytön vastuukysymyksiä - lakia lukien ja säännöksiä tulkiten.

9 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Työryhmien kuulumiset siirrettiin ensi kokoukseen.

10 MUUT ASIAT

11 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovitaan myöhemmin

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE 1

YHTEENVETO LIITTEISTÄ 2-8

Liite 2
Yhteenveto

Boildec Oy,
Tulipesämateriaalikokeet - koe No.5
raportti 22.12.2011

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 22.12.2011

Subscriber: Finnish Recovery Boiler Committee

Summary

Test material average temperatures were estimated to be close to what they were in previous test according to probe inner side temperature measurements (410,8 °C vs. 411,6 °C). The estimate of the average temperature on the surface of the top test piece (3R12) was now 437°C and 445°C on the surface of the lowest test piece (HR11N). The total exposure time was 2630 hours of which the pressure stayed above 8 bar(a) 2157 hours, i.e. 82 % of the time.

The temperatures in other two test pieces were not measured, but there is no reason to believe that they would have been markedly different from those of the upper test piece.

As the estimated surface temperatures in all test pieces were reasonable close to the target value of $440 \pm 10^{\circ}\text{C}$ for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

Liite 3
Yhteenveto

VTT
Materiaalianalyysi 3RE28 ja 3xRE28

ANALYYSITODISTUS

Optinen emissiospektrometri, Spectrolab S
Kantokaasumenetelmä, Leco TC-136
(sisäiset menetelmät T001-021, T001-022, T001-023)

N:o

Liite

Sivuja 1/1

Tilaaja: VTT Pekka Pohjanne

Saapumispäivä: 9.11.2011

Tilaus:

Analysointipäivä: 10.11.2011

Näyte	Koostumus %																Anal. n:o.
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	W	V	Ti	Co			
3RE28	0,023	0,39	1,77	0,002	0,015	25,6	21,0	0,06	0,06	0,030	0,01	0,06	0,01	0,06			445/11
3xRE28	0,012	0,35	1,63	0,002	0,026	25,2	21,3	0,25	0,14	0,035	0,04	0,07	0,01	0,07			446/11

Tulos pätee vain analysoituille näytteille.
Mittausepävarmuustaulukko toimitetaan pyydettyäessä.

Erikoistutkija Tomas Törnkvist

Liite 4
Yhteenveto

KTR
Materiaalisuositus, kappale 1, materiaalit ja hitsaukset

ESIPUHE

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	3
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET	3
2.1	Yleistä	3
2.2	Terästen jaottelu	3
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräsputket	3
2.2.2	Runsasseosteiset teräsputket	4
2.2.3	Ruostumattomat teräsputket	4
2.2.4	Kompound-putket	5
2.3	Materiaalit käyttökohteen mukaan	5
2.3.1	Pohja	6
2.3.2	Seinät	6
2.3.3	Katto	6
2.3.4	Verho	6
2.3.5	Tulistin	6
2.3.6	Ekonomaiseri	6
2.3.7	Tulistinsiteet	6
2.3.8	Lieriö	6
2.3.9	Aukot, läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	7
2.3.10	Kammiot valitaan kuten putket	7
2.4	Hitsaus	7
2.4.1	Erikoishitsaukset	7
2.4.2	Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	8
1	JOHDANTO	2
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Terästen jaottelu	2
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräsputket	2
2.2.2	Runsasseosteiset teräsputket	3
2.2.3	Ruostumattomat teräsputket	3
2.3	Kompound-putket	4
2.4	Materiaalit käyttökohteen mukaan	4
2.4.1	Pohja	5
2.4.2	Seinät	5
2.5	Katto	5
2.6	Verho	5
2.7	Tulistin	5
2.8	Ekonomaiseri	5
2.9	Tulistinsiteet	5
2.10	Muut materiaalit	5
2.10.1	Lieriö	5
2.10.2	Läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	6
2.11	Kammiot valitaan kuten putket	6
2.12	Aukot ja niiden suojaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	6

