



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

TEKES Diaarinumero 3642/31/07

**Soodakattilan sähköenergiatehokkuu-
den nostaminen uudelle tasolle
(SKYREC) -projektin loppuraportti**

1.1.2008 – 30.6.2011



15.11.2011

1 (52)

ESIPUHE

Metsäteollisuuden sähköenergian tuotannon tason nosto edistää koko Suomen tavoitetta bioenergian käytön tehostamiseksi. Tämä Soodakattilayhdistyksen tutkimushanke on muodostanut merkittävän kokonaisuuden talteenottoalan tutkimuksista Suomessa. Se on antanut arvokasta tietoa soodakattiloiden käyttäjille ja niiden valmistajille. Tuloksena on uusi linjaus tulevaisuuden kattilatekniikalle.

Tämän tutkimushankkeen valvonnasta on vastannut johtoryhmä puheenjohtajanaan **Matti Tikka** UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, sekä jäseninä **Kaj Nordbäck** Suomen Soodakattilayhdistys ry:n puheenjohtaja, **Lasse Koivisto** Andritz Oy, Varkaus, **Martti Korkiakoski** TEKES, **Timo Peltola** Sandvik Materials Technology, Helsinki, **Mika Paju** Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, **Kalle Salmi** Metso Power Oy, Tampere, **Keijo Salmenoja** Andritz Oy, Helsinki, **Timo-Pekka Veijonen** Stora Enso Oyj, Imatra, sekä **Hidenori Ogawa** Sumitomo Metal Industries Ltd.

Lisäksi johtoryhmän työskentelyyn osallistuivat **Reijo Hukkanen** Stora Enso Oyj, Oulun tehdas (kestoisuustyöryhmän pj), **Olli Talaslahti** Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas (lipeätyöryhmän pj). Projektin koordinaattorina toimi **Esa Vakkilainen** Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, sekä sihteerinä **Markus Nieminen** Pöyry Finland Oy, Vantaa.

Suomen Soodakattilayhdistys ry



SISÄLLYSLUETTELO:

1	YLEISTÄ	3
2	HANKEYHTEENVETO	5
2.1	Projektista	5
2.2	Taustaa	5
2.2.1	Lähtökohtia	5
2.2.2	Tiedetyt asiat	6
2.2.3	Asiat, joita haluttiin selvittää	7
2.2.4	Tavoitteet	7
2.2.5	Johtoryhmä	7
2.2.6	SKYREC – projekti kokemukset	9
2.2.7	Saavutukset	10
3	JULKAISTUT RAPORTIT	11
3.1	Tutkimusraportit	11
3.2	Loppuseminaari	13
3.3	Kansainvälinen raportointi	15
4	HANKKEEN TAUSTA	16
4.1	Tavoitteet	18
4.2	Keinot	19
4.3	Organisaatio	19
4.4	Budjetti	20
5	HANKEKOKONAISUUS	21
5.1	UUDET SOODAKATTILAKONSEPTIT SÄHKÖTUOTANNOSSA (WP1)	21
5.1.1	Once-through and reheater recovery boiler – concept studies (Uudet soodakattilakonseptit)	21
5.1.2	Co-firing black liquor and biomass (Soodakattilan polttoainevalikoiman laajentaminen)	23
5.1.3	Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler - Preliminary studies (Soodakattilan pyrolyysikaasun hyötykäyttö)	24
5.1.4	Sellutehtaan optimaaliset painetasot	25
5.1.5	Dew Point Measurements in Rauma and Heinola (Happokastepistemittaukset Raumalla ja Heinolassa)	26
5.2	TULISTETUN HÖYRYN LÄMPÖTILAN KOHOTTAMINEN (WP2)	27
5.2.1	Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions, part 1&2 (Korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla)	27
5.2.2	Full scale material exposure in Joutseno (Tulistinmateriaalien soveltuvuus korkeisiin lämpötiloihin)	29
5.3	SOODAKATTILAN HÖYRYNPAINEEEN NOSTAMINEN (WP3)	30
5.3.1	Muutosilmiöt soodakattilakeossa	30
5.3.2	Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa	32
5.3.3	Field tests of furnace materials (Tulipesämateriaalit korkeapaineisessa soodakattilassa)	33
5.4	KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN (WP4)	35
5.4.1	Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä	36
5.4.2	Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin	38
5.4.3	TOC kenttämittaukset Kotka Stora Enso Laminating	40
5.4.4	TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen	43
5.4.5	Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineksen vähentäminen	46
5.4.6	Aktiivihiihiisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa	47
5.4.7	Vesikemian ohjeavot	50

1 YLEISTÄ

Tätä SKYREC-hanketta edelsi Soodakattilayhdistyksen aikaisempi TEKES-hanke: SOTU 2 ”Soodakattila Tulevaisuudessa II - rakennusasteen noston edellytykset 1.4.2003 – 30.10.2006”, jossa saatuja tietoja ja kehitettyjä menetelmiä on sovellettu tässä projektissa.

Päästökauppa ja raakaöljyn maailmanmarkkinahinnan ripeä nouseminen on lisännyt kiinnostusta hiilidioksidivapaata bioenergiaa kohtaan. Sähköenergian hinnannousu on myös synnyttänyt kiinnostusta lisätä soodakattilalaitoksella tuotetun sähköenergian määrää. Perinteisesti soodakattilatekniikka on tavoitellut korkeaa käytettävyyttä ja keskittynyt kemikaalien talteenottoon sekä sellutehtaan vaatiman höyryn tuotantoon ilman vaurioriskejä. Tämän johdosta soodakattilan sähköenergiatehokkuus ja sähköntuotantokyky on tyypillisesti matala verrattuna perinteisiin voimalaitosratkaisuihin. Sähköenergiatehokkuuden nostaminen tarkoittaa käytännössä kattilan käyttöpaineen ja -lämpötilan nostamista nykyisiä arvoja korkeammaksi, tasolle, jota on jo käytetty konventionaalisissa voimalaitoksissa.

Metsäteollisuuden sähkön tarve oli vuonna 2008 yhteensä n. 25 miljardia kWh. Se on n. 60 % teollisuuden ja n. 30 % koko Suomen sähkönkulutuksesta. Sellutehtailla syntyvä mustalipeä on sähkön ja lämmön tuotannon polttoaineista volyymiltaan suurin. Vuonna 2008 tuotettiin mustalipeällä energiaa 150 000 TJ. Sen osuus sähkön- ja lämmöntuotannon polttoaineista on yli puolet kaikesta bioenergiasta. Soodakattiloilla tuotetun sähkön merkitys Suomen bioenergiaan pohjautuvassa sähköntuotannossa on siis erittäin suuri.

Suomessa sellua valmistettiin vuonna 2010 lähes seitsemän miljoonaa tonnia. Sellun valmistuksen yhteydessä syntyvän mustalipeän polton yhteydessä sähköä tuotettiin n. 6 miljardia kilowattituntia eli keskimäärin noin 850 kWh/ts. Saatava lisäbioenergian tuotantopotentiaali soodakattiloilta on erittäin suuri, sillä lopullisesta kytkennästä riippuen, sähköntuotanto soodakattilasta voi olla jopa 1500 kWh/ts. Biosähkön tuotannon lisäyspotentiaali voi olla siten jopa 4 miljardia kWh tai n. 4 % koko suomen sähköntuotannosta. Lisäsähkön tuotantopotentiaali on siten n. 200 miljoonaa euroa vuodessa.



Suomalaisen sellu- ja paperiteollisuuden kilpailukyvyn ylläpitäminen edellyttää prosessien jatkuvaa kehittämistä. Eräs keino on parantaa tehtaan tuotantotehokkuutta. Tuotantotehokkuuden avaintekijöitä ovat prosessien omakäyttötehon alentaminen ja energiatehokkuuden lisääminen. Modernit havutehtaat ovat jo sähköenergian suhteen yliomavaraisia, mutta eukalyptussellun korkeasta saannosta johtuen, eukalyptustehtaiden energia-omavaraisuusaste on huomattavasti pienempi. Raaka-ainepohjan siirtyessä enenevässä määrin korkean saannon omaaviin prosesseihin, on tehtaan ja soodakattilan sähköenergiatehokkuuteen nostamiseen panostettava. Myös vanhojen tehtaiden modernisointien yhteydessä on oltava mahdollisuudet sähkötuotannon energiatehokkuuden lisäämiseksi.

Tässä tutkimuksessa kehitettyihin ratkaisuihin perustuvat ensimmäiset soodakattilalaitokset voidaan saada käyttöön 2011–2015 mennessä ja puolet potentiaalista arvioidaan toteutuvan vuoteen 2020 mennessä. Molemmat kotimaiset kattilatoimittajat Andritz Oy ja Metso Power Oy ovat osallistuneet hankkeeseen, joten projektin tuloksia voidaan hyödyntää soveltuvin osin kaikissa tulevilla kattilatoimitusprojekteilla. Tutkimukseen elintärkeää materiaaalitekniistä tietotaitoa ja lisäpanosta ovat antaneet Sandvik Materials Technology ja Sumitomo Metal Industries Ltd. Korkea paine ja lämpötila voimistaa korroosiota jota voidaan torjua valitsemalla sopivasta metallista tehty lämmönsiirtoputki. Johtavien putkitoimittajien mukanaolo varmistaa tarvittavien materiaalien saatavuutta ja edullisuutta.

2 HANKEYHTEENVETO

SKYREC-hanke ”Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle 1.1.2008 – 30.6.2011” koostui useasta osakokonaisuudesta. Hankkeen jaolla osakokonaisuuksiin (työpaketteihin) tavoiteltiin parempaa hallittavuutta. Kyseessä oli TEKES-projekti, jolle saatiin 50 % rahoitustukea. Ilman tätä tukea ei hanke olisi lähtenyt liikkeelle.

2.1 Projektista

Projektin kesto oli 3,5 vuotta (1.1.2008- 30.6.2011). Kesto on tämän tyyppiselle projektille melko pitkä, mutta koska projektissa oli runsaasti mittaustoimintaa toimivilla soodakattilalaitoksilla, niin ko. aika oli enemmän kuin tarpeen. Projektille jouduttiin anomaan vuosi lisääaikaa. Suurimmat poikkeamat projektin aikatauluun aiheutti suunnitellut kenttämittaukset käyvissä soodakattiloissa. Käytännön mittauksia ei päästy aloittamaan aikataulussa, sillä maailmanlaajuinen taantuma aiheutti lukuisia ja melko pitkiä seisokkeja vuoden 2009 aikana. Vasta syksyllä 2009 taloustilanteen ja sellun kysynnän parantuessa tehtaot palasivat normaaliin käyntiin. Projektin tärkeimmät korroosiomittaukset saatiinkin loppuun vasta aivan projektin viime metreillä.

Projektin budjetti oli 700 000 € (TEKES 350 000 €). Sumitomon liittyttyä projektiin syksyllä 2008 loppusumma kasvoi 105 000 eurolla, jolloin kokonaisuudessaan rahaa oli käytettävissä 805 000 €. Rahoituksen saaja ja projektin hallinnoija oli Suomen Soodakattilayhdistys ry. Kaikki projektin työt teetettiin eri tutkimuslaitoksilla.

2.2 Taustaa

2.2.1 Lähtökohtia

Päästökauppa, sähkön ja raakaöljyn hinnan kehitys sekä EU:n bioenergiatavoite ovat olleet projektin ajavana voimana. Suomi on sitoutunut nostamaan uusiutuvan energian osuuden 38 % kokonaisenergiasta vuoteen 2020 mennessä. Merkittävä osa Suomen bioenergiasta syntyy sellutehtailla. Lisäksi sähkön hinta on noussut merkittävästi 2000-luvulla eikä nousun arvella vielä pysähtyneen.

Sähkön tuotantomäärän nosto tarkoittaa vaatimusta rakennusasteen nostamiseksi. Erityisesti soodakattilan tuorehöyryn lämpötilaa ja painetta on nostettava. Tällöin kattilan eri materiaalilämpötilat nousevat. Tämä johtaa korroosioriskin lisääntymiseen. Käytännössä soodakattilan rakennusasteen (hyötysuhteen) nostamista rajoittavat lentotuhkan aiheuttama korroosio (K, Cl) ja tulipesän seinäputkien korroosio (S, alkalit).

2.2.2 Tiedetyt asiat

Ennen projektia tiedettiin, että riskittömät vaihtoehdot soodakattilan hyötysuhteen nostamiseksi ovat kuiva-aineen nostaminen yli 80 %, primääri- ja sekundääri-ilmojen lämpötilan nostaminen tasolle 190 °C, syöttöveden esilämmitys 160 °C, sekä höyrynarvojen korottaminen tasolle 490 °C ja 90 bar. Lisäksi turbiinin väliotosta saatavan höyryn käyttö nuohoukseen lisää sähköntuotantoa. Tiedettiin myös että höyrynarvojen edelleen korottaminen ja välitulistuksen käyttöönotto lisäävät sähköntuotantoa n. 10 MW, mutta nämä vaihtoehdot sisältävät enemmän riskejä kuin edellä mainitut toimenpiteet. Erillisellä tulistuskattilalla saadaan vielä edellä mainittujen keinojen lisäksi n. 20 MW lisää sähkötehoa.

Aiemmissa hankkeissa on selvitetty tulistinmateriaalien korroosiota korotetuissa lämpötiloissa alhaisilla kloridipitoisuuksilla hapettavissa olosuhteissa, mutta korroosion voimakkuutta pelkistävässä olosuhteissa tutkimuksia ei oltu tehty. Tiedettiin, että carryover-partikkelien mukanaan tuoma palamaton hiili aiheuttaa pelkistävät olosuhteet kerrostumaan, joka lisää korroosionopeutta huomattavasti verrattuna hapettaviin olosuhteisiin. Materiaalitekniikasta tiedettiin, että kromi lisää hapettumisen ja sulfidoitumisen kestoa. Samoin nikkeli lisää kloridikorroosion kestoa.

Tulipesämateriaaleista tiedettiin aikaisempien tutkimusten ja kokemusten perusteella, että yleisesti käytössä olevan 3R12 (AISI 304L) soveltumattomuus korkeimpiin lämpötiloihin. Rakennemateriaaleista tiedettiin, että piipohjaiset keraamit eivät kestä hapetus-pelkistys-olosuhteita soodakattilan alaosassa, alumiinipohjaiset keraamit reagoivat natriumin kanssa ja magnesiumipohjaiset keraamit eivät kestä vesihöyryn vaikutusta.

2.2.3 Asiat, joita haluttiin selvittää

Haluttiin selvittää sekä vertailla erilaisia tulevaisuuden soodakattilakonsepteja, erityisesti mahdollisuudet toteuttaa soodakattila läpivirtauskattilana, jota ei tähän mennessä ole tarkasteltu.

Projektissa haluttiin tarkastella vaihtoehtoisten polttoaineiden käyttöä kompensoimaan mahdollisesta mustalipeän sisältämän ligniinin ulosottamisesta aiheutuva sellutehtaan energiataseen heikentyminen. Lisäksi haluttiin tarkastella mahdollisuuksia korvata sellutehtailla käytettyjä fossiilisia polttoaineita (öljy ja maakaasu) soodakattilan tulipesän alaosan tuotekaasulla.

Tulistinmateriaalien osalta haluttiin selvittää pelkistävien olosuhteiden vaikutus korroosioon ja materiaalivalintaan, sekä kenttäkokein saada suoraan kokemustietoa valikoitujen materiaalien soveltuvuudesta ja korroosionopeudesta korkeissa lämpötiloissa. Samoin toivottiin tulipesämateriaalikenttäkokeiden antavan lisätietoa eri materiaalien korroosiokestävyydestä korkeapaineisissa soodakattiloissa.

Nousevat paineet ja lämpötilat lisäävät syöttö- ja kattilaveden laatuvaatimuksia. Soodakattiloissa on käytössä uusia orgaanisia kemikaaleja, joiden soveltuvuudesta korkeissa käyttöpaineissa ei ole kokemuksia. Kemikaalien pelkistys- ja hapenpoistokykyä ei ole selvitetty kattavasti korkeissa lämpötiloissa ja paineissa.