Liite 5
Yhteenveto

**Teollisuuden Vesi Oy,
Vesikemian ohjearvot
raportti 9.12.2011**

Sisällys

ESIPUHE

FOREWORD

ABSTRACT

1 JOHDANTO	7
2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ.....	9
3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI.....	10
3.1 VESI-HÖYRYKIERTO	11
3.1.1 Syöttövesisäiliö	13
3.1.2 Kattila	13
3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat	14
3.1.4 Lauhejärjestelmä	16
3.2 VESI-HÖYRYKIERRON EPÄPUHTAUKSIEN LÄHTEET.....	16
3.2.1 Ulkopuoliset tekijät.....	17
3.2.2 Sisäpuoliset tekijät.....	18
3.3 SISÄPUOLINEN KORROOSIO	20
3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue).....	21
3.3.2 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking, SCC).....	21
3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosimuodot (Under Deposit Corrosion).....	22
3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC).....	23
3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion).....	24
3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion).....	24
3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion).....	24
3.4 KATTILAVESI- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN TAVOITTEET JA VALINTAPERUSTEET	27
3.4.1 Vesikemian tavoitteet	27
3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit.....	27
3.4.3 Syöttövesi ja lauhde	28
3.4.4 Höyry	29
3.4.5 Kattila	29
4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA.....	31
4.1 FOSFAATTIKEMIA	31
4.2 NAOH-KEMIA	36
5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA.....	37
5.1 AMMONIAKKI	38
5.2 AMIINIT	40
5.3 HAPENPOISTO	42
5.3.1 Hydratsiini	43
5.3.2 Karbohydratsidi	44
5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO	44
5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA	45
5.4 LAUHTENPUHDISTUS	46
5.4.1 Pehmennyssuodatin	47
5.4.2 Täyssuolanpoisto	47
6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA.....	50
6.1 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO	50
6.2 NÄYTEPISTEET	52
6.2.1 Lisävesi	54
6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen.....	55
6.2.3 Syöttövesi	57
6.2.4 Kattilavesi	58
6.2.5 Höyry	59



6.3 VESIHÖYRYKIERRON MITTAUKSET JA SEURATTAVAT KOMPONENTIT	59
6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti	60
6.3.2 Johtokyky	61
6.3.3 Happi	63
6.3.4 Kovuus	64
6.3.5 Fosfaatti	64
6.3.6 Silikaatti	64
6.3.7 Rauta ja kupari	65
6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi	65
6.3.9 Hiilidioksidi	65
6.3.10 Orgaaniset aineet	66
6.3.11 Muut mittaukset	66
6.4. VÄHIMMÄISVAATIMUKSET VALVONNALLE	67
7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT	68
7.1 TOIMINTARAJAT	69
7.2 HÖYRY	72
7.3 KATTILAVESI	75
7.4 SYÖTTÖVESI	79
7.5 LAUHDE	82
7.6 LISÄVESI	83
8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET	84
8.1 POIKKEAMATILANTEET	84
8.2 TARKISTUS- JA TOIMINTAOHJEET	85
9 KIRJALLISUUS	90

Liite 1. Ohjearvotiivistelmä

Liite 6
Yhteenveto

Cewic,
Aktiivihiihi- ja UV-kokeet
alustava raportti 4.11.2011

6. Johtopäätökset

6.1. Aktiivihiiликokeet

Aktiivihiiликokeissa tärkein mittausparametri oli orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC). TOC:ta mitattiin offline- ja online-tyyppisesti sekä Saksassa tehtyjen LC-OCD-analyysien yhteydessä. Vaikuttaa siltä, että Oulun yliopiston laitteella saatavat absoluuttiset TOC-lukemat pienille pitoisuuksille sisältävät virhettä noin 50 – 150 ppb. TOC-reduktiot kuitenkin vaikuttavat luotettavilta (virhe supistuu suhteita laskettaessa pois).