2.2.4 Tavoitteet

Tutkimukselle asetettiin seuraavat tavoitteet:

- Projektissa etsitään materiaali- ja rakenneteknisiä ratkaisuja soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostamiseksi nykyisestä tasostaan.
- Pääpaino on kenttäkokeiden kautta saatavien käytännön tulosten hyödyntämisessä soodakattiloiden sähköenergiatehokkuuden nostamiseksi ja soodakattiloista saatavan sähköntuotannon maksimoimiseksi.
- Hankkia lisätietoa käytössä olevien vesikemikaalien ominaisuuksista ja käyttäytymisestä korotetuissa lämpötiloissa ja -paineissa, sekä selvittää läpivirtaustekniikan soveltamista soodakattilaympäristöön

2.2.5 Johtoryhmä

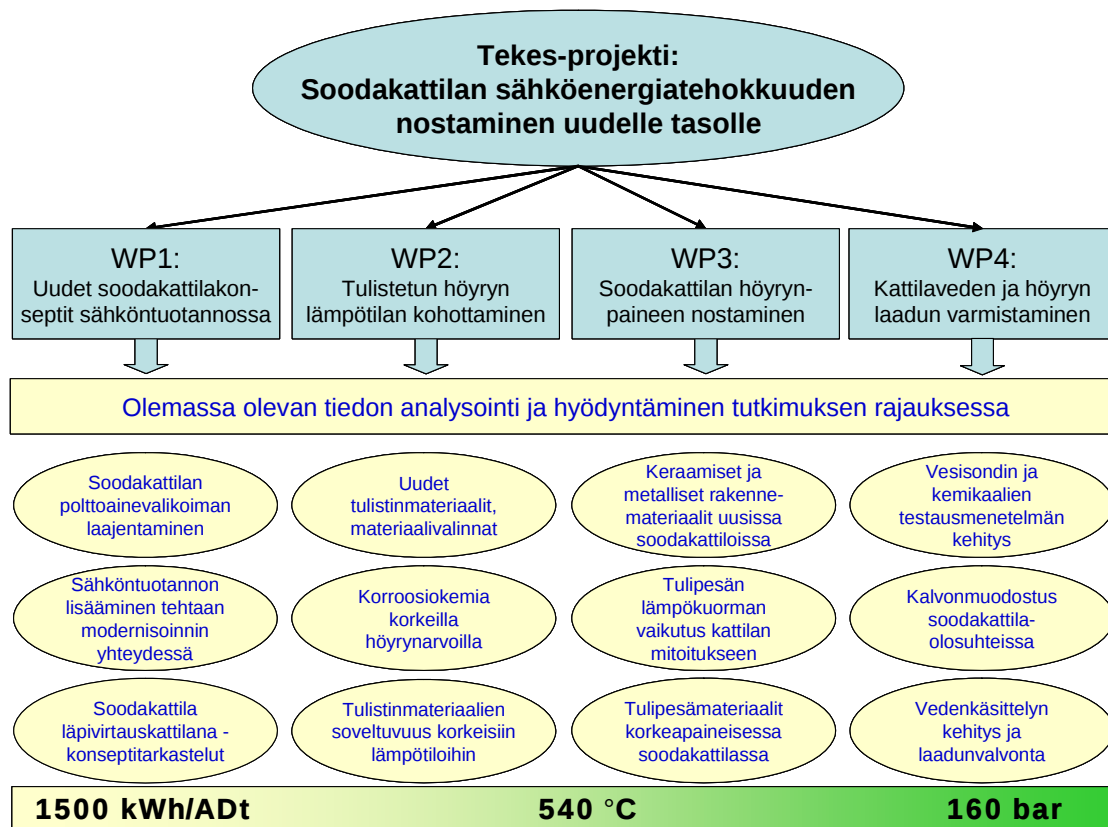
SKYREC-tutkimushankkeen ohjauksesta on vastannut johtoryhmä puheenjohtajanaan **Matti Tikka** UPM-Kymmene Oyj, Kuusankoski, sekä jäsenenä **Kaj Nordbäck**

Suomen Soodakattilayhdistys ry:n puheenjohtaja, **Lasse Koivisto** Andritz Oy, Varkaus, **Martti Korkiakoski** TEKES, **Timo Peltola** Sandvik Materials Technology, Helsinki, **Mika Paju** Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, **Kalle Salmi** Metso Power Oy, Tampere, **Keijo Salmenoja** Andritz Oy, Helsinki, **Timo-Pekka Veijonen** Stora Enso Oyj, Imatra, sekä **Hidenori Ogawa** Sumitomo Metal Industries Ltd. Lisäksi johtoryhmän työskentelyyn osallistuivat **Reijo Hukkanen** Stora Enso Oyj, Oulun tehdas (kestoisuustyöryhmän pj), **Olli Talaslahti** Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas (lipeätyöryhmän pj). Projektin koordinaattorina toimi **Esa Vakkilainen** Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, sekä sihteerinä **Markus Nieminen** Pöyry Finland Oy, Vantaa.

SKYREC-projektin työpaketit

Hanke koostui seuraavista työpaketeista (WP):

- | | |
|-----|---|
| WP1 | Uudet soodakattilakonseptit sähköntuotannossa |
| WP2 | Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen |
| WP3 | Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen |
| WP4 | Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen |



Kuva 2-1. Hankekokonaisuus ja sen osittaminen

Työpaketit koostuivat seuraavista osahankkeista:

WP1: Uudet soodakattilakonseptit sähköntuotannossa

- Once-through and reheater recovery boiler – concept studies (LUT)
- Co-firing black liquor and biomass (ÅA)
- Sellutehtaan optimaaliset painetasot (DI-työ, LUT)
- Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler - Preliminary studies (ÅA)
- Dew Point Measurements in Rauma and Heinola (ÅA)

WP2: Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen

- Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions (ÅA)
- Full scale material exposure in Joutseno (VTT)

WP3: Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen

- Muutosilmiöt soodakattilakeossa (DI-työ, LUT)
- Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa (OY)
- Field tests of furnace materials (Boildec/VTT)

WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

- Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä (VTT)
- Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin (VTT)
- TOC kenttämittaukset (Teollisuuden Vesi Oy)
- TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen (Teollisuuden Vesi Oy)
- Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineksen vähentäminen (Pro Gradu, OY)
- Aktiivihiihisiuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa (Cewic/JP-analysis)
- Vesikemian ohjearvot (Teollisuuden Vesi Oy)

2.2.6 SKYREC-projekti kokemukset

SKYREC on ollut suuri ponnistus Soodakattilayhdistykselle sekä tutkimusvolyymin että rahoituksen kautta. SKYREC on poikennut yhdistyksen normaalirutiineista ja projektibudjetti on ollut moninkertainen yhdistyksen vuosibudjettiin verrattuna.



Projektihallinta toimi kohtuullisen hyvin Soodakattilayhdistyksen organisaatiossa. Ison projektin hallinta oli ”kohdallaan” eli osattiin tehdä oikeita asioita. Työryhmien toiminta vs. projektin johtoryhmän toiminta vaatii vielä hieman hiomista, erityisesti tiedotuksen ja koordinaation osalta.

Projektin ohjauksen/seurannan organisointia on parannettava, mutta tehty työ antaa hyvät eväät mahdollisesti jatkossa toteutettaville vastaaville hankkeille.

2.2.7 Saavutukset

Projektissa tuotettiin paljon hyvää tutkimustietoa. Monia asioita selvitettiin, joista aiemmin ei ollut tietoa. Suositukset saatiin linjattua projektin aikana ja niiden tekeminen voidaan aloittaa heti projektin jälkeen.

Kansainvälinen kiinnostus Soodakattilayhdistyksen toimintaa kohtaan kasvoi, sillä tämän tyyppistä tutkimustoimintaa ei ole muilla vastaavilla yhdistyksillä. Tällaiset projektit tarjoavat periaatteessa rajattomat yhteistyömahdollisuudet.

Erityisesti pitää mainita vesipuolen syöttöveden laatuun vaikuttavien tekijöiden uudelleenarviointi. Suomessa on syöttöveden laatuun kiinnitetty huomiota viimeksi laajemmin 1980-luvulla. Kattiloiden toiminnan ja erityisesti syöttövesikemikaalien muuttuessa alkoivat veden laadusta johtuvat vauriot kasvaa. Nyt SKYREC-projektin tuoman uudistetun ja jäsennellyn tiedon ansiosta odotetaan useamman miljoonan vuosisäästöä vaurioiden vähentyessä.

Kaikesta huolimatta asioita jäi vielä selvittämättä. Projektissa avauduttiin rohkeasti kokonaan uusiin konsepteihin, joissa olisi selvää potentiaalia jatkosäästöihin. Näiden jatkotyöstäminen vaatii lisää tutkimustoimintaa ja osallistuneiden yritysten omaa kehitystyötä. Samoin materiaaliasioita pitää selvittää lisää. Hyvin käyntiin lähtenyttä toimintaa kannattaa ylläpitää ja saadut opit on hyödynnettävä.

Tällaiset projektit lisäävät merkittävästi soodakattiloiden käyttäjien tietoa ja osaamista. Kaikkia hyödyttävä tutkimus olisi tehtävä yhteisen foorumin alla. Kiitokset projektin toteutumisesta on annettava myös Tekesille. Tällaisten projektien toteutuminen ilman yhteiskunnan taloudellista tukea olisi mahdotonta.

3 JULKAISTUT RAPORTIT

SKYREC-hankkeessa ”Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle 1.1.2008 – 30.6.2011” on julkaistu lukuisa joukko tutkimusraportteja ja projektia on esitelty eri foorumeilla.

3.1 Tutkimusraportit

Seuraavassa on listattu julkaistut tutkimusraportit julkaisuyhteisön mukaisessa järjestyksessä.

VTT:n raportteja

- [Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä.](#)
Jouko Hildén, Pekka Pohjanne. Raportti 27.4.2009.
- [Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin](#)
Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne, Stella Rovio.
Raportti 29.6.2010.
- [Full scale material exposure in Joutseno](#)
Matti Mäkipää, Janne Kärki, Markku Orjala. Raportti 21.4.2011

Teollisuuden Vesi Oy:n raportteja

- [TOC mittaukset Kotka Stora Enso Laminating Papers 2009.](#)
Jani Vuorinen. Raportti 26.5.2009
- [TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen](#)
Jani Vuorinen, Maija Vidqvist. Raportti 20.1.2010
- Vesikemian ohjeavot
Maija Vidqvist, Jani Vuorinen 2011

Boildec Oy:n raportteja

- [Tulipesäsondikoe raportti nro 1](#)
Timo Karjunen. Raportti 27.4.2010.
- [Furnace material test report nro 2](#)
Timo Karjunen. Report 6.7.2010.



- [Furnace material test report nro 3](#)
Timo Karjunen. Report 17.9.2010.
- [Furnace material test report nro 4](#)
Jussi Vänskä. Report 7.6.2011
- Furnace material test report nro 5
Timo Karjunen

Åbo Akademin raportteja

- [Co-firing black liquor and biomass](#)
Nikolai DeMartini, Esperanza Monedero, Patrik Yrjas, Mikko Hupa. 24.8.2009.
- [Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions – Part 1](#)
Patrik Yrjas, Dorota Bankiewicz. June 2010.
- [Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler - Preliminary studies](#)
Mikko Hupa, Nikolai DeMartini, Anders Brink, and Markus Engblom. 15.12.2010.
- [Co-firing black liquor and biomass, Phase 2 - report](#)
Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo, Mikko Hupa, Report 19.4.2011.
- Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions – Part 2
Patrik Yrjas, Dorota Bankiewicz
- Dew Point Measurements in Rauma and Heinola
Nikolai DeMartini, Emil Vainio, Tor Lauren, Mikko Hupa

LUT:n raportteja

- [Muutosilmiöt soodakattilakeossa](#)
Tanja Pentinsaari. Raportti 16A0913-E0107, 5.11.2009.
- [Once-through and reheater recovery boiler – concept studies](#)
Vakkilainen Esa, Kaikko Juha, Hamaguchi Marcelo. Report 15.2.2010.
- [Sellutehtaan höyrytasojen optimaaliset paineet - raportti](#)
Aapo Hiltunen, Esa Vakkilainen, Raportti 26.07.2011.



Oulun yliopiston raportteja

- [Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen \(TOC\) vähentäminen](#)
Tero Luukkonen. Raportti 18.4.2010.
- [Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa](#)
Riku Mattila. Raportti 2.5.2011.
- Aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen
lisäveden TOC-tason alentamisessa
Tero Luukkonen 2011.

3.2 Loppuseminaari

Loppuseminaariin 20.10.2011 Hotelli Presidentissä Helsingissä osallistui noin 50 henkeä. Suurin osa osallistujista oli sellutehtaiden käyttöhenkilökuntaa ja laitevalmistajien edustajia. Loppuseminaarissa pidettiin seuraavat esitelmät:

- Project summary
Esa Vakkilainen, Lappeenranta University of Technology
- Co-firing Black Liquor and Biomass - Laboratory Tests II
Nikolai DeMartini, Åbo Akademi
- Dew Point Measurements in Rauma and Heinola
Nikolai DeMartini, Åbo Akademi
- Improving heat recovery in biomass-fired boilers - project presentation
Doug Singbeil, FPInnovations
- Material exposures in Joutseno Recovery Boiler
Matti Mäkipää/Markku Orjala, VTT
- Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions
Dorota Bankiewicz, Åbo Akademi
- Field tests of furnace materials
Timo Karjunen, Boildec Oy / Pekka Pohjanne, VTT
- Ceramics in furnace
Riku Mattila, Oulu University
- TOC removal methods and water quality recommendation



Maija Vidqvist, Teollisuuden Vesi Oy

- Activated carbon and UV-treatment in TOC removal- field tests

Tero Luukkonen, JP-Analysis



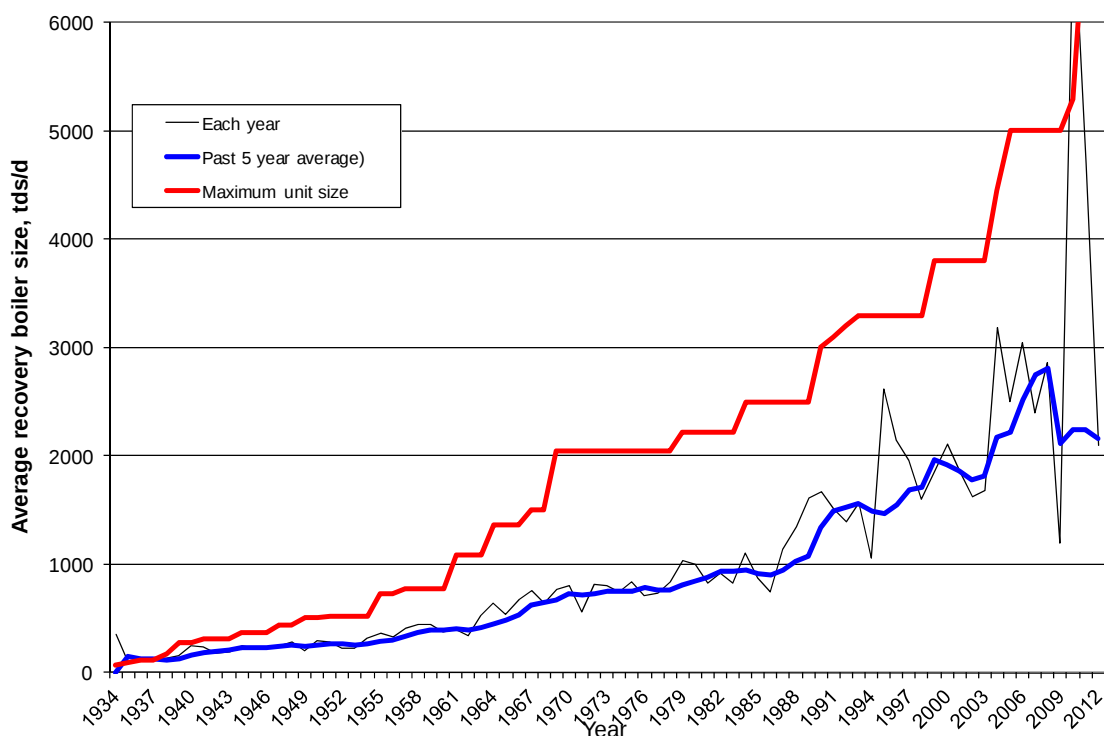
3.3 Kansainvälinen raportointi

Kansainvälisesti SKYREC-hanketta on raportoitu seuraavissa yhteyksissä:

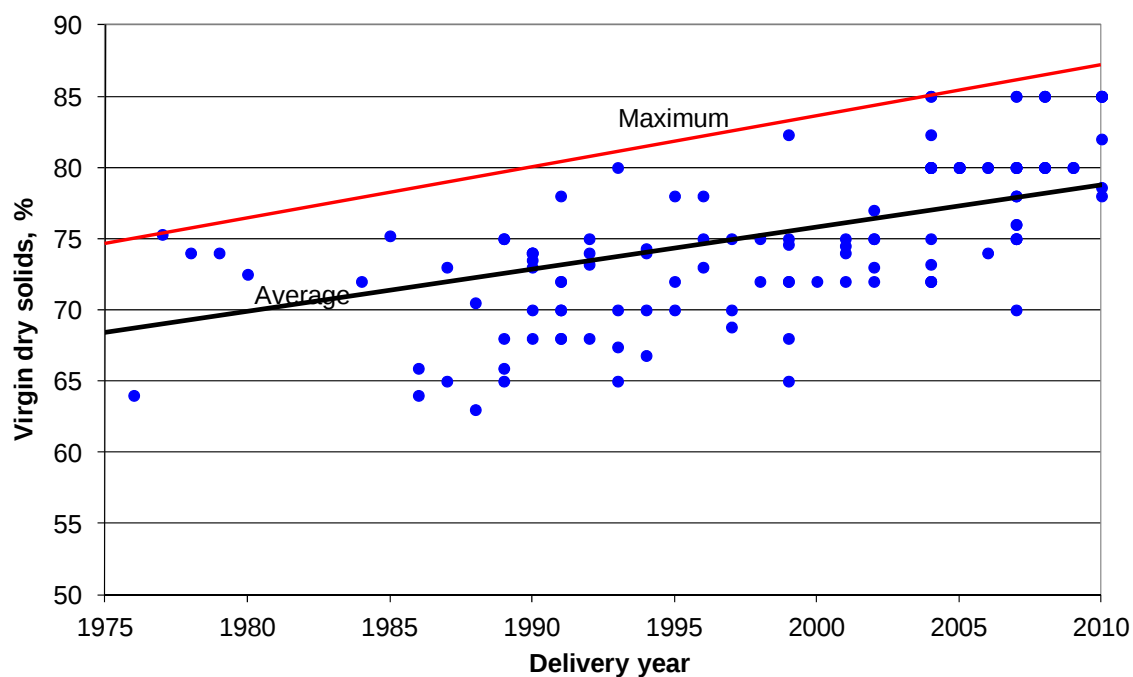
- Finska Södhälsföreningens verksamhet 2009, Markus Nieminen, Soodakattilayhdistys, Södhälskonferensen 2009, Tukholma, Lokakuu 2009.
- SKYREC-project review, Esa Vakkilainen, Keijo Salmenoja, Improved Heat Recovery in Biomass-Fired Boilers - Kick-off Meeting, Oak Ridge, December 2009
- Finnish Recovery Boiler Committee 2009 review, Markus Nieminen, Soodakattilayhdistys, Inspecta Skog 2010, Sundsvall, Maaliskuu 2010.
- [Co-firing black liquor and biomass in a laboratory single droplet reactor - effects on emissions and combustion characteristics](#), Nikolai DeMartini, Esperanza Monedero, Patrik Yrjas, Mikko Hupa, International Chemical Recovery Conference 2010, Williamsburg, Virginia, March 2010
- [Co-firing black liquor and biomass in a laboratory single droplet reactor - effects on emissions and combustion characteristics](#), Nikolai DeMartini, Esperanza Monedero, Patrik Yrjas, Mikko Hupa, Tappi Journal, September 2010
- Finska Södhälsföreningens verksamhet 2010, Markus Nieminen, Soodakattilayhdistys, Södhälskonferensen 2010, Tukholma, Lokakuu 2010.
- SKYREC-project review, Esa Vakkilainen, Keijo Salmenoja, Improved Heat Recovery in Biomass-Fired Boilers - Annual review meeting, Tampa, January 2011
- Finnish Recovery Boiler Committee 2010 review, Markus Nieminen, Soodakattilayhdistys, Inspecta Skog 2011, Sundsvall, Maaliskuu 2011.
- Reduction of total organic carbon in recovery boiler make-up water with active carbon filtration, Tero Luukkonen, Reijo Hukkanen, Jaakko Pellinen, Jaakko Rämö, Ulla Lassi, Powerplant Chemistry, 2012

4 HANKKEEN TAUSTA

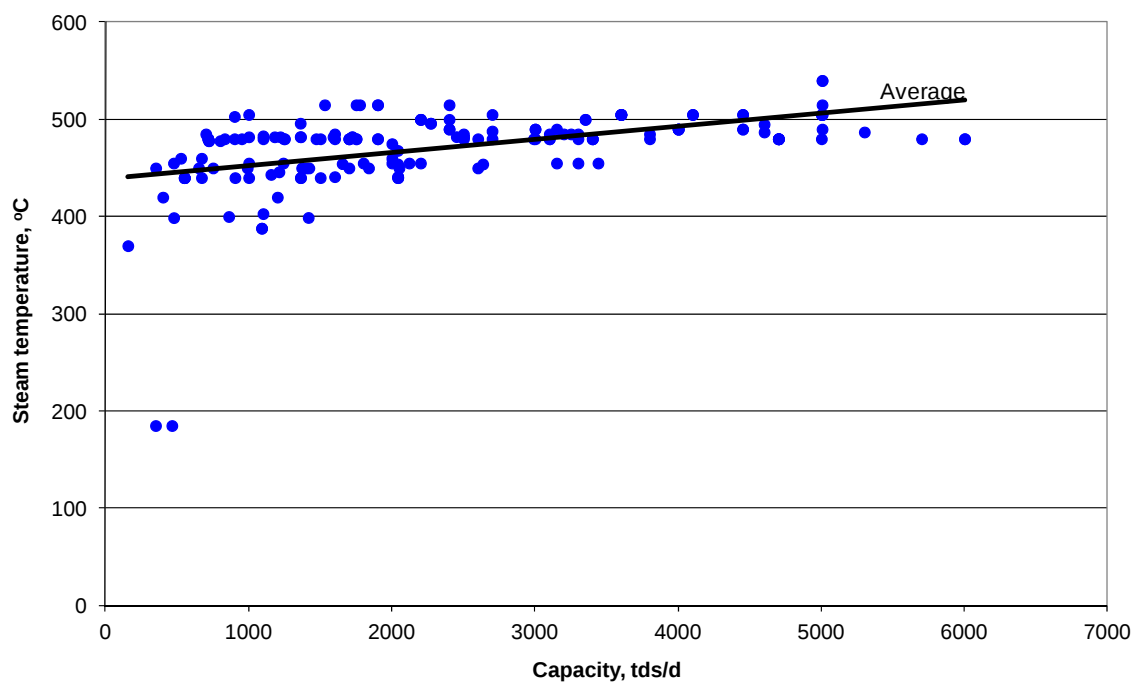
Soodakattilan koko on kasvanut viime vuosina melko nopeasti. Soodakattilan koko kasvaa samalla, kun uuden sellutehtaan koko kasvaa, kuva 4-1. Mustalipeän kuiva-aine nousee sähkösaannon lisäämiseksi ja ajettavuuden parantamiseksi, kuva 4-2. Isoissa ja uusissa yksiköissä käytetään korkeaa tuorehöyryn lämpötilaa, kuva 4-3. Korkeampi lämpötila vaatii korkeampaa painetta. Nämä haasteet vaativat uutta tutkimusta asian tiimoilta. Toisaalta, suomalaisella tekniikalla on markkinajohto, kuva 4-4, joten mahdollisuudet tekniikan edelleen kehittämiseen ovat hyvät.



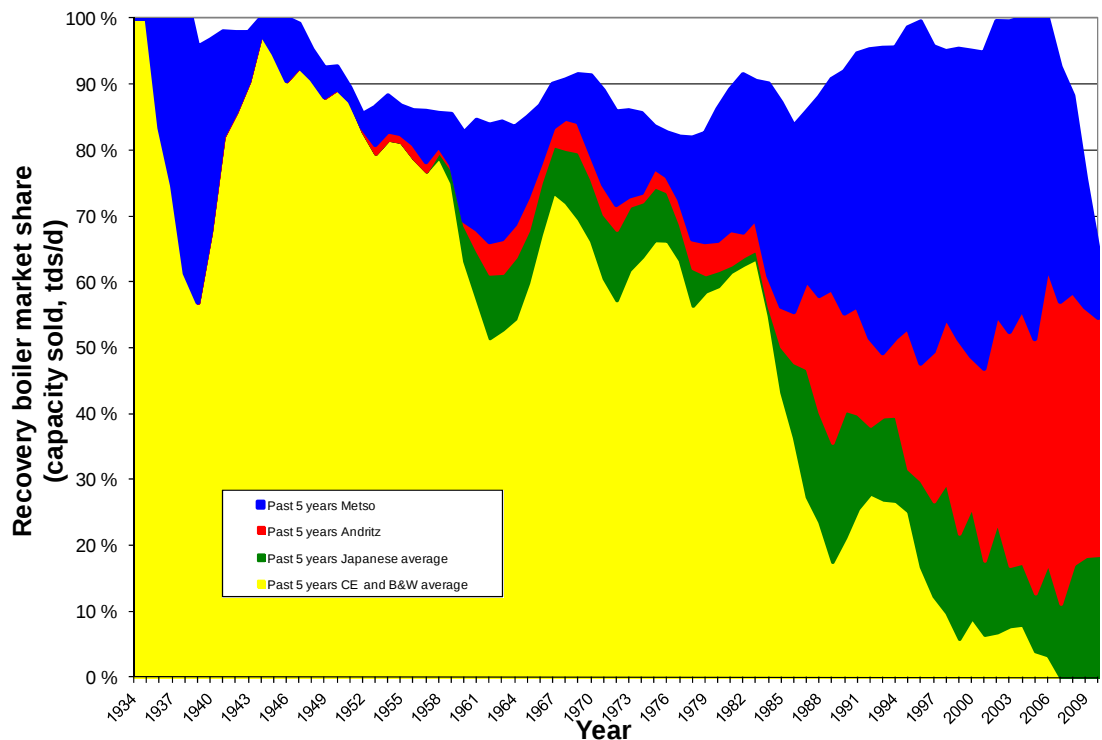
Kuva 4-1. Soodakattilan koko kasvaa keskimäärin 4 % vuodessa



Kuva 4-2. Soodakattilan kuiva-aine nousee 0,3 % vuodessa



Kuva 4-3. Isoissa yksiköissä on korkeampi höyryn lämpötila



Kuva 4-4. Andritz ja Metso hallitsevat isoa osaa soodakattilamarkkinoista

4.1

Tavoitteet

Projektin keskeinen tavoite oli kehittää materiaali- ja rakenneteknisiä ratkaisuja soodakattilan rakennusasteen nostamiseksi nykyisestä tasostaan. Soodakattilayhdistyksen edeltävässä hankkeessa (SOTU 2) luotiin hyvät menetelmät laboratorio- ja kenttämittausten tekemiseksi, joita sovellettiin tarkoituksenmukaisin osin tässä hankkeessa. Projektin tavoitteena ei ollut ratkaista yksittäisten yritysten tuotekehitysasioita, vaan hankkia yleisesti sovellettavaa perustietämystä eri yritysten hyödynnettäväksi.

Pääpaino tässä hankkeessa oli kenttäkokeiden kautta saatavien käytännön tulosten hyödyntämisessä soodakattiloiden rakennusasteen nostamiseksi ja sähköntuotannon maksimoimiseksi. Kattilalaitoksissa käytettävien paineiden ja lämpötilojen noustessa joudutaan käyttävää vesikemiaa kehittämään korroosion hallitsemiseksi, koska lauhteenpalautus ei ole selluteollisuudessa vastaavalla tasolla kuin voimalaitoksissa. Tavoitteena oli hankkia lisätietoa käytössä olevien vesikemikaalien ominaisuuksista ja käyttäytymisestä korotetuissa lämpötiloissa ja -paineissa, sekä selvittää läpivirtaustekniikan soveltamista soodakattilaympäristöön.



Soodakattilaan rakennusasteen nostamiseen tähtäävää tutkimusta on Suomessa tehty aikaisemmin Tekesin avustuksella mm. TULIKOR-, SOMA- ja SOTU 2-hankkeissa. Näiden tutkimusten pääpaino on ollut materiaalitutkimuksen puolella ja tavoitteena on ollut saada tietoa, jota voidaan soveltaa myös perinteisille, tämän päivän soodakattiloille. Lisäksi laitevalmistajilla on ollut omia hankkeitaan soodakattilan rakennusasteen nostamiseksi. Tässä projektissa keskityttiin sellaisiin, rakennusasteen nostamisen kannalta oleellisiin seikkoihin, joita ei aiemmin ole tutkittu.

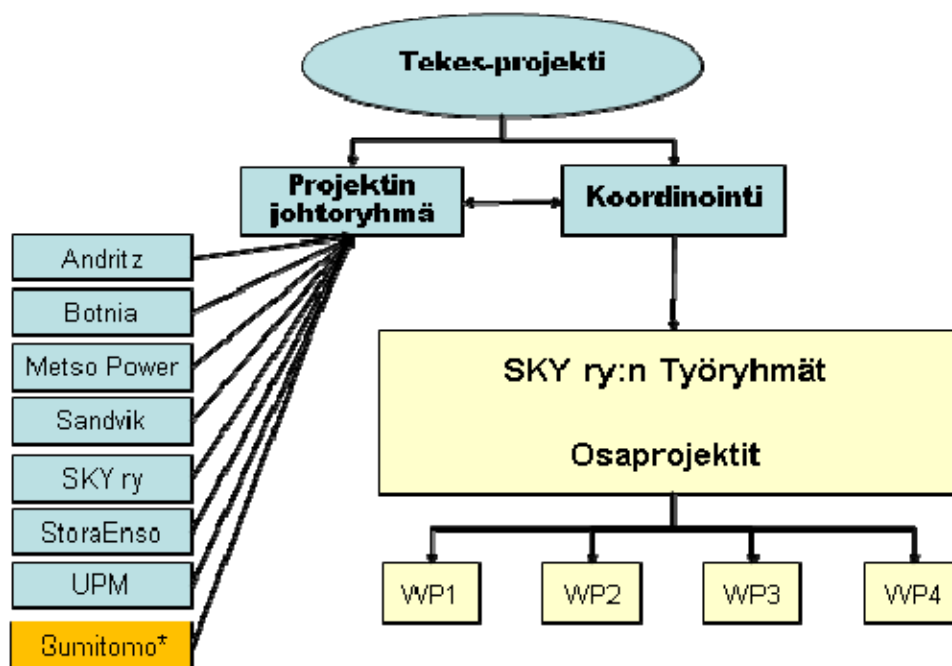
4.2 Keinot

Keskusteluissa ja projektin kehittelyvaiheessa keinoiksi saavuttaa tavoite täsmentyivät:

- Kirjallisuustutkimukset ja tavoitteiden täsmennykset
- Laboratoriokokeet
- Kenttäkokeet
- Käyttökoneiden kehittäminen
- Suositusten laatiminen ja tiedon jakaminen

4.3 Organisaatio

Projektin vastuullinen johtaja oli Suomen Soodakattilayhdistys ry:n puheenjohtaja ja projektille perustettiin johtoryhmä, joka vastasi projektin taloudellisesta johtamisesta ja tieteellisestä suuntaamisesta. Kukin rahoittajataho sai täysivaltaisen edustajan johtoryhmään. Soodakattilayhdistyksen työryhmät, mm. kestoisuustyöryhmä (KTR) ja lipeätyöryhmä (LTR), osallistuivat projektin aktiiviseen ohjaukseen omalla toiminnallaan ja osaprojektien valvonnan kautta. Projektin organisointi on esitetty kuvassa 4-5.



*Sumitomo liittyi projektin jälkikäteisen syksyllä 2008

Kuva 4-5. Projektin ohjaus ja koordinointi.

4.4

Budjetti

Projektin alkuperäinen budjetti oli 700 000 € (TEKES 350 000 €). Sumitomon liittyttyä projektiin syksyllä 2008 loppusumma kasvoi 105 000 eurolla, yhteensä 805 000 €, taulukko 4-1.

Taulukko 4-1 SKYREC-budjetti

Rahoittaja	Osuus	2008	2009	2010	Yhteensä
Andritz Oy	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
Metsä-Botnia Oy	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
Metso Power Oy	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
Stora-Enso Oy	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
Sandvik	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
UPM-Kymmene Oy	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
SKY ry	7 %	25 000 €	20 000 €	5 000 €	50 000 €
Tekes	50 %	175 000 €	140 000 €	35 000 €	350 000 €
Yhteensä	100 %	350 000 €	280 000 €	70 000 €	700 000 €
Sumitomo		35 000 €	35 000 €	35 000 €	105 000 €
Yhteensä		385 000 €	315 000 €	105 000 €	805 000 €

5 HANKEKOKONAISUUS

Hanke jaettiin projektihallinnan helpottamiseksi osakokonaisuuksiin, työpaketeiksi (Work Package, WP), joilla on erilliset budjetit ja aikataulut.

Hanke koostui seuraavista työpaketeista (WP):

WP1	Uudet soodakattilakonseptit sähköntuotannossa
WP2	Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen
WP3	Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen
WP4	Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

5.1 UUDET SOODAKATTILAKONSEPTIT SÄHKÖTUOTANNOSSA (WP1)

Työpaketissa WP1 selvitettiin uusia ja aikaisemmin tarkastelemattomia konsepteja soodakattilalaitoksen sähköntuotannon nostamiseksi sekä kartoitettiin kannattavimmat keinot olemassa olevan soodakattilan rakennusasteen nostamiseksi tehtaan modernisoinnin yhteydessä sekä pyrittiin löytämään soodakattilan savukaasun matalin taloudellinen loppulämpötila.

Lisäksi osakokonaisuudessa tehtiin esiselvitys erilaisista tulevaisuuden soodakattilavaihtoehtoista mm. läpivirtauskattila, ja selvitettiin erilaisten vaihtoehtojen polttoaineiden käyttöä kompensoimaan mahdollisesta ligniinin ulosottamisesta aiheutuva sellutehtaan energiataseen heikentyminen sekä tarkasteltiin mahdollisuuksia korvata sellutehtailla käytettyjä fossiilisia polttoaineita (öljy ja maakaasu) soodakattilan alaosasta saatavalla tuotekaasulla.