6.1.1. Aktiivihiiლilatujuu vertailu TOC-poistossa

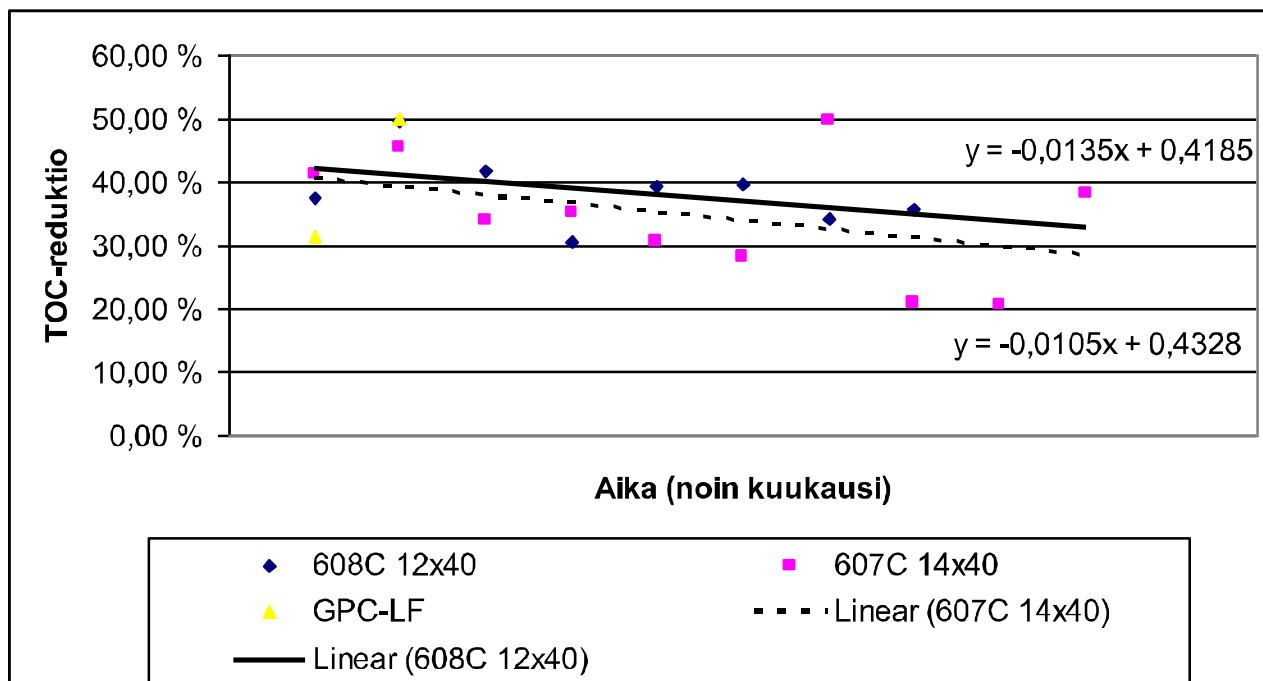
Aktiivihiiლilatuja vertailtiin jatkuvatoimisilla suodatuskokeilla. Tavoitteena oli selvittää mikä kolmesta aktiivihiiლilaadusta poistaa orgaanisia yhdisteitä tehokkaimmin. Aktiivihiiლiä testattiin erilaisilla suodattimilla (kuvat 2 ja 3), mikä vaikeuttaa suoraa tulosten vertailua. Kokeet tehtiin myös eri aikoina, joten tulevan veden orgaanisen ainoksen koostumus on ollut erilainen. Vertailua on tässä yhteydessä tehty keskimääräisen TOC-reduktion perusteella (taulukko 13) ja noin kuukauden mittaisen koejakson tulosten perusteella (kuva 34). Kaikilla testatuilla aktiivihiiლillä päästiin suodatusjakson alussa noin samoihin TOC-pitoisuuksiin.

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiли vaikuttaa taulukon 10 vertailun perusteella parhaalta, mutta sen suodatusjakso oli vasta alussa ja näytteitä ehdittiin analysoida vain kaksi. Kahdella AQUACARB -aktiivihiiлellä ei ole merkittävää eroa keskimääräisen TOC-reduktion perusteella. Kuvan 34 perusteella AQUACARB 608C 12X40 vaikuttaa parhaiten toimivalta (GPC-LF -hiiltä ei voi kahden pisteen perusteella kuvasta 33 arvioida), mutta erot eivät ole suuria.

Aktiivihiiлten vertailukokeiden perusteella parhaiten soveltuva aktiivihiiли on joko AQUACARB 608C 12X40 tai GPC-LF 12X40. Ratkaiseva tekijä lienee hiiлilaadun hinta ja saatavuus.

Taulukko 13. Aktiivihiiлillä saavutetut keskimääräiset TOC-reduktiot.

Aktiivihiiли	Keskimääräinen TOC-reduktio
AQUACARB 607C 14X40	37 %
AQUACARB 608C 12X40	39 %
GPC-LF 12X40	41 %



Kuva 34. Aktiivihiililaatujen vertailu noin kuukauden kestäneellä aikajaksolla.

6.1.2. Johtokykymittaukset

Johtokykyä tarkkailtiin TSP-vedestä, aktiivihiilisuodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä.