5.1.1 Once-through and reheater recovery boiler – concept studies (Uudet soodakattilakonseptit)

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto tarkasteli useita erilaisia soodakattila konseptivaihtoehtoja. Kullekin tapaukselle laskettiin höyryn ja sähkön kehitys sekä lisäsähkön kustannukset, taulukko 5-1.

Tutkitut tapaukset olivat:

- A. Luonnonkierto 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (10 vuotta vanha kattila, kuten Joutseno)
- B. Luonnonkierto 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (uusi kattila, kuten Kymi)
- C. Luonnonkierto 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (korkeat höyryn arvot, kuten Yonago)
- D. Avustettu kierto 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (tulevaisuuden kattila)

- E. Luonnonkierto ja välitulistus 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (tulevaisuuden kattila)
- F. Läpivirtaus ja välitulistus 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (tulevaisuuden kattila)

Taulukko 5-1. Tutkittujen tapausten höyryn ja sähkön kehitykset sekä kustannukset

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+
Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Steam generation							
Steam flow RB	kg/s	215.0	226.4	233.6	232.0	224.0	218.5
Change in steam flow	%	0.0	5.3	8.6	7.9	4.1	1.6
Electricity							
Pulping usage total	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Mill total usage	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8
Electricity production	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9
Surplus electricity	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1
Efficiency to electricity	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5
Change in electicity	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9
	%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4
Cost							
Cost difference	M€	9.2	0.0	6.5	17.1	24.3	27.0
Electricity difference	MWe	-4.0	0.0	7.3	19.6	8.3	19.0
Cost for additional	k€/MWe	-2310	0	890	875	2921	1422
Price of extra power	€/MWh	-57.8	0.0	22.2	21.9	73.0	35.6

Johtopäätökset:

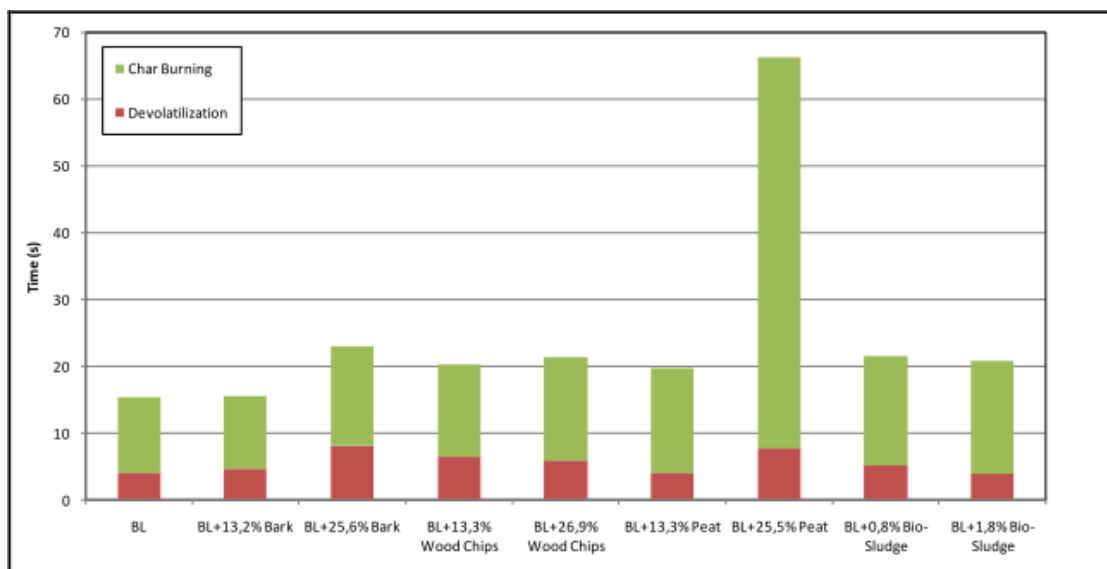
- Sähkön lisätuotanto näyttää hyvin kannattavalta aina vaihtoehtoon Tapaus C asti. Tapaus C tuottaa noin 20 % enemmän sähköä kuin suurin piirtein kymmenen vuotta sitten Tapaus A.
- Tähän asti soodakattilan kehitys on edennyt järkevää polkua eteenpäin painetta ja lämpötilaa nostamalla.
- Avustettu kiertokonsepti (Tapaus D) tuottaa noin merkittävästi (noin 40 %) lisää sähköä
- Pelkkä välitulistus soodakattila (Tapaus E) ei näytä kovinkaan kannattavalta
- Läpivirtauskonsepti (Tapaus F) tuottaa lisää sähköä noin 40%, mutta kustannukset ovat korkeammat kuin Tapaus D.
- Sellutehtaan käyttämä sähkö ei pysy vakiona. Erityisesti syöttövesipumpun vaatima sähköteho nousee kattilan paineen noustessa.

5.1.2 Co-firing black liquor and biomass (Soodakattilan polttoainevalikoiman laajentaminen)

Mustalipeä sisältää orgaanista ligniiniä 25–35 % puulajista riippuen. Ligniini on erinomaista raaka-ainetta useille erilaisille biopohjaisille tuotteille ja tänä päivänä ligniini erottamiseen mustalipeästä on myös tarjolla kaupallisia menetelmiä. Ligniinin erottaminen mustalipeästä laskee soodakattilan kuormitusta ja avaa mahdollisuudet tehtaan tuotantokapasiteetin nostamiseksi. Toisaalta, ligniinin poistaminen alentaa mustalipeän lämpöarvoa ja saattaa aiheuttaa soodakattilalle lisäpolttoainetarvetta sellutehtaan energiaomavaraisuuden säilyttämiseksi.

Åbo Akademiä tilattiin tutkimus, jossa vahvan mustalipeän joukkoon sekoitettiin eri polttoaineita (kuori, hake, turve ja bioliete) kompensoimaan mahdollisesta ligniinin erottamisesta aiheutuva sellutehtaan energiataseen heikentyminen. Eri seoksien palamista tutkittiin pisarauunissa, jossa palamisvaiheet saadaan tallennettua videolle.

Polttokokeiden perusteella voidaan sanoa, että palamiskemian puolesta ei ole estettä polttoaineiden lisäämisellä mustalipeään. Seokset, jotka sisältävät kuorta, haketta tai biolietettä palavat pisarauunissa hyvin samalla tavalla kuten puhdas mustalipeä seossuhteesta riippuen. Kuorta, haketta ja biolietettä voidaan sekoittaa mustalipeään maksimissaan 25-35 % prosenttia, tämän jälkeen palamiskäyttäytyminen muuttuu (pitenee), kuva 5-1. Turve aiheutti muutoksia pienemmällä määrällä, noin 13 % näyttäisi olevan maksimisuhde.



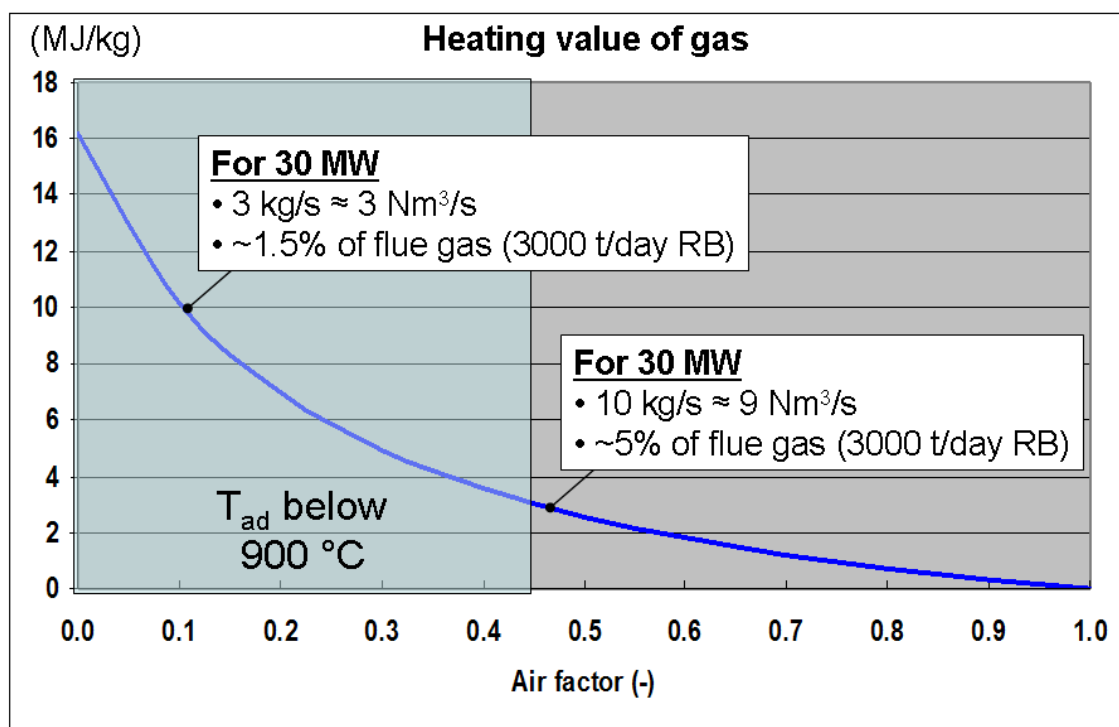
Kuva 5-1. Eri polttoaineseoksien palamisvaiheiden ajat pisarauunissa

5.1.3 Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler - Preliminary studies (Soodakattilan pyrolyysikaasun hyötykäyttö)

Soodakattilan tulipesän alaosa toimii kaasutusperiaatteella, jolloin ilmakerroin on luokkaa 0.5. Mittausten mukaan soodakattilan tulipesän alaosan tuotekaasu sisältää runsaasti häkää (CO) ja vetyä (H₂). Åbo Akademiassa tehdyssä selvityksessä tutkittiin mahdollisuuksia hyödyntää soodakattilan alaosasta saatavaa tuotekaasua meesauunin polttoaineena. Selvityksessä käytettiin Åbo Akademin soodakattilan CFD-mallia.

Esiselvityksen perusteella tehtiin seuraavat johtopäätökset:

- Tuotekaasu käyttö meesauunissa näyttää mahdolliselta
- Lämpöarvoltaan 3 MJ/kg tuotekaasu riittäisi meesauunille, joka olisi 5 % 3000 tds/d soodakattilan savukaasusta, kuva 5-2.
- Tuotekaasun ulosottoaika riippuu soodakattilan ajomallista. Lähellä tulipesän seinää on optimaalinen paikka jos kattilaa ajetaan korkealla polttoaine-ilmasuoksella.
- Tuotekaasun pölypitoisuuden arvioidaan olevan 30 – 80 g/Nm³



Kuva 5-2. Tuotekaasun lämpöarvo ilmakertoimen funktiona, tasapainolaskelma 900 °C

5.1.4 Sellutehtaan optimaaliset painetasot

Eräs keino tehtaan sähköntuotannon lisäämiseksi on höyrynpainetasojen alentaminen tehtaiden tuotantoprosesseissa. Tällöin höyry voidaan paisuttaa turbiinissa matalampaan paineeseen ja lisätä näin sähkön tuotantoa. Alhaisemmat höyrynpaineet kuitenkin lisäävät tehtaan investointikustannuksia putkistojen ja lämmönsiirtopintojen kokojen kasvaessa.

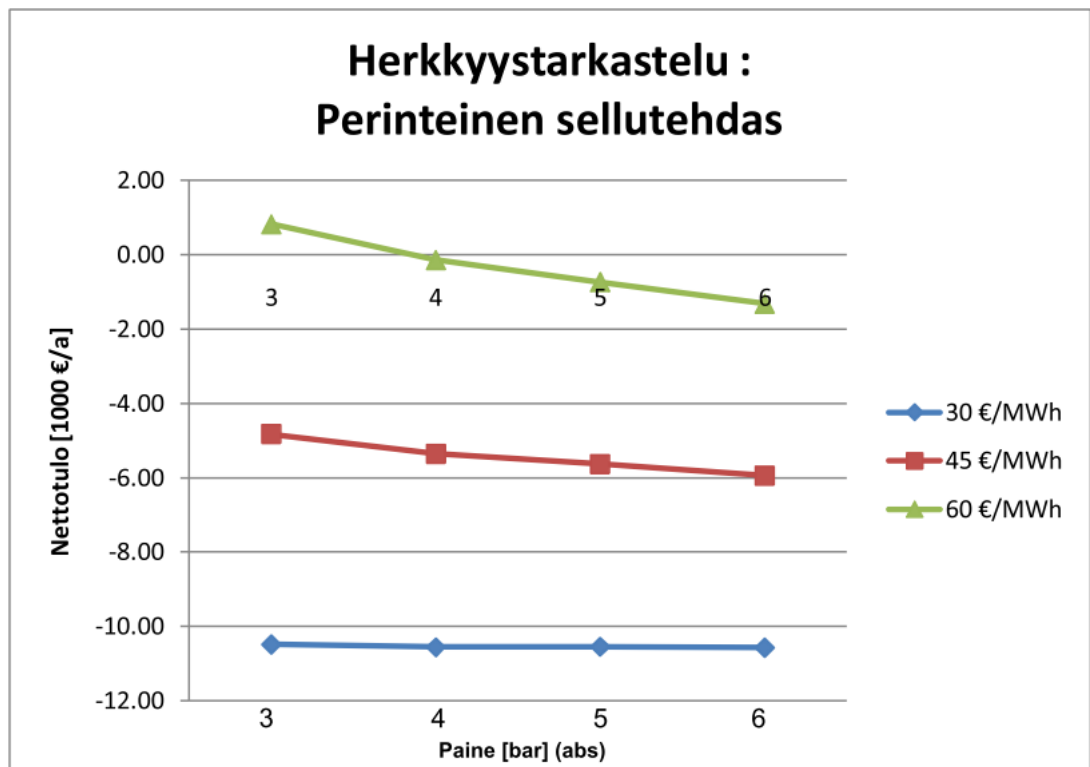
Lappeenrannan Teknillisessä Yliopistossa tehdyssä diplomityössä määriteltiin tyypillisille, Suomeen sopiville, sellutehdastyypeille optimaaliset matalapainehöyrynpaineet sekä tutkittiin höyrytasojen paineiden alentamisen vaikutusta tehtaan energiantuotantoon. Työssä tarkasteltiin välipainehöyryn ja nuohoushöyrynpaineiden alentamisen vaikutusta sellutehtaan sähköntuotantoon. Lisäksi työssä tutkittiin sähkön tuotannon lisäämismahdollisuuksia korvaamalla joissakin tuotantoprosesseissa matala- tai välipainehöyry matalampipaineisella höyryllä ja rakentamalla turbiinilta oma höyrylinja prosessille.

Laskennan tulosten perusteella sekä matala että välipainetasot kannattaa valita laitteiston mukaan alhaisimmiksi mahdollisiksi. Haihduttamo ja keitin ovat suurimmat välipainehöyryn kuluttajat. Välipainetaso voidaan valita jopa keittimen ja haihduttamon vaatimaa painetasoa alhaisemmiksi, mikäli paineen nostamiseksi kyseisille prosesseille voidaan käyttää höyryjektoria.

Laskentatulosten mukaan matalapainetason alentaminen on kannattavaa tehdä vanhoilla tehtailla vain tehdastyypeillä, joissa käytetään kuorikattilaa, mutta ei hienopaperikonetta. Mikäli kuitenkin paineen alentaminen voidaan tehdä ilman kuivauskoneen uuden puristinosan investointia, on se kannattavaa myös muilla tehdastyypeillä. Tehtaan sähköntuotannon lisääminen on kannattavaa myös rakennettaessa turbiinilta oma matalapainelinjasto alhaisemmalla paineella haihduttamolle. Lisäämällä myös kuivauskone tähän painelinjastoon saadaan aikaan vain vähäinen taloudellinen hyöty.

Laskentatulosten mukaan höyrynpaineen alentaminen ja oman höyrylinjaston rakentaminen syöttöveden esilämmittimelle ei ole kannattavaa painetason muutoksesta aiheutuvien esilämmittimen investointikustannuksien suuruudesta johtuen. Paineetason muuttaminen syöttöveden esilämmittimellä voi kuitenkin olla kannattava esilämmittimen uusimisen yhteydessä.

Työssä tehdyn, suuntaa antavan herkkyystarkastelun mukaan matalapaineen alentamisella aikaansaatu sähkön myyntitulojen kasvu perinteisellä tehdasintegraatilla, jossa on kuorikattila ja hienopaperitehdas, on voimakkaampi kun sähkön markkinahinta on korkea, kuva 5-3.



Kuva 5-3. Sähkön hinnan vaikutus perinteisen sellutehtaan sähkön myyntiin eri matalapainetasoilla.

5.1.5 Dew Point Measurements in Rauma and Heinola (Happokastepistemittaukset Raumalla ja Heinolassa)

Åbo Akademista tilatun työn tarkoituksena oli löytää soodakattilan savukaasun matalin taloudellinen loppulämpötila. Tämä on tullut tärkeäksi viime vuosina, kun sähkösuotimen jälkeen on kytketty savukaasun jäähdyttimet soodakattilan rakennusasteen nostamiseksi. Käytetyt materiaalit jäähdytysprosessin jälkeen ovat olleet hiiliterästä.

Työssä selvitetään, kuinka hyvin soodakattilan savukaasujen happokastepiste osataan määrittää, aiheutuuko todellista korroosiota hiiliteräksellä, kun olemme lähellä kyseistä pistettä. Työn kokeellisessa osuudessa tehdään happokastepistemittaukset sekä korroosiomittaukset kahdella soodakattilalla.

Tulokset projektista lähetetään myöhemmin.

5.2 TULISTETUN HÖYRYN LÄMPÖTILAN KOHOTTAMINEN (WP2)

Työpaketissa WP2 selvitettiin korroosion voimakkuutta matalissa kloridi- ja kaliumpitoisuuksissa sulfidien läsnäollessa, pelkistävissä olosuhteissa. Carryover-partikkelien mukanaan tuoma palamaton hiili aiheuttaa pelkistävät olosuhteet soodakattilan tulistimiin kertyvään kerrostumaan. Tämän on todettu lisäävän korroosionopeutta huomattavasti. Osaprojektin tuloksena saatiin pelkistävien olosuhteiden vaikutus materiaalien korroosionkestoon korotetuissa lämpötiloissa.

Lisäksi työpaketissa suoritettiin kattilamittauksia valikoiduilla tulistinmateriaaleilla, josta saatiin tietoa materiaalien korroosionopeudesta kattiloiden tulistinalueella.

5.2.1 Corrosion tests of superheater materials in reducing conditions, part 1&2 (Korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla)

Osaprojektissa keskityttiin pelkistävien olosuhteiden korroosiovaikutuksen kartoittamiseen samantyyppisillä tuhkasuolaseoksilla kuin aiemmissa hankkeissa. Koejärjestelmä ja laitteisto oli sama kuin aiemmissa hankkeissa kehitetty ja käytetty laitteisto. Koejakson pituus oli yksi viikko eli 168 h. Korroosiokokeiden näytteet tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskopiaa ja röntgenmikroanalyysia (SEM-EDXA) käyttäen ja tuloksena saatiin korroosiotuotekerroksen paksuus eri olosuhteissa, sekä alkuainekartat korroosiomekanismin selvittämistä varten. Menetelmä perustuu oksidikerrospaksuusmittaukseen, eli teräksen hapettumiseen, ja hapettuminen tulkitaan suoraan korroosioksi.

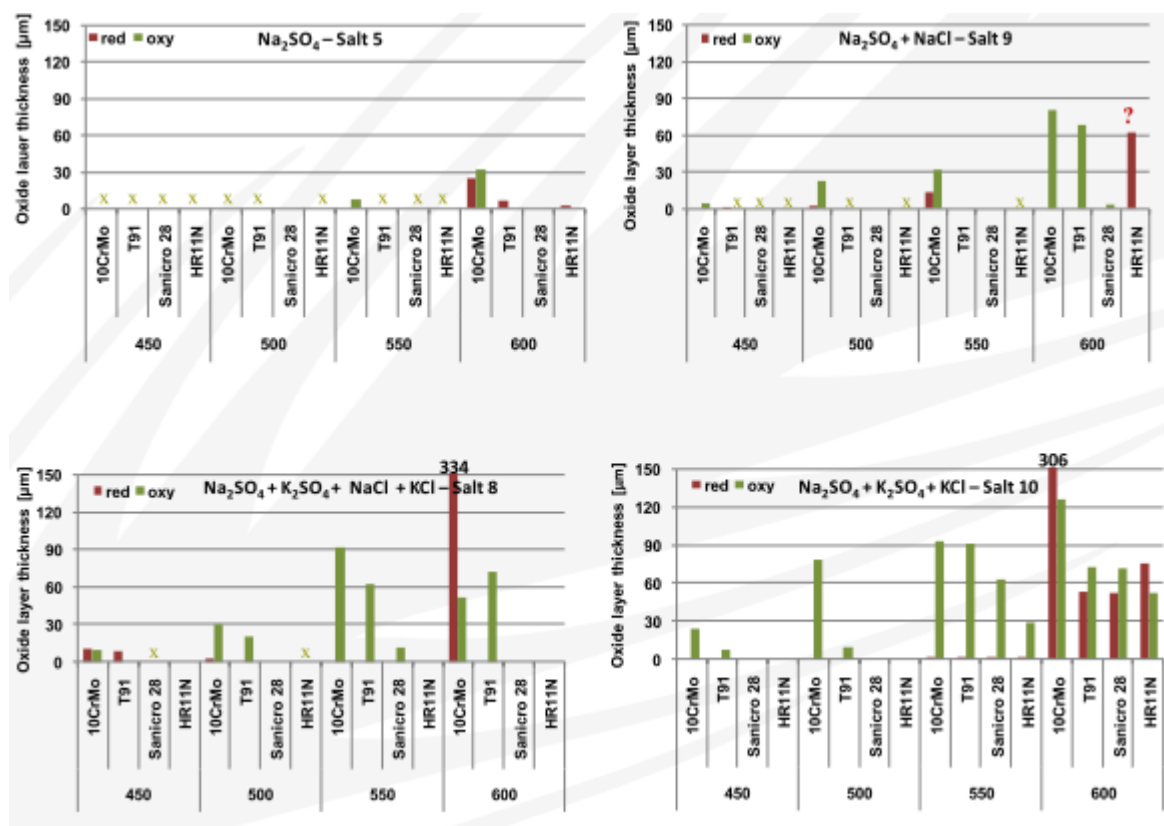
Materiaaleiksi valittiin samat neljä materiaalia kuin aikaisemmissa kokeissa: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28 ja HR11N. Kokeet aloitettiin sopivien olosuhteiden etsimisellä ja valittiin synteettiset tuhkasuolaseokset. Materiaaleja testattiin pelkistävissä olosuhteissa (95N₂-5CO vol%). neljällä erilaisella seoksella, jotka sisälsivät eri pitoisuuksia soodakattilatuhkan pääkomponentteja Na₂SO₄, K₂SO₄, KCl ja NaCl. Pelkistävien olosuhteiden saavuttamiseksi korroosiokokeiden aikana, uunin kaasukehään lisättiin hiilimonoksidia typen lisäksi ja suolakerrokseen sekoitetaan mukaan sopiva määrä aktiivihiihtä.

Osan 1 testeissä korroosio oli vähäisempää kuin aikaisemmissa kokeissa (SOTU 2) hapettavissa olosuhteissa. Testiolosuhteissa ei saavutettu riittävää pelkistymistä sulfaatista sulfidiksi ja siten haluttu olosuhde jäi saavuttamatta, yhteenveto hapettavista ja pelkistävistä (Osa 1) kokeista on esitetty taulukossa 5-2.

Taulukossa pystyakselina on muodostuneen korroosiotuotekerroksen paksuus (punainen=pelkistävä, vihreä=hapettava) annettuna koko poikkileikkauksen keskiarvona ja vaaka-akselilla materiaali sekä altistuslämpötila. Vihreä "x" tarkoittaa että testiä ei ole tehty.

Pelkistävässä olosuhteissa korrosio oli pahinta 600 °C lämpötilassa Suola No.10:llä kuten myös hapettavissa olosuhteissa. Vertailu kahden olosuhteen välillä on kuitenkin mahdotonta koska eri materiaalit reagoivat eri tavalla.

Taulukko 5-2. Yhteenveto korroosiokeiden tuloksista



Osassa 2 suolaseosten aktiivihiili vaihdettiin mustalipeäkoksiin ja alustavat tulokset ovat lupaavia. Projekti on marraskuussa vielä kesken, tulokset julkaistaan vuoden 2012 alussa.

5.2.2 Full scale material exposure in Joutseno (Tulistinmateriaalien soveltuvuus korkeisiin lämpötiloihin)

VTT suoritti tulistinmateriaalien korroosiokokeen Joutsenon kattilalla syksyllä 2010, kuva 5-4. Testimateriaaleiksi valittiin 347H, AISI 310, HR11N, SAN 28, Super 625 sekä SAN 69. Kokeet tehtiin kahdella identtisellä sondilla vastakkaisilta puolilta kattilaa ja sondien materiaali lämpötilat olivat 530 °C sekä 570 °C. Kokeen kesto oli 650 tuntia.



Kuva 5-4. VTT:n Tulistinkorroosiosondi ennen kattilaan menoa

Korroosiokokeiden näyteholkit punnittiin ja valokuvattiin ennen hartsiin valamista. Hartsiinvaletuista holkeista valmistettiin poikkileikkaushieet, joita tarkasteltiin optisella mikroskoopilla sekä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (ESEM). Analyyttisiä tuloksia hyödynnettiin Factsage 6.1 ohjelmalla tehdyissä tasapainolaskelmissa.

Korroosiokestävyyden perusteella materiaalit luokiteltiin seuraavasti (huonoin) SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < Sanicro 69 ~ Super 625 (paras). Korroosio-olosuhteet vaihtelivat huomattavasti riippuen savukaasuvirran suunnasta, materiaalin lämpötilasta ja kloridin määrästä. Kaikilla materiaaleilla suurin korroosio oli suojan puolella (leeward) putkea.

5.3 SOODAKATTILAN HÖYRYNPAINNEEN NOSTAMINEN (WP3)

Työpaketti WP3 keskittyi soodakattilan tulipesään ja sen materiaaleihin. Tärkeintä soodakattiloiden rakennusasteen nostossa on kattiloiden käyttöpaineen korotus. Kun kattiloiden painetta korotetaan nykyisin korkeimmillaan olevasta noin 100 barista 160 bariin, nousee höyrystymislämpötila – ja höyrystinmateriaalien lämpötilat - noin 30 °C. Tulipesäputkien lämpötilat tulipesän puolella ovat tällöin n. 400 °C kohoten hitaasti käytön aikana, kun kattilaputkien sisäpinnalle kertyy aikaa myöten liukenemattomien epäpuhtauksien, kuten raudan oksidien, muodostumaa kerrostumaa. Lämpötilat saattavat olla tätä korkeampia myös, jos tulipesän seiniin kohdistuva paikallinen lämpökuorma on suurempi kuin 250 kW/m².

Työpaketin osaprojektien tavoitteena oli selvittää eri tulipesämateriaalien korroosionopeuksia ja erilaisten keraamisten materiaalien käyttökelpoisuutta korkeapaineisen soodakattilan tulipesäolosuhteissa. Lisäksi selvitettiin soodakattilan sulakeossa käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, koska sulakeon epästationäärinen käyttäytyminen sekä keon pitkä jäähtymisaika alasajon jälkeen ovat aiheuttaneet ongelmia kattilan käytettävyydessä.

Soodakattiloiden tulipesäputkien korroosionkestävyys on nykyisin varmistettu käyttämällä tulipesässä ruostumattomalla teräksellä pinnoitettuja hiiliteräsputkia (ns. compoundputket). Yleisimpiä compound-pinnoitteina käytettyjä teräslaatuja ovat 3R12 (AISI 304L) ja Sanicro 38. Aikaisempien tutkimusten ja kokemusten perusteella on tiedossa 3R12 (AISI 304L) soveltumattomuus korkeimpiin lämpötiloihin. Sanicro 38 on tähänastisten käyttökokemusten mukaan tehokas suoja korroosiota ja säröilyä vastaan nykyisissä soodakattiloissa, mutta varmuutta siitä, kestäkö Sanicro 38 korrodoitumatta myös korkeapaineisissa soodakattiloissa, ei toistaiseksi ole ollut.

5.3.1 Muutosilmiöt soodakattilakeossa

Lappeenrannan Teknillisessä Yliopistossa tehdyssä työssä tutkittiin sulakeon käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, jotka vaikuttavat keon rakenteeseen ja ominaisuuksiin sekä tutkittiin ilmiöiden taustalla olevia tekijöitä. Näitä tekijöitä ovat keon sisässä tapahtuvat kemialliset ja fyysiset prosessit (lämpötilaerot, lämpöjännitykset, rakennemuutokset, tiheysjakauma), sekä ulkoapäin tulevat tekijät

(tulistimilta putoava tuhkamöykky, kattilan kuorma, lipeän ruiskutusasetukset), jotka aiheutuvat ajotilanteiden seurauksena tapahtuvista muutoksista.

Keon muodosta ja rakenteesta on olemassa selkeä kuva. Soodakattilan keko koostuu pääosin lipeän polttojäännöksestä. Jäännös sisältää reagoimatonta hiiltä, natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia, natriumsulfidia ja natriumkloridia sekä pienessä määrin natriumia vastaavia kaliumyhdisteitä. Rakenne on osin huokoinen, mutta sisältää runsaasti kivimäisiä läpisingraantuneita osia. On huomattava, että sekä passiivi- että aktiivikeko on varsin harvaa ja kevyttä. Lämpökapasiteetti kuutiota kohti on paljon pienempi kuin esimerkiksi kiviaineksella. Lämmönjohtavuudet vastaavat lähinnä eristeitä. Keon sisältämä lämpöenergia on noin 4200 MJ/m^2 ja sulan sisältämä lämpöenergia on noin 340 MJ/m^2 . Kun uutta lämpöä tuodaan täydellä kuormalla n. 3 MJ/s , niin voidaan todeta, että keon sisältämä lämpömäärä on iso.

Sulakeon jäähtyminen on ollut ongelmallista erityisesti tilanteessa, jossa kattila on jouduttu ajamaan alas hätäpysäytyksellä. Tällöin tulipesän pohjalle saattaa jäädä suuri keko, joka voi sisältää runsaasti sulaa. Tärkeintä on estää veden ja sulan mahdollinen kontakti toisiinsa. Tämä onnistuu parhaiten siten, että keon toimintaa häiritään mahdollisimman vähän. Keon annetaan jäähtyä ja kaiken sulan jähmettyä ennen kattilan vesipesun aloittamista räjähdysvaaran välttämiseksi. Hätäpysäytyksessä polttoaineen syöttö lopetetaan ja suurin osa kattilassa olevasta vedestä kuivuu. Keon pinta jäähtyy keon yläpuolisten kaasujen konvektion kautta ja pohjaputkien lämpötila putoaa veden normaaliin kiehumispisteeseen. Ulkoiset muutokset tapahtuvat hyvin nopeasti verrattuna keon jäähtymiseen kuluvaan aikaan. Kekoa on lisäjähdytetty natriumbikarbonaatilla (NaHCO_3), joka on kiinteä, puuterimainen kemikaali. Toinen kokeiltu kemikaali on nestemäinen hiilidioksidi (CO_2), joka laajenee keossa säilytyspaineesta ilmanpaineeseen jolloin se jäähtyy. Kuitenkaan ei ole pystytty sitovasti osoittamaan, että lisäjähdytys merkittävästi nopeuttaisi keon jäähtymistä.

Työn kokeellisessa osassa luotiin sulakeon jäähtymismalli käyttäen 1-dimensionaalista ADL-mallia, kuva 5-5. Mallin pohjana käytettiin Stora Enso Oyj:ltä Oulun soodakattilan sulakeosta saatua mittausraporttia. ADL-mallin avulla luotiin keon jäähtymiskäyrät lämpötilan ja syvyyden funktiona. Saadut käyrät täsmäsivät hyvin mittausraportin tuloksiin.

Sulakeon koko [m]	Jäähtymisaika [h]
0.1	2.5
0.2	6.5
0.4	19
0.6	39
0.8	69
1	108
1.2	154
1.4	202
1.6	255
1.8	313
2	382

Kuva 5-5. Sulakeon kokonaisjäähdytysaika turvalliseen lämpötilaan alle 500°C.

5.3.2 Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa

Keraamisten materiaalien käyttö on hyvin laajaa nykyisissä soodakattiloissa ja massojen merkitys tulee kasvamaan korkeapaineisissa kattiloissa. Nykyisin käytössä olevat keraamiset massat eivät todennäköisesti tule täyttämään kaikkia kriteerejä tulevaisuuden sovellutuskohdeissa.

Oulun Yliopistolta tilatun projektin tavoitteena oli löytää paremmin soodakattilaolosuhteita kestävä tulenkestävä massa kuin nykyinen. Materiaalien kestävyyttä tutkittiin altistamalla ne soodakattilan sulalle lipeäruiskaukseen sijoitetulla sondilla Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaalla. Projektissa suoritettiin kaksi kahden viikon mittaista koetta, ensimmäinen koe tehtiin 16.2–2.3.2010 ja toinen 4.4.2011–18.4.2011. Ensimmäinen koe tehtiin suurella joukolla materiaaleja, joista parhaimmat valittiin uusintakokeeseen.

Ensimmäisessä kokeessa parhaiten pärjäsivät jo markkinoilla olevat Hassle D39A, MgO-rauta tiili sekä sulavalettu aloksitiili. Uudet omatekoiset massat eivät kestäneet odotetusti, kuva 5-6. Ensimmäinen koe osoitti, että mekaanisesti heikot materiaalit eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan. Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuuntoitumalla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähdytysykyllissä imeytymisalueen irtilohkeamista. Toiseen kokeeseen omatekoisten massojen kovuutta parannettiin, mutta tuloksetta. Kestävin materiaali oli edelleen Hasslen D39A massa.