Veden johtokyky kasvaa merkittävästi aktiivihiilisuodattimessa kaikilla aktiivihiililaaduilla. Tehdyissä alkuaineanalyyseissä ei kuitenkaan havaittu, että aktiivihiilestä irtoaisi epäpuhtauksia. Myöskään merkittävää orgaanisen aineen hajoamista ioniseksi orgaaniseksi aineeksi ei havaittu. Johtokyvyn nousun voisi selittää orgaanisen hiilen muuttuminen epäorgaaniseksi (karbonaatti, vetykarbonaatti), mikä viittaisi suodattimen mikrobiologiseen toimintaan. Kuitenkaan pesäkelukumittaukset eivät tue tätä tulkintaan. TOC-mittauksissa havaittiin aktiivihiilisuodatetussa vedessä kohonnut epäorgaanisen hiilen pitoisuus. Aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn kasvun syy ja taustalla vaikuttava mekanismi jäi tutkimuksessa kuitenkin osittain tuntemattomaksi.

Tutkimuksessa havaittiin heikohkoa korrelaatiota (R^2 -korrelaatiokerroin lineaariselle riippuvuudelle noin 0,5) aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktion ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn välillä (kuva 11). Johtokykymittausten data hyödyntäminen edellyttää johtokyvyn nousun syyä parempaa ymmärtämistä.

Havaittiin, että aktiivihiihluodattimen jälkeinen johtokyky seuraa tietynlaista trendiä, jossa johtokyky nousee ensin tiettylle tasolle ja alkaa siitä hitaasti laskua (kuvat 19 ja 22).

Aktiivihiihluodattimen jälkeisen sekavaihtimen tehtävä on alentaa aktiivihiihluodattimessa noussut johtokyky takaisin hyväksyttävälle tasolle. Sekavaihdin poisti orgaanista hiiltä noin 10 - 20 % kun sekavaihtimeen pääsi epähuomiossa pieni määrä aktiivihiihltä ja aktiivihiihden likaista huuhteluvettä. Tällöin sekavaihtimen toimintamekanismi ei todennäköisesti ollut ioninvaihto. Vaihdettaessa sekavaihtimeen uusi ioninvaihtomassa, efekti poistui. Sekavaihdin ei tulosten perusteella tavallisesti alentanut TOC:ta merkittävästi.

6.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiihluodattimen biologista aktiivisuutta tutkittiin pesäkelukumittauksilla, herätyskokeella ja kuumien lauhneiden suodatuskokeella.

Pesäkelukunäytteitä kerättiin TSP-vedestä, aktiivihiihluodattimesta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä. Pesäkeluku kasvaa aktiivihiihluodattimessa, mutta luvut ovat hyvin pieniä. Pesäkelukumittausten tulosten perusteella aktiivihiihluodattimen biologinen aktiivisuus on vähäistä.

Herätyskokeessa (Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitokselta otetun käytetyn aktiivihiihden sekoittaminen uuden hiihden joukkoon) havaittiin hetkellinen kasvu TOC-reduktiossa, joka mahdollisesti liittyy käytetyn aktiivihiihden mukanaan tuomaan mikrobikantaan. Vaikutus poistui noin kahden viikon aikana. TSP-veden ravinne- ja orgaanisen hiihden pitoisuudet ovat niin pienet, että biologisen toiminnan muodostuminen ja ylläpito vaikuttavat epätodennäköisiltä.

Kuumien lauhneiden suodatuskokeessa kuumen lauhteen ajaminen suodattimen läpi alensi TOC-reduktiota noin 50 %. Kuumen lauhteen (lähes 100 °C) oletettiin poistavan biologinen aktiivisuus suodattimesta. Pesäkelukumittaukset eivät kuitenkaan tue tulkintaa, jonka mukaan suodattimen toiminta olisi jopa 50 % biologinen.

Yhteenvedonä voidaan todeta, että aktiivihiihluodattimen toimintamekanismi vaikuttaa olevan käytännössä täysin adsorptioon perustuva. Biologisen aktiivisuuden herättäminen näyttäisi olevan mahdollista, mutta vaikutus on suhteellisen lyhytkestoinen.

6.1.4. Ominaispinta-alamääritykset

Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä, noin 4 kk ja noin 1 kk käytössä olleista AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiihlinäytteistä. Käyttämättömän aktiivihiihden ominaispinta-ala vastasi valmistajan ilmoitusta. Käytettyjen aktiivihiihden pinta-alassa ei havaittu merkittäviä

muutoksia (ks taulukko 6). Johtopäätöksenä voidaan sanoa, ettei aktiivihiilen ominaispinta-ala alentunut, mikä kertoisi huokosten tukkeutumisesta ja alentuneesta adsorptiokapasiteetista.