Kuva 5-6. Tulenkestävät massat kokeen jälkeen

5.3.3 Field tests of furnace materials (Tulipesämateriaalit korkeapaineisessa soodakattilassa)

Tulipesän korroosiokokeissa altistettiin koepaloja todellisissa soodakattiloissa todellisiin käyttöolosuhteisiin korotetuissa lämpötiloissa. Kokeet tehtiin kattilan kemialliselta kuormitukseltaan (sula) rasitetuimmalla kohdalla tulipesän alaosassa.

Kokeissa käytettiin edellisessä hankkeessa valmistettua sondia, kuva 5-7. Sondi koostui lipeäruiskuaukkoon sijoittavasta höyrystimestä, ilmajäähdytteisestä lauhduttimesta ja ne yhdistävästä putkistosta. Höyrystimen etuseinä oli rakennettu neljästä koepalasta. Laitteistossa kiersi orgaaninen lämmönsiirtoneste, jonka höyrystymislämpötila on 1 – 14 barin paineessa 256 – 425 °C. Piirin painetta ja lämpötilaa ohjattiin ilmapuhallinta säätämällä. Koemateriaalien korroosionopeudet määritetään mittaamalla koeputkimateriaalien paksuusprofiilit (Mikes) ennen korroosiokoea ja sen jälkeen. Korroosiotyyppi, korroosiotuotekerrosten koostumus ja rakenne selvitettiin pyyhkäisyelektronimikroskopiaa ja röntgenmikroanalyysejä (SEM-EDS) apuna käyttäen.

Kokeiden toteutuksesta vastasi Boildec Oy ja näytteiden analysoinnista VTT. Kokeet suoritettiin Oy Metsä-Botnia Ab:n Joutsenon soodakattilalla.



Kuva 5-7. Tulipesäsondi ennen kokeen alkua

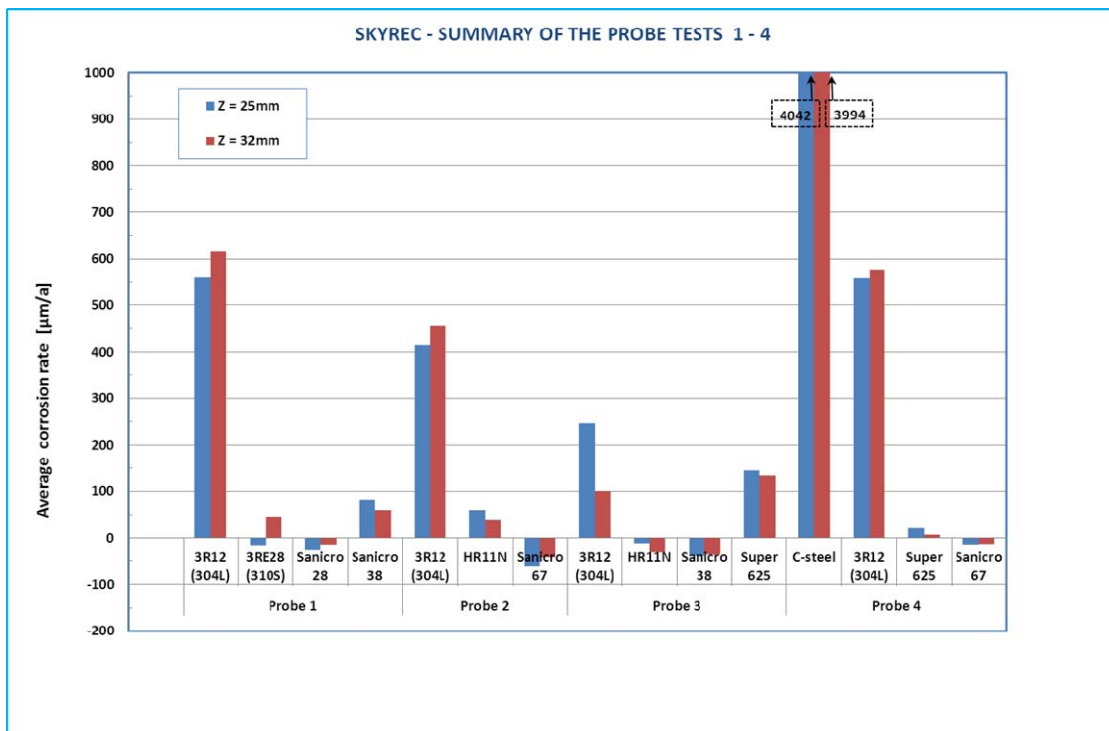
Tavoite oli saada aikaan vähintään 1000 tunnin kokeita, koemateriaalien pintalämpötilan ollessa 440 °C, testatut materiaalit on esitetty taulukossa 5-2. Ensimmäisten onnistuneiden kokeiden tuloksia (kokeet 1,2,3) analysoitaessa aikana huomattiin, että 1000 tuntia ei riitä aikaansaamaan riittävää korroosiota, joten koeaikaa pidennettiin 2700 tuntiin, (kokeet 4 ja 5). Koe 5 on parhaillaan 10/2011 käynnissä ja koe saadaan päätökseen joulukuussa 2011.

Taulukko 5-3. Tulipesäkorroosiokokeiden aikataulu ja materiaalivalinta

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

Tulosten perusteella hiiliteräs korrodoituu erittäin nopeasti (4 mm/a) lämpötilassa 440 °C, kuva 5-8. Myös AISI 304L-materiaalin korroosionopeus suhteellisen korkea (~0.5 mm/a). Kokeiden tulokset tukevat sitä olettaa että perinteinen 304L compoundmateriaali ei sovellu tulevaisuuden korkeapaineisiin soodakattiloihin, jossa putkimateriaalin lämpötilat ovat yli 440 °C.

Korroosiokeston perusteella paras materiaaleista oli Sanicro 67. Korkea kromipitoiset materiaalit AISI 310S ja Sanicro 28 pärjäsivät hyvin 1000 tunnin kokeissa, mutta tulokset tulee varmistaa vielä pidemmissä testeissä.



Kuva 5-8- Tulipesämateriaalien keskimääräinen korroosionopeus kokeissa 1-4.

5.4 KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN (WP4)

Osakokonaisuus WP4 käsitteli orgaanisten aineiden ominaisuuksia ja niiden hajoamistuotteiden vaikutuksia soodakattilan vesi- ja höyrykierron korroosioon. Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierrossa sekä funktionaalisina käsittelyaineina että epäpuhtautena, joka tulee prosessiin esimerkiksi lisäveden mukana ja koostuu luonnon orgaanisesta aineesta (natural organic matter – NOM). Funktionaalisista lisäaineista tässä osakokonaisuudessa on käsitelty orgaanisia alkaloivia amiineja.

Soodakattiloissa on käytössä uusia orgaanisia kemikaaleja, joiden soveltuvuudesta korkeissa käyttöpaineissa ei ole kokemuksia. On mahdollista, että osa uusista kemikaaleista ei ole teknisiltä ominaisuuksiltaan riittävän hyviä, sillä vaihtoehtoisten kemikaalien pelkistys- ja hapenpoistokykyä ei ole selvitetty kattavasti korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Orgaaniset amiinit ja luonnon orgaaninen aines, sekä muut orgaaniset epäpuhtaudet, voivat hajota termisesti kattilaolosuhteissa. Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta.

Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan. Hajoamistuotteena syntyy ammoniakkia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta, mutta prosessissa syntyy myös orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Luonnon orgaaninen aines hajoaa myös osittain haihtuviksi happamiksi yhdisteiksi. Luonnon orgaaninen aines voi myös sisältää haitallisia epäorgaanisia anioneja kuten kloridia. Luonnon orgaanisen aineen kulkeutuminen prosessiin ja hajoaminen on laitoskomponenttien kannalta haitallista. Soodakattiloiden osalta luonnon orgaanisen aineksen vaikutusta korostaa lauhdeiden vajaa palautus ja lisäveden runsas määrä.

Soodakattiloiden sisäpuolisen korroosion aiheuttamat taloudelliset menetykset ovat huomattavia. Vuoden 2000 jälkeen on laajoja sisäpuolisen korroosion aiheuttamia vaurioita todettu kahdessa soodakattilassa, ja vaurioiden korjaus edellytti yhteensä noin 10 viikon pituisen katkon tehtaiden tuotannossa. Tänä aikana menetetyn tuotannon arvo on useita kymmeniä miljoonia euroja.

Yhtenä osakokonaisuuden tavoitteena olikin tutkia alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerrokseen. Toisena tavoitteena oli paneutua orgaanisen yhdisteiden hajoamistuotteiden poistoon soodakattilan vesi- höyrykierrosta.

Lisäksi osaprojektissa laadittiin vesikemian ohje soodakattilalaitoksille, josta löytyvät tänä päivänä soodakattilalaitoksilla tarvittavat vesikemian tiedot sekä perusteet kemikaalien, mittauspisteiden, mitattavien suureiden sekä lauhteenpuhdistuksen valinnalle ja lisäveden laadulle.

5.4.1 Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä

Ensimmäisenä osaprojektissa tilattiin VTT:ltä kirjallisuustyö aihealueena orgaaniset lisä- ja kattilaveden käsittelyaineet, sekä luonnon orgaanisen aineen vaikutus vesi-höyrykierron materiaaleihin, jonka tarkoituksena oli tuoda esiin eri tutkimusten tuloksia ja eri tutkijoiden johtopäätöksiä aihealueesta.

Työssä todettiin että orgaanisista käsittelyaineista on paljon positiivisia käyttökokemuksia viimeisen 20 vuoden ajalta varsinkin ydinvoimalaitosten sekundääripiirin vedenkäsittelyssä, sekä teollisuuden voimalaitoksista. Kemikaalien sopivuudesta korkeapaineisiin lieriö- ja läpivirtauskattiloihin ollaan kuitenkin eri

mieltä, ja aiheesta on riittämättömästi tutkimustietoa ja dokumentoituja käyttökokemuksia. Kaikki työssä siteeratut tutkimukset, selvitykset ja raportoidut käyttökokemukset eivät ole yhteneväisiä vaan joiltakin osin, jopa ristiriitaisia, mahdollisesti johtuen jopa tutkijoiden puolueellisuudesta.

Raja-arvoa orgaanisen aineen pitoisuudelle vesi-höyrykierrossa on vaikea määrittää. VGB:n selvitys orgaanisen aineen vaikutuksista listaa seuraavat keskeiset syyt:

- ei ole ratkaisevia todisteita siitä, että kaikki tai jotkut orgaanisten aineiden hajoamistuotteet, ovat haitallisia rakennemateriaaleille,
- orgaanisen aineen rakenne ja käyttäytyminen vesi-höyrykierrossa täytyy ottaa huomioon,
- käytetyllä vesikemialla ja ajotavalla on oma vaikutuksensa orgaanisen aineen hajoamiseen.

Uusimmissa kattilavesisuosituksissa esimerkiksi VGB antaa kuitenkin yleiseksi ohjeistukseksi, että liunneen orgaanisen hiilen pitoisuuden lisävedessä ei tulisi ylittää 0,2 mg/l ja, että tavoitearvo olisi $< 0,1$ mg/l. Lisähuomautuksena ohjeessa kuitenkin sanotaan, että tieto orgaanisen kuorman luonteesta on tärkeä eikä pelkästään kokonaismäärä. Ohjeessa todetaan myös, että jopa tavoitearvo 0,1 mg/l voi joissain tapauksissa olla liian suuri, riippuen lisäveden määrästä. Yleisenä ohjeena voidaan sanoa, että kattiloissa, joissa lisäveden määrä on suuri, kannattaa lisäveden orgaaninen kuorma pyrkiä minimoimaan.

Yhteenvetona voi todeta, että orgaanisen aineen erilaisuus, laitosten materiaalien ja suunnitteluratkaisujen erilaisuus, ajotapojen erilaisuus, prosessien erilaisuus (teollisuus, voimantuotanto) ja sitä kautta lisäveden tarve ja lauhdeiden laatu vaikuttavat niin merkittävästi, että korroosion kannalta merkityksellinen raja-arvo pitää käytännössä määrittää laitoskohtaisesti.

Työn tarkoituksena oli orgaanisten kemikaalien ominaisuuksien lisäksi arvioida orgaanisten alkaloivien amiinien ja luonnon orgaanisen aineen mahdollisia vaikutuksia soodakattiloiden polttoilman esilämmittimien korroosioon. Tehtyjen kirjallisuusselvitysten pohjalta ja perustuen siihen, että polttoilman esilämmittimien vaurioita on pääasiassa todettu lämpötila-alueella 140 – 190 °C ja että vauriot esiintyvät pääasiassa polttoilman esilämmittimien yläpäässä, jossa virtausolosuhde todennäköisimmin on turbulentti kostean höyryn jakautuessa tuubiputkistoihin, voidaan olettaa, että vauriot johtuvat virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta (Flow

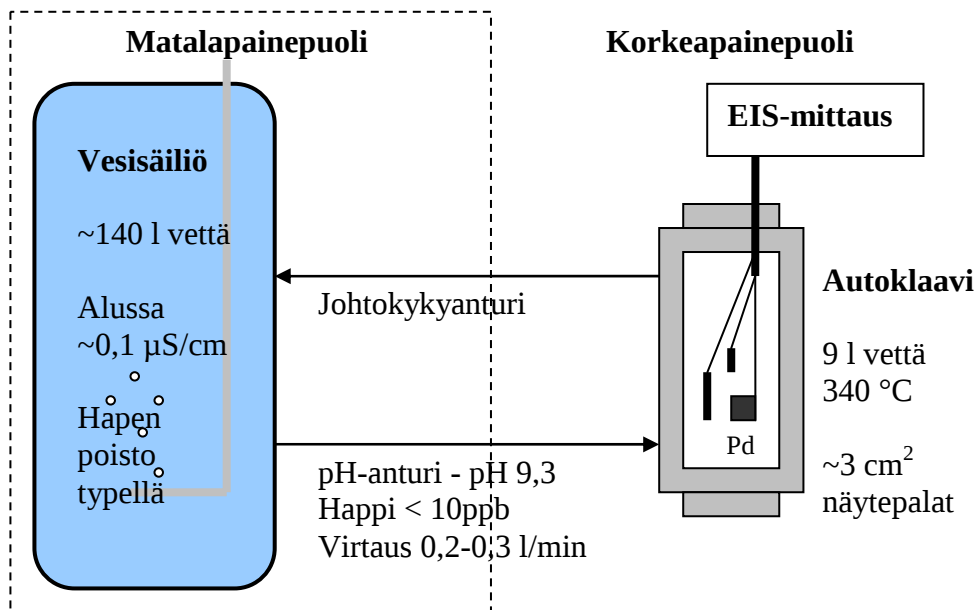
Accelerated Corrosion = FAC). Polttoilman esilämmittimissä virtauksen kiihdyttämä korroosio tapahtuu todennäköisesti kosteassa höyryssä alueella, jossa läsnä on sekä vesi- että höyryfaasi, jolloin on kyseessä ilmiön kaksifaasimuoto.

Kirjallisuuden perusteella virtauksen kiihdyttämän korroosion vähentämiseksi vesi- ja höyrykierron pH:ta tulisi nostaa tyypillisen 9,2 – 9,6 alueen yläpuolelle. Yleensä pH 9,8 tai jopa yli on tarpeen. Alkalisuuden nosto ei kierron materiaalivalintojen vuoksi usein ole mahdollista. Yksi vaihtoehto tällöin on paikallinen pH säätö, eli esimerkiksi sopivan amiinin tai seoksen syöttäminen ilmapatterien höyrylinjaan. Muita keinoja ovat mitoitusmekaniset ja rakenteelliset keinot, joilla minimoidaan turbulenssi. Myös valitsemalla rakennemateriaaliksi vähintään 1,25 % kromia sisältävä teräs voidaan virtauksen kiihdyttämän korroosion etenemistä huomattavasti hidastaa. Erityisesti, jos virtauksen kiihdyttämä korroosio tapahtuu kosteassa höyryssä kaksifaasimuodossa, on kromiseosteisen teräksen valitseminen todennäköisesti kustannustehokkain vaihtoehto, virtauksen kiihdyttämän korroosion vähentämiseksi.

5.4.2 Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

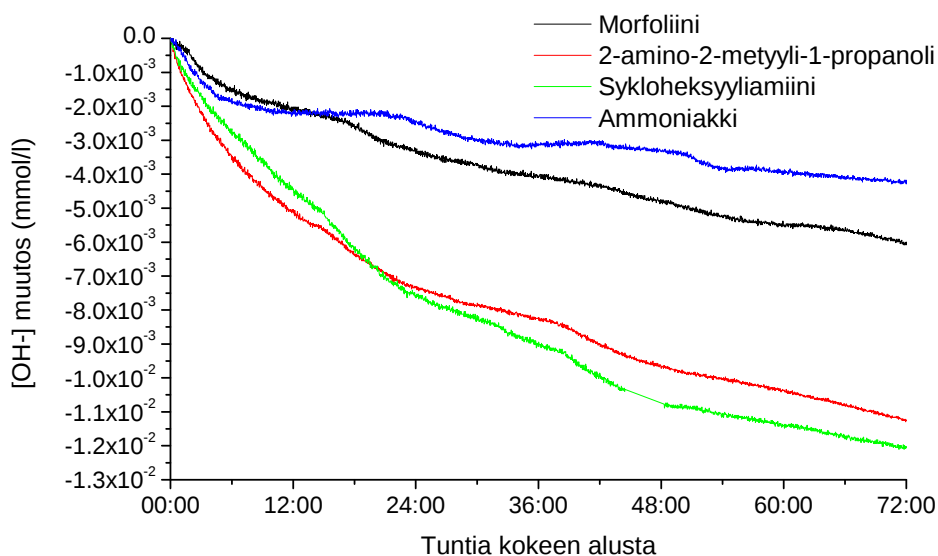
Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, kuinka alkaloivat amiinit vaikuttavat hiiliteräksen pinnalle muodostuvan magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakia. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeilla selvitettiin myös alkaloivien amiinien termisen hajoamisen nopeutta ja syntyvien hajoamistuotteiden pitoisuuksia. Tuloksia voidaan hyödyntää laadittaessa ohjeita voimalaitosten vesikemian hallintaan.

Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin on-line pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin sähkökemiallisten tutkimusmenetelmien avulla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä. Impedanssispektroskopiolla (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) saadaan selville oksidikerroksen sähköiset ja aineen kuljetukseen liittyvät ominaisuudet. Näiden perusteella voidaan päätellä, kuinka suojaava ja pysyvä passiivikerroksesta muodostuu. Kirjallisuudesta ei löytynyt viitteitä tutkimuksiin, joissa olisi tehty EIS-mittauksia 340 °C lämpötilassa. Koejärjestely on esitetty kuvassa 5-9.



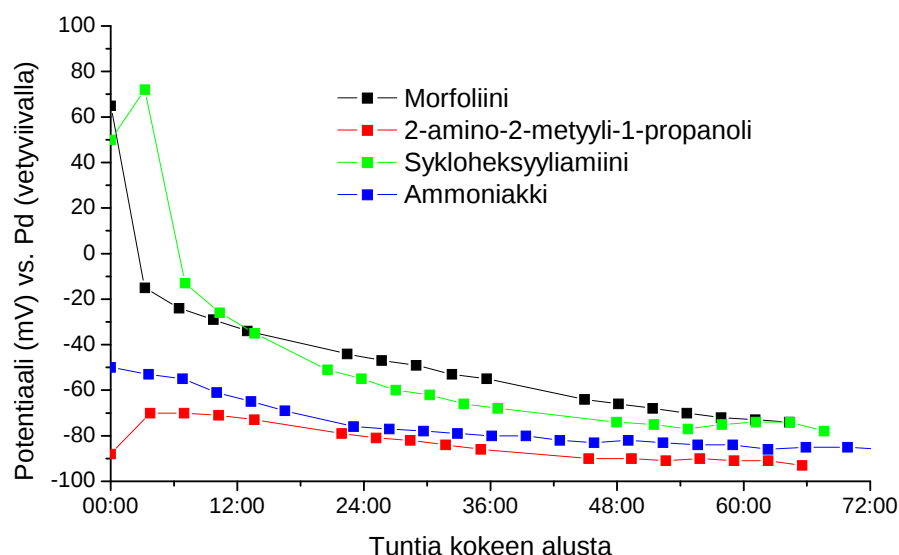
Kuva 5-9. Kaaviokuva tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta

Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin, kuva 5-10. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä.



Kuva 5-10 Tutkittujen orgaanisten amiinien terminen hajoaminen

Potentiaalmittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla, kuva 5-11. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.



Kuva 5-11. Magnetiittikalvon muodostuminen eri amiineilla

5.4.3 TOC kenttämittaukset Kotka Stora Enso Laminating

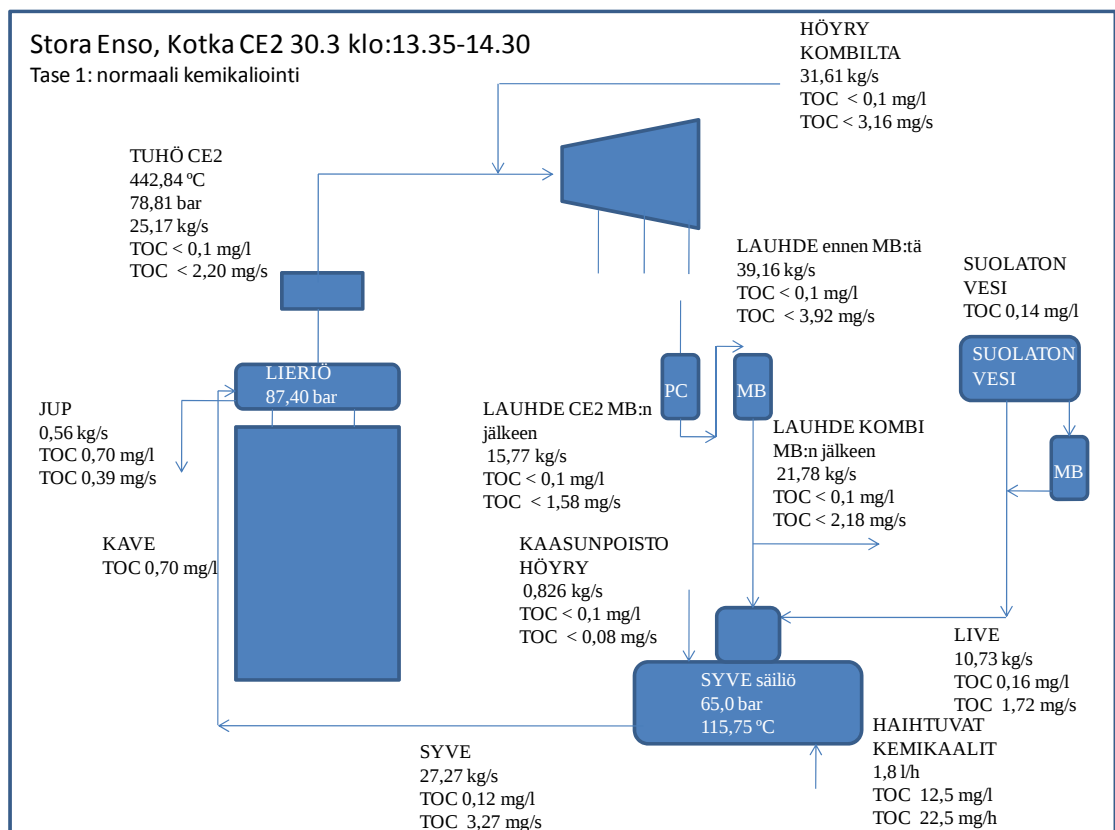
Teollisuuden Vesi Oy:ltä tilatun työn tavoite oli mittamaalla TOC (Total Organic Carbon) sekä anionipitoisuuksia selvittää soodakattiloiden vesi- ja höyrykierron orgaanisen aineen tasoeroja kattiloissa, jotka käyttävät tai eivät käytä orgaanisia kemikaaleja vesi- ja höyrykierrossaan sekä vertailla eri lisäveden raakavesilähteiden ja vedenkäsittelytekniikoiden vaikutusta lisäveden orgaanisen aineen määrään.

Raportissa esitetään TOC-taseet normaalissa kemikaliointi tilanteessa sekä ilman haihtuvien kemikaalien annostelua Kotkamills:n (entinen Stora Enso Laminating Papers) prosessista. Mittaukset suoritettiin 30–31.3.2009. Laitos käyttää

raakavetenään pintavettä (Kymijoki), täyssuolanpoisto tehdään ioninvaihdolla ja prosessikemia on ns. epäorgaaninen. Kattilan pH:n säätöön käytetään trinitriumfosfaattia (Na_3PO_4), jäännöshapenpoistoon hydratsiinia (N_2H_4) ja syöttöveden alkalointiin ammoniakkia (NH_3).

Normaali kemikaliointi, kuva 5-12:

- lisäveden mukana kulkeutuu prosessiin vähemmän kuin ylärajana pidetty 0,2 mg TOC/l
- taseet ovat laskennallisesti loogisia
- lisäveden MB ei poista sarjalta läpi tullutta orgaanista ainesta
- höyryn laatu täyttää suositusarvon ($< 0,1$ mg TOC/l)
- kemikaalien mukana tuleva orgaaninen kuorma on merkityksetön, tasetta voidaan pitää referenssitaseena prosessista, jossa raakavetenä pintavesi, täyssuolanpoistotekniikkana ioninvaihto sekä kemiana epäorgaaninen prosessikemia



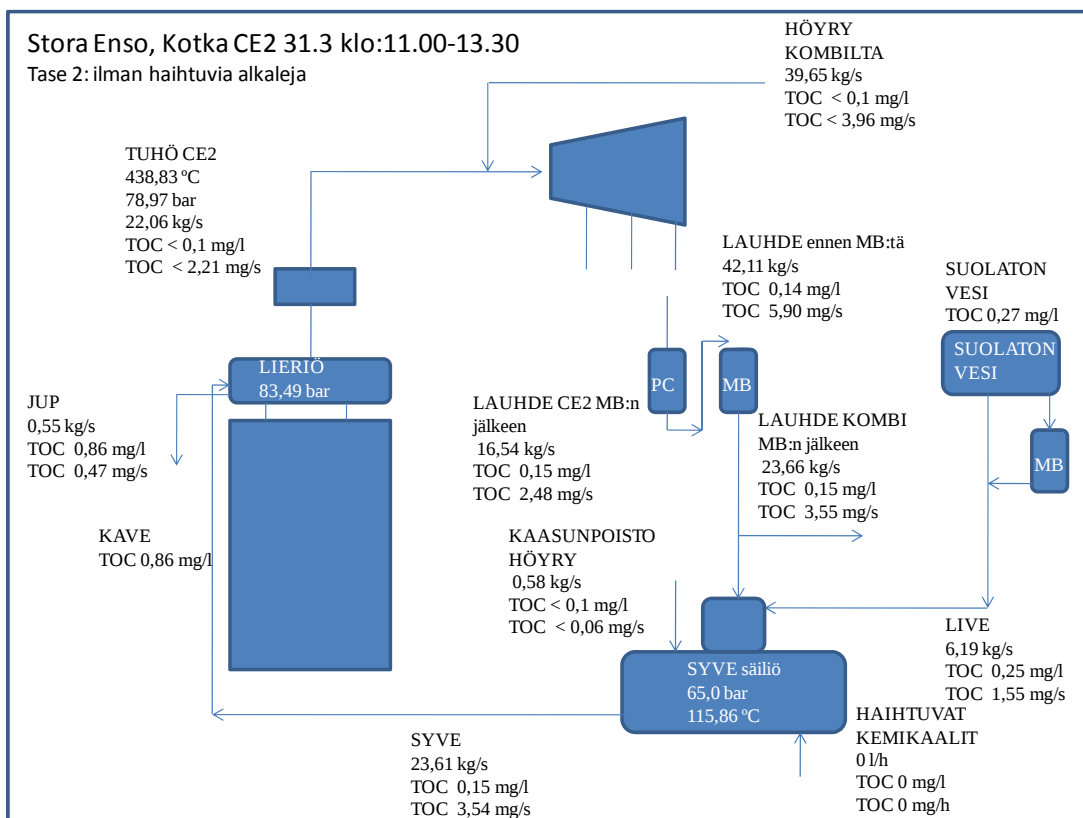
Kuva 5-12. Soodakattilan CE2 TOC-tase tilanteelle jossa normaali kemikaaliannostelu.

Työssä muodostettiin TOC-tase myös tilanteelle, jossa vesi- ja höyrykiertoon ei annosteltu haihtuvia kemikaaleja. Tase ilman haihtuvia kemikaaleja tehtiin pysäyttämällä haihtuvien kemikaalien annostelupumput ja odottamalla, että lauhteen

suora ja kationivaihdettu johtokyky ennen lauhteenkäsittelyn sekavaihdinta olivat lähes samat eikä suora johtokyky enää laskenut. Käytännössä prosessi oli ilman haihtuvien kemikaalien annostelua yli 10 h.

Taseesta ilman haihtuvia kuva 5-13 huomataan, että:

- lisäveden mukana kulkeutuu prosessiin orgaanista kuormaa yli suositellun määrän ($< 0,2$ mg TOC/l) kun ioninvaihtosarjan jakso on lopussa
- taseissa 2 on laskennallista epäloogisuutta enemmän kuin taseissa 1, johtuen todennäköisesti juuri lopussa olevasta ioninvaihtosarjan jaksosta ja viiveestä joka lisävedellä kestää syöttövesisäiliöön
- vaikka TOC-taso onkin lisä-/syöttövedessä noussut verrattuna tilanteeseen taseessa 1 täyttää höyryn laatu silti suositellun tason ($< 0,1$ mg TOC/l)



Kuva 5-13. Soodakattilan CE2 TOC-tase tilanteelle jossa kiertoon ei annostella haihtuvia kemikaaleja.

5.4.4 **TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen**

Jatkotyönä TOC-mittauksille Kotkassa Teollisuuden Vedeltä tilattiin kirjallisuusselvitys lisäveden orgaanisen aineen poistosta eri tekniikoilla.

Yhteenvedona voi todeta että jatkossa perinteisen yhdistelmän (kemiallinen saostus + ioninvaihto) rinnalle tulee muitakin vaihtoehtoja orgaanisen aineen poistoon. Välttämättä mikään näistä uudemmissa menetelmistä ei koe vastaavaa voittokulkua kuin nyt käytössä oleva yhdistelmä. Lisäksi rakennettaessa uutta vesilaitosta vaihtoehtoja veden valmistamiseksi on useampia kuin paranneltaessa vanhaa jo kauan käytössä ollutta vesilaitosta. Yhteenvedo vaihtoehtoja on esitetty taulukossa 5-3.

Ioninvaihdolla voidaan poistaa pääsääntöisesti vain ionisoitunut osa orgaanisesta aineesta. Analyysit osoittavat, että lisäveden TOC koostuu orgaanisen aineen jakeista, joita ei ioninvaihtoreaktiolla vedestä saada poistettua (biopolymeerit ja neutraalit orgaaniset yhdisteet). Näissä tapauksissa orgaanisen aineen määrän lasku tavoitetasolle $< 0,2 \text{ mg TOC} / \text{l}$ on tehtävä muilla tekniikoilla, jotka eivät perustu varauksellisten molekyylien poistoon. Tällöin voidaan käyttää hyväksi parempia suodatustekniikoita tai orgaanisten aineiden hajottamista helpommin poistettaviin osiin.

Aktiivihiihluosodatusta käytetään juomaveden valmistuksessa laajasti orgaanisen aineen poistoon. Useimmat suodattimista ovat ns. biologisesti aktiivisia suodattimia. Suodatin on sijoitettu esim. otsonoinnin jälkeen, jolloin osa orgaanisista aineista on pilkkoutunut ja helpommin bakteerien käytettävissä. Näillä suodattimilla voidaan saavuttaa noin 50 % orgaanisen aineen poistuma.

UV-tekniikka ei sellaisenaan toimi lisäveden valmistuksessa. Ioninvaihdon jälkeenkin TOC-pitoisuudet ovat liian suuria TOC:ta hajottavalle 185 nm UV-tekniikalle. Uudet UV-tekniikkaa ja hapettavia kemikaaleja hyödyntävät ns. AOP-prosessit tuovat sen sijaan uusia mahdollisuuksia ioninvaihdon TOC-poiston parantamiseksi. Alustavat kokeet näyttävät, että 50...70 % TOC-poistuma on saavutettavissa UV-yksiköllä, jossa käytetään lisäksi vetyperoksidia.

Kalvosuodatustekniikoista ja kaikista tehokkain vaihtoehto TOC:n poistoon on käänteisosmoosi. Se poistaa noin 90 % sekä pienimolekyyliset orgaaniset aineet että



orgaaniset hapot. Nanosuodatuksella eivät nämä pienimolekyyliset orgaaniset aineet poistu yhtä helposti, mutta joissakin tilanteissa nanosuodatuksen käyttö orgaanisen aineen poistossa ennen ioninvaihtoa voi olla perusteltua.

Kirjallisuustyössä tuli lisäksi esille MIEX-prosessi, joka on käytössä Australiassa myös isossa mittakaavassa juomaveden valmistuksessa. Se on ioninvaihtoon perustuva humuksen poistomenetelmä ja sillä on monia etuja muihin menetelmiin verrattuna: hyvä orgaanisen aineen poistuma ja se ei mm. nosta suolakuormaa, kuten kemiallinen saostus.