6.1.5. Kokojakaumamääritykset

Kokojakaumamääritysten perusteella Oulujoen vedessä on selvää vaihtelua orgaanisen aineen koostumuksessa. Tuloksissa näkyy koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheiden orgaanista ainesta pilkkova vaikutus (kuva 23), joka ei todennäköisesti ole ko. vaiheiden toiminnan kannalta optimaalista. Mielenkiintoista on, että kokojakaumamääritysten perusteella AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiili toimisi merkittävästi tehokkaammin kuin GPC-LF 12X40 -aktiivihiili orgaanisten yhdisteiden poistossa (kuvat 28 ja 29). Eroa ei ole havaittavissa TOC-mittausten perusteella. Koesekavaihdin vaikuttaisi hieman vapauttavan orgaanista ainesta, mikä voi olla mahdollisesti näytteenotosta aiheutunut virhe (kuva 30).

6.1.6. LC-OCD-määritykset

LC-OCD-määritysten perusteella aktiivihiilisuodattimien poistamia orgaanisia yhdisteitä pystyttiin karakterisoidaan. Aktiivihiilisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisten yhdisteiden fraktioita paitsi biopolymeerejä melko tehokkaasti. Biopolymeerien huonompi poistoteho voi johtua niiden koosta: toisenlaista huokoskokoa oleva aktiivihiili mahdollisesti voisi poistaa niitä tehokkaammin.

6.1.7. Pitkän aikavälin seurantakoe (aktiivihiilen käyttöjakson pituus)

Aktiivihiilen TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan. Tämä näkyi sekä TOC-mittauksissa, että LC-OCD-määrityksessä, joka tehtiin noin 10 kuukautta pitkän aikavälin kokeen alettua. Aktiivihiilen käyttöjakson pituudesta voi tämän tutkimuksen perusteella todeta, että se on ainakin 11 kuukautta.

6.1.8. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikoe

Tehdasmittakaavan koe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40 – 65 %, mikä vastasi pilot-kokeiden poistotehoa. Johtokyky nousi aktiivihiilisuodattimessa myös samoin kuin pilot-kokeissa. Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiilisuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi. Kahden viikon aikana

silikaattitaso aktiivihiilisuodatetussa vedessä laski tasolle noin 20 mg/l. Aktiivihiilisuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.

6.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet

Mitatut TOC-pitoisuudet olivat liian suuria suosituksiin ja kattiloissa käytettäviin paineisiin nähden. Kahden mittaussarjan (taulukot 11, 12 ja kuva 32) välillä oli aika suurta vaihtelua. Huomattavan suuri on taulukossa 11 esitetty lisäveden TOC-pitoisuus. Todennäköisesti tuloksessa on virheellisyyttä.

Asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien mittaus ionikromatografilla kertoi orgaanisen aineksen hajoamisastecsta. Ensimmäisen näytesarjan mitatut pitoisuudet (taulukko 11) olivat yllättävän pieniä ja toisessa mittaussarjassa (taulukko 12) ei asetaattia ja formiaattia havaittu kuin ainoastaan kattilavedestä.

6.3. UV-kokeet

UV-valon käyttöä TOC:n hajotuksessa kokeiltiin yhteistyössä Hanovian (UV-lamppuvalmistaja) kanssa. Suurin kokeissa saavutettu TOC-reduktio oli noin 30 % (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainelamppu). Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:

- Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos.
- Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamppu).
- TiO_2 -katalyytti.
- Vetyperoksidin käyttö hapettimena.

Tutkituista tekijöistä mikään ei oleellisesti parantanut TOC-poistotulosta. Vetyperoksidikokeen toteutus tosin epäonnistui, sillä käytetty putkimateriaali vapautti veteen muovinlisäaineita, mikä näkyi kohonneena TOC-pitoisuutena.

Tehtyjen kokeiden perusteella UV-käsittely TOC:n poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.

7. Jatkotutkimuskohteet

Tutkimuksessa avoimiksi tai osittain epäselviksi jääneitä kysymyksiä olivat:

- Aktiivihiiilen käyttöjakson pituus: 11 kuukauden mittaisen koejakson aikana ei vielä ehtinyt tapahtua selkeää muutosta TOC-poistotehossa.
- Aktiivihiiilen toimintamekanismi (oletus: adsorptio) ionivaihdetuissa vesissä ja johtokyvyn nousun täsmällinen syy.

Liite 7
Yhteenveto

Oulun Yliopisto
Aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihden toimintamekanismin
selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä
tarjous 31.1.2012

Tutkimussuunnitelma: aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilayhdistyksen SKYREC-projektissa on tutkittu aktiivihiihen käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen poistossa vuosina 2009 – 2011. Aiheesta on valmistunut pro gradu –työ, raportti jatkotutkimushankkeen tuloksista ja tieteellinen julkaisu (käsikirjoitusvaiheessa). Tutkimuksissa on osoitettu, että aktiivihiihisiuodatus alentaa noin 40 – 50 % lisäveden orgaanisen hiihen (TOC) pitoisuutta. Kokeita tehtiin pilot- ja tehdasmittakaavassa. Aktiivihiihen käyttöjakso on yli 11 kuukautta. Aktiivihiihi vapauttaa veteen silikaattia ja nostaa veden johtokykyä. Näistä syistä aktiivihiihisiuodattimen jälkeen tarvitaan MB-vaihdin.

Aiemmissa tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä ovat aktiivihiihen tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiihilaatujen väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiihisiuodatusprosessin toiminnan seurannassa. Aktiivihiihen toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Aktiivihiihen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisääaineistuksella eli impregnoinnilla. Aktiivihiiheen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiihen massaansa nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suoloja.

Otsonointia voidaan käyttää ennen aktiivihiihisiuodatusta tehostamaan orgaanisen aineen poistoa. Otsoni on voimakas hapetin, joka voi reagoida molekylaarisen otsonin suoralla reaktiolla ja/tai epäsuorasti otsonin hajoamisessa muodostuvien hydroksyyli- ja peroksidiradikaalien avulla. Otsoni pitää valmistaa käyttöpaikalla, sillä se on normaaliolosuhteissa pysymätön kaasu. Otsonia voidaan valmistaa sähköenergian avulla hapesta tai ilmasta.

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Aktiivihiiilaatujen välinen vertailu toteutetaan olemassa olevilla pilot-laitteilla Stora Enson Oulun tehtaalla. Vertailukokeessa eri aktiivihiiilaaduilla täytettyihin pilot-suodattimiin johdetaan TSP-vettä vakioituissa olosuhteissa (mm. virtaama ja veden laatu). Pilotointi toteutetaan viidellä eri hiiilaadulla. Hiilikokeet toteutetaan rinnakkain.

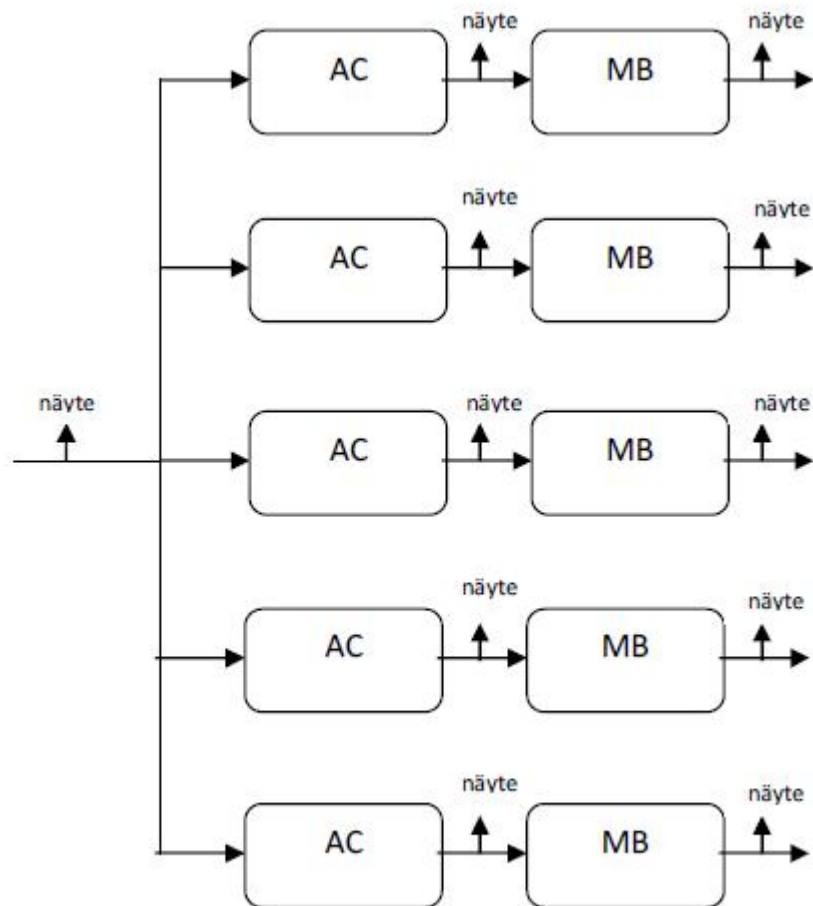
Pilot-laitteistoilla testataan myös hapettimen syötön vaikutus puhdistustulokseen. Hapettimina käytetään vetyperoksidia ja otsonia. Vetyperoksidin annostelu toteutetaan hydrostaattisen paineen avulla sijoittamalla vetyperoksidiastia korkeammalle kuin suodattimet. Otsonointikokeessa käytetään pilot-kokoista otsonaattoria. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdetaan aktiivihiiisuodatukseen ja sekavaihtimeen. Tarvittaessa testataan vetyperoksidin ja otsonin yhteisvaikutusta humuksen pilkkoutumiseen.