Taulukko 5-4. Yhteenveto eri TOC poistotekniikoista

Menetelmä	Periaate	TOC-poistoaste	Huomiot ja kommentit
UV-AOP	Hajottaa tehokkaasti varauksettomia molekyylejä OH-radikaalien avulla. Hajoamistuotteet ovat edelleen poistettavissa esim. ioninvaihtotekniikalla.	50 % > 50 % ioninvaihtotekniikkaan yhdistettynä	Toimii hyvin ioninvaihtotekniikkaan yhdistettynä. Voidaan asentaa joko ennen humussuodatinta tai sarjan jälkeen ennen sekavaihdinta. Muutamia laitoksia asennettu TOC:n poistamiseksi ioninvaihdon yhteyteen takuurajan 0,2 mg/l TOC saavuttamiseksi.
UV- 185 nm	Hajottaa orgaanisia molekyylejä joko hiilidioksidiksi tai pienemmiksi komponenteiksi.	40...70 %	Käytetään valmistettaessa ultrapuhdasta vettä käänteisosmoosin jälkeen. Ei ole kilpailukykyinen, kun veden TOC-pitoisuus on yli 0,1 mg/l.
Käänteis-osmoosi	Poistaa erittäin tehokkaasti suurimman osan kaikesta orgaanisesta aineesta, kun molekyyl koko > 100 g/mol tai kun epäpuhtaudet ovat varauksellisia.	> 95 %	On paras käytettävissä oleva tekniikka varauksettomien biopolymeerien ja neutraalien pienimolekyylisten orgaanisten aineiden poistamiseen. Tarvitsee tehokkaan esikäsittelyn, vähintään orgaanisten aineiden poiston sekä raudan, mangaanin ja alumiinin poiston.
Nanosuodatus	Poistaa tehokkaasti tiettyä molekyyl kokoa (> 300...500 g/mol) suuremmat orgaaniset aineet.	80...90 %	On vaihtoehtoinen menetelmä kemialliselle saostukselle sekä ensimmäisen vaiheen suolanpoistolle. Käytössä suuressa mittakaavassa esim. Norjassa. Poistaa samanaikaisesti silikaattia sekä suoloja 50...80 %.
Aktiivihiili-suodatus	Poistaa aluksi erittäin hyvin orgaanista ainetta (hydrofobiset sekä biopolymeerit).	20...80 %, noin 50 % biologisesti aktiiviselle suodattimelle	Käytetään laajasti juomavesilaitoksilla erityisesti hajun ja maun parantamiseksi. Ei poista pieniä komponentteja.

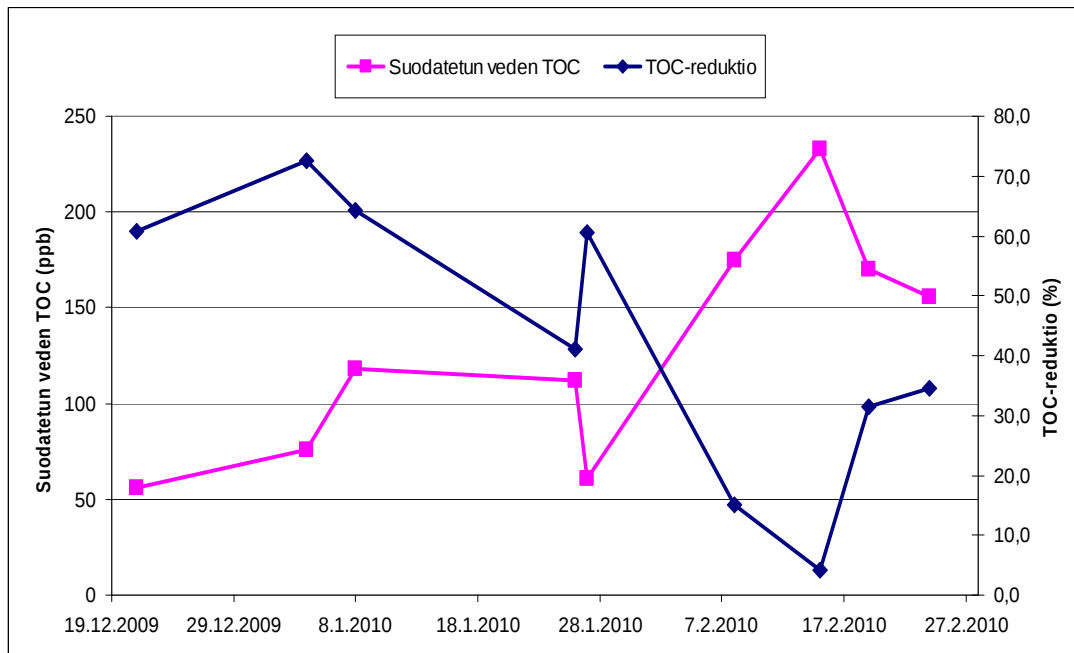
5.4.5 Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineksen vähentäminen

Oulun yliopistossa teetetty pro gradu-tutkielma koostui kolmen oululaisen, samaa raakavettä käyttävän vesilaitoksen TOC-poistotehon vertailusta, aktiivihiilisuodatuksen soveltuvuuden arvioinnista soodakattilalaitoksen lisäveden puhdistamiseen ja TOC-taseen laatimisesta vesi- ja höyrykiertoon.

Keskeisin tulos vesilaitosten vertailusta oli rauta(III)-pohjaisen koagulointikemikaalin kirjallisuustietojen mukainen tehokkaampi toiminta TOC-poistossa verrattuna Al-saostukseen. Rautapohjaisten koagulointikemikaalien nykyistä laajempaa käyttöä ovat rajoittaneet niiden voimakkaampi korroosiovaikutus annostuslaitteistoon, niiden laitteistoja likaava vaikutus ja ehkä myös osittain turhat ennakkoluulot.

Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeet suoritettiin Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaan suolanpoistosarja 4:ssä 18.12.2009 - 20.2.2010. Kokeissa käytettiin pilot-mittakaavan tutkimuksiin soveltuvaa Mini-Cyclesorb MS20-suodatinta. Käytetty aktiivihiili (tuotenimi AQUACARB™ 607C 14X40) oli höyryaktivoitua, granulaarista, happopestyä ja hyvin puhdasta laatua.

Pilot-kokeisiin sopivalla aktiivihiilisuodattimella saavutettiin TOC-tasot 60 - 120 ppb, tuloveden TOC-tason ollessa 150 - 340 ppb. TOC-reduktio oli tyypillisesti n. 60 %, kuva 5-14. Virtaaman ei havaittu vaikuttavan suodatustulokseen välillä 1-3,5 l/min. Koejakson loppua kohti aktiivihiilisuodatuksen puhdistusteho huononi. Tämä voi johtua suodattimen siirtelystä (ei-jatkuvasta virtauksesta), kuumien lauhteiden suodatuksesta tai anioninvaihtimen regenerointiin käytettävän lipeän joutumisesta suodattimeen. Lisäsi hiilien vaihdon yhteydessä huomattiin hiilimassan mahdollisesti kanavoituneen, johtuen suurilla virtausnopeuksilla tehdyistä kokeista. Ensin mainituilla tekijöillä voi olla vaikutusta, varsinkin mikäli aktiivihiilen toimintatapa on biologinen. Yhteenvetona voi sanoa, että aktiivihiilisuodatus vaikuttaa erittäin lupaavalta lisäveden puhdistustavalta, mutta lisätutkimuksia tarvitaan ja kokeissa esiintyneiden poikkeamien syyt tulee selvittää.



Kuva 5-14. Pilot-aktiivihiilikokeissa saavutettu TOC-reduktio

5.4.6 Aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa

Aktiivihiilisuodatuskokeita päätettiin jatkaa Oulussa toimivan vesialan osaamiskeskittymän Cewic kanssa. Aktiivihiilisuodatuksen lisäksi tutkimuksessa vertailtiin UV-säteilyn käyttöä ja käänteisosmoosia soodakattilaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Kokeet toteutettiin kesän 2010 - syksyn 2011 välillä.

Aktiivihiilen osalta tutkimuksen tavoite oli selvittää mahdollisuutta integroida aktiivihiilisuodatin osaksi suolanpoistolaitosta. Tutkimuksessa verrattiin kolmea happopestyä aktiivihiililaatua jatkuvatoimisten suodatuskokeiden avulla. Pitkän aikavälin testiin valittiin kolmesta hiilestä parhaaksi osoittautunut, tosin erot olivat hyvin pienet. Lisäksi selvitettiin muun muassa aktiivihiilisuodattimen biologisen aktiivisuuden merkitystä puhdistustulokseen, johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden muutosta aktiivihiilipatjassa ja orgaanisen aineksen kokojakauman ja koostumuksen vaihteluja aktiivihiilisuodattimessa ja aiemmin vedenpuhdistusprosessissa.

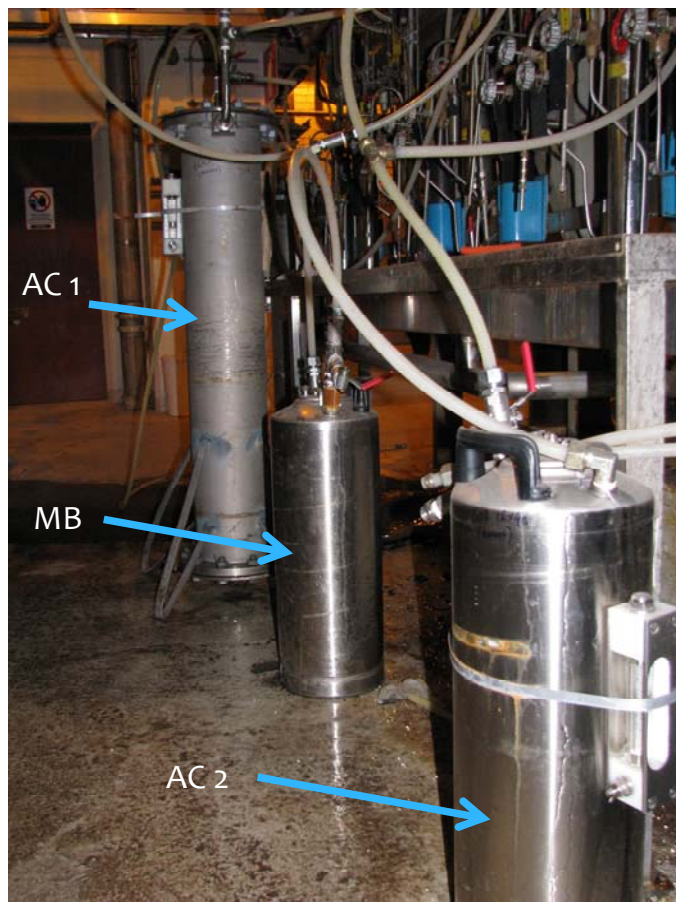
UV-säteilyn käyttö orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ilman hapetinkemikaaleja on suhteellisen tuntematon tekniikka suuren mittakaavan sovelluksissa. Tutkimuksessa selvitettiin suolanpoistolaitoksen sivuvirtaukseen kytketyn UV-laitteen vaikutusta veden TOC-pitoisuuteen, johtokykyyn ja orgaanisten yhdisteiden koko- ja

rakennejakaumaan. Lisäksi tutkittiin kontaktiajan, titaanioksidi-katalyytin ja vetyperoksidin vaikutusta UV-käsittelyn tehoon.

Käänteisosmoosin osalta tutkimuksessa selvitettiin laitteistojen hankinta- ja käyttökulut pyytämällä laitetoimittajilta tarjoukset soveltuvista laitteistoista.

Tehdasmittakaavan aktiivihiihlikoe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40-65 % mikä vastasi pilot-kokeiden tuloksia. Pilot-kokeissa aktiivihiihien TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan. Pilot-kokeissa käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 5-15.

Aktiivihiihliuodattimen toimintamekanismi vaikuttaa olevan käytännössä täysin adsorptioon perustuva. LC-OCD-määritysten perusteella käytetty aktiivihiihliuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisen yhdisteiden fraktioita paitsi polymeerejä melko tehokkaasti. Biopolymeerien huonompi poistoteho voi johtua niiden koosta: toisenlaista huokoskokoa oleva aktiivihiihi mahdollisesti voisi poistaa niitä tehokkaammin. Johtokyky nousi aktiivihiihliuodattimessa myös samoin kuin pilot-kokeissa. Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiihliuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi. Kahden viikon ajan silikaattitaso aktiivihiihliuodatetussa vedessä laski tasolle noin 20 mg/l. Aktiivihiihliuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.



Kuva 5-15. Aktiivihiilikokeissa käytetty pilot-laitteisto

UV-valon käyttöä TOC:n hajotuksessa kokeiltiin yhteistyössä Hanovian (UV-lamppuvalmistaja) kanssa. Kokeissa käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 5-16. Suurin kokeissa saavutettu TOC-reduktio oli noin 30% (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainepumppu). Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:

- Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos
- Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamput)
- 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-poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.



Kuva 5-16. UV-kokeissa käytetty pilot-laitteisto

5.4.7 Vesikemian ohjearvot

Vedenkäsittely ja vesikemia liittyvät oleellisesti soodakattilan turvalliseen käyttöön. Lisäveden korkea määrä ja erilaisten lauhdeiden käyttö, asettaa erityisiä vaatimuksia sekä veden laadun hallintaan että analysointiin. Huono veden laatu saattaa aiheuttaa koko tehtaan tuotannon pysäyttämiseen. Lisäksi riskinä on, vuodon sattuessa tulipesässä, jopa soodakattilaräjähdyks. Laitoksilla käytössä olevat ohjearvot ovat perustuneet sekä vanhoihin normeihin, kattila- ja kemikaalitoimittajilta saatuihin arvoihin että omiin hyviksi havaittuihin käytäntöihin. Tarve ohjearvojen päivitykselle ja niiden yhtenäistämiseksi on ollut olemassa jo pidemmän aikaa, kun kattilapaine on uusilla kattiloilla noussut, tehoja on laitoksilla nostettu, uusia kemikaaleja on otettu käyttöön ja vesikemian seurantaa on vähennetty.

Teollisuuden Vesi Oy:ltä tilatussa ohjearvoesityksessä tuodaan esille nykytilanne vesi- ja höyrykierron ohjearvoista ja sovelletaan niitä soodakattilaympäristöön painealueelle 6,0...16,0 MPa:n. Taulukossa 5-4 on esitetty lauhdeiden ohjearvot. Vertailupohjana on käytetty sekä VGB:n, EPRI:n että Värmeforskin julkaisemia ohjearvosuosituksia.



Taulukko 5-5. Lauhteiden ohjearvollinen vähimmäispuhtausvaatimus

Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

Yksi keskeinen osa ohjearvoesitystä on vesi- ja höyrykierron kontrollin ja valvonnan lisääminen tilanteissa, joissa kierrolle tunnusomaista on suuret orgaanisen aineen pitoisuudet, mahdolliset vuodot lauhteisiin ja lisäveden suuri määrä. Toinen keskeinen osa on vesi- ja höyrykierron laadun valvonnan ohjeistaminen. Taulukossa 5-5 on esitetty palaavasta lauhdesta tehtäviä mittauksia. Se painottuu jatkuvatoimisten mittalaitteiden mahdollisimman kattavaan ja luotettavaan käyttöön yhdistettynä käsin tehtäviin laboratoriomäärityksiin. Tavoitteena on ollut hakea mittauksille riittävä vähimmäistaso painottaen tehtävien mittausten laatua ja tarkoituksenmukaisuutta määrän sijaan.



Taulukko 5-6. Palaavasta lauhdesta tehtäviä mittauksia

Palaava lauhde	
Suora johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. 100 % lauhteenpuhdistusta käytettäessä tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Jos lauhteenpuhdistuksena pehmennin tai patruunasuodatin, suora johtokyky tulee olla samalla tasolla syöttöveden johtokyvyn (suora) kanssa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun varmistus tai sen säätämiseksi.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lauhteenkäsittelyn toiminnan varmistamiseksi, lipeävuotojen tai muiden vuotojen havaitsemiseksi.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti vuotojen varalta ja syöttöveden laadun varmistamiseksi.
TOC	Voidaan seurata tarvittaessa jatkuvatoimisesti, jos lauhdepiirissä on esim. glykolivaihtimia.
O ₂	Jos ilman vuoto prosessiin mahdollista, seurataan jatkuvatoimisesti.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

Varsinaisten ohjearvojen ja valvontaohjeiden ohella esityksessä tuodaan esille arvioita, mitä etuja/hyötyjä paremmalla veden laadulla sekä kattilalle että turbiinille on hyötysuhteen, korroosion tai kerrostumien kannalta. Lisäksi esityksessä on taulukoitu mahdollisia syitä ohjearvojen alituksiin tai ylityksiin, tuotu esille poikkeamien vakavuutta sekä kerrottu tarkistus- ja toimintaohjeita poikkeamatilanteisiin. Lauhteiden laatua, lauhteenpuhdistuksen tasoa, soveltuvuutta ja tarpeellisuutta on käsitelty omana kokonaisuutenaan. Ohjearvoesityksessä ei ole otettu kantaa siihen, miten lisävesi käsitellään haluttuun tasoon. On lähdetty siitä, että kaikesta raakavedestä voidaan puhdistaa vaatimusten mukaista vettä, mutta sekä tekniikat että kustannukset veden valmistuksessa voivat muuttua.