Aktiivihiielten toimintamekanismien selvittämiseksi tehdään tarvittava kirjallisuuskatsaus. Samalla etsitään tietoa myös aktiivihiielen katalysoinnista laboratorio- ja pilot-kokeita varten. Aktiivihiielen katalyyttistä käyttöä tutkitaan ensin laboratoriokokein ja sen jälkeen pilot-laitteistolla. Katalysoitujen aktiivihiielen erotuskykyä testataan yhdessä sekavaihtimen kanssa.

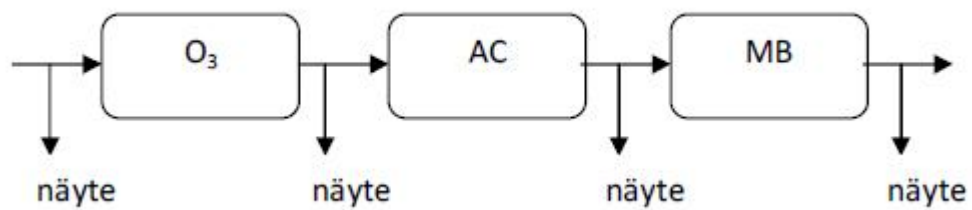
Kaikkien pilot-kokeiden aikana otetaan näytteitä hiilen huokoskoko-, pinta-ala- ja varaustilamittauksiin. Lisäksi vedestä analysoidaan metallipitoisuudet kokeiden aikana. Kokeiden lopuksi otetaan vesinäytteet ennen ja jälkeen aktiivihiiisuodattimien sekä aktiivihiiisuodattimen jälkeen sijaitsevan sekavaihtimen jälkeen LC-OCD-määrittäjiä varten. Online-mittauksia tehdään johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden osalta.

Aktiivihiiisuodattimen jälkeen sijaitsevasta sekavaihtimesta uutetaan sopivilla kemikaaleilla irti siihen sitoutuneita epäpuhtauksia, fraktioidaan yhdisteet erilleen ja analysoidaan. Tämä tutkimusvaihe auttaa ymmärtämään johtokyvyn nousun taustaa.

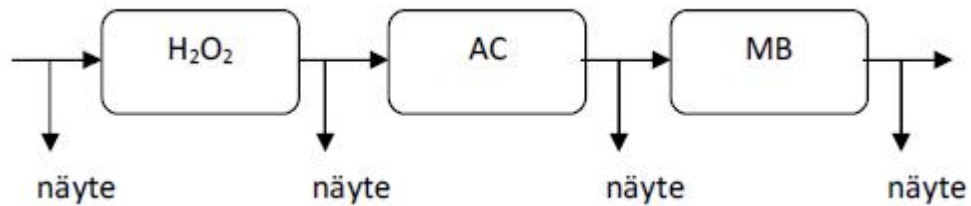
2.2 Koeajot



LC-OCD -näytteiden ottopisteet aktiivihiilien vertailukokeessa.



LC-OCD -näytteiden ottopisteet otsonointikokeessa.



LC-OCD -näytteiden ottopisteet vetyperoksidikokeessa.

2.3 Aikataulu

Tammikuu	Helmikuu	Maaliskuu
- Eri aktiivihii- laatujen hankinta - Aktiivihii- vertailukoeaj- ojen aloitus - Näytteenotot huokoskoko, pinta-ala ja varaustila- mittauksiin - Kirjallisuus- selvityksen aloitus	- Katalysoinnin aboratorio- kokeiden aloitus - Koeajot aktiivihii- lillä (otsonoinnin kanssa) - Näytteenotot, huokoskoko, pinta-ala ja varaustila- mittauksiin - Väli- raportointi	- Laboratorio- kokeiden loppuunvienti - Koeajot aktiivihii- lillä (vetyperoksidin kanssa) - Koeajot katalysoidulla aktiivihii- lellä - Näytteenotot, huokoskoko, pinta-ala ja varaustila- mittauk- siin - LC-OCD- analyysit - Kirjallisuus- selvitys valmis - Raportointi

Tutkimus aloitetaan tammikuussa. Koeajot eri aktiivihiihillä aloitetaan projektin alussa, tammikuun aikana ja jatketaan maaliskuun loppuun. Kirjallisuusselvityksen teko aktiivihiihen reaktiomekanismista aloitetaan tammikuussa. Samalla etsitään kirjallisuudesta tietoa katalyyttien käyttöön ja valmistellaan laboratoriokokeiden aloitus. Laboratoriokokeet aloitetaan helmikuussa. Alustavat tulokset raportoidaan helmikuussa Soodakattilayhdistykselle. Helmikuussa tehdään koeajoja eri aktiivihiihillä otsonoinnin kanssa. Maaliskuussa viedään loppuun laboratoriokokeet sekä tehdään koeajoja eri aktiivihiihillä vetyperoksidin kanssa ja katalysoiduilla aktiivihiihillä. Tutkimusta jatketaan maaliskuun loppuun.

2.5 Budjetti ja rahoitus

Projektin rahoitus.

Soodakattilayhdistys	23 400 e
Yhteensä: 23 400 e	

Budjetti kuukausittain.

	Tammikuu	Helmikuu	Maaliskuu
Palkat	3200	3200	3200
Henkilösivukulut	1900	1900	1900
Muut kulut	1000	1000	1000
Analyysit	500	500	4100
	6600	6600	10200
Yhteensä: 23 400 e			

2.4 Organisointi

Tutkijoina projektissa toimivat FM Emma Tolonen ja FM Hanna Runtti. Projektissa ohjaajina toimivat FM Tero Luukkonen, professori Ulla Lassi ja TkT Jaakko Rämö. Projektin johdosta vastaa FM Jaakko Pellinen.

Projekti toteutetaan JP-Analysiksen kautta tehtävänä tutkimuksena.

Liite 8
Yhteenveto

**Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta
projektiehdotus**

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilan TLJ-järjestelmiä rakennettaessa on tullut yhä yleisemmäksi tehdä lukitukset happipitoisuuden alarajasta. Lukitusten tarkoituksena on estää vajaasta ilmamäärästä aiheutuva savukaasuräjähdyks palamattomien (vety ja hiilimonoksidi) savukaasukomponenttien seurauksena Lukituksista on aiheutunut kattilan käytettävyyden laskua ja lukituksia on jouduttu muuttamaan suunnittelemattomasti.

On tunnettua ettei savukaasuräjähdyksistä voi tapahtua olemattomassa tai hyvin matalassa happipitoisuudessa. Esimerkkinä raakaöljyä kuljettavissa tankkilaivoissa turvallisen happipitoisuuden raja-arvona pidetään 8 % happipitoisuutta säiliöiden kaasutilassa.

Työn yhteydessä selvitetään turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja ja niiden riippuvuus muista prosessiarvoista kuten lämpötilasta, vesihöyry ja hiilidioksidipitoisuudesta savukaasussa. Rajojen valvonta, mahdollinen laskenta prosessiarvoista ja tehdään ehdotukset TLJ järjestelmien rakentamisen ohjeistuksesta. Ohjeistuksessa huomioidaan myös pikapysäytys ja pikatyhjennys jälktilanteen hoito.

2 Toteutus

Työ suoritetaan tehtävään valitun tutkijan toimesta. Soodakattilayhdistys antaa tutkijan käyttöön nykyiset TLJ ohjeistukset.

3 Organisointi

Työ suoritetaan kestoisuustyöryhmän alaisuudessa. Selvittävänä on saada tutkija palkattua Oulun yliopistosta.

4 Kustannukset ja rahoitus

Työn arvioitu kustannukset ovat 15 000€. Rahoitus kokonaisuudessaan Soodakattilayhdistys.

5 Aikataulu

Työ suoritetaan kokonaisuudessaan vuoden 2011 aikana.