

SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN ORGAANISEN AINEEN (TOC) VÄHENTÄMINEN

Tero Luukkonen
5.3.2010

Sisällysluettelo

1. Johdanto
2. Lisäveden tarve
3. Miksi lisävettä tulee puhdistaa?
4. Kattilavesisuosituksukset
5. Orgaanisen hiilen lähteet
6. Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen vesi-höyrykierrossa
7. Orgaanisten yhdisteiden poistamisen teoriaa
8. Kokeellisen työn tuloksia
 - ▣ Vesilaitosten vertailu
 - ▣ Aktiivihiilikokeet
 - ▣ TOC-tase
9. Johtopäätökset ja lisätutkimusaiheita

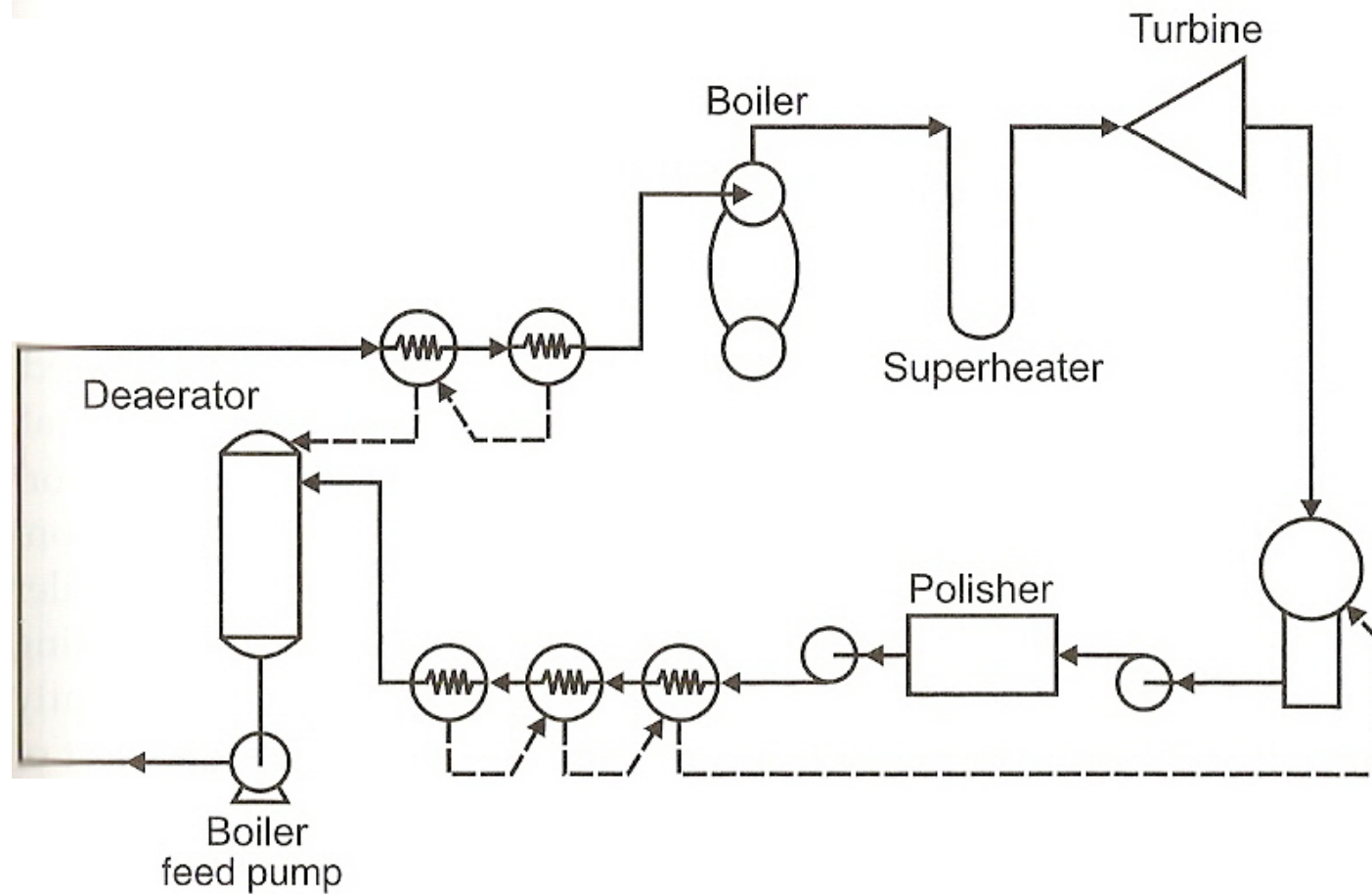
Johdanto



- Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projekti ja siihen liittyvä Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojekti.

- Tutkimuksen tavoitteet:
 - ▣ Selvittää soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä.
 - ▣ Testata puhdistusmenetelmiä (aktiivihiihtä).

Lisäveden tarve 1/3



Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 33.21.

Lisäveden tarve 2/3

- Vettä (tai höyryä) menetetään:

- Ulospuhallus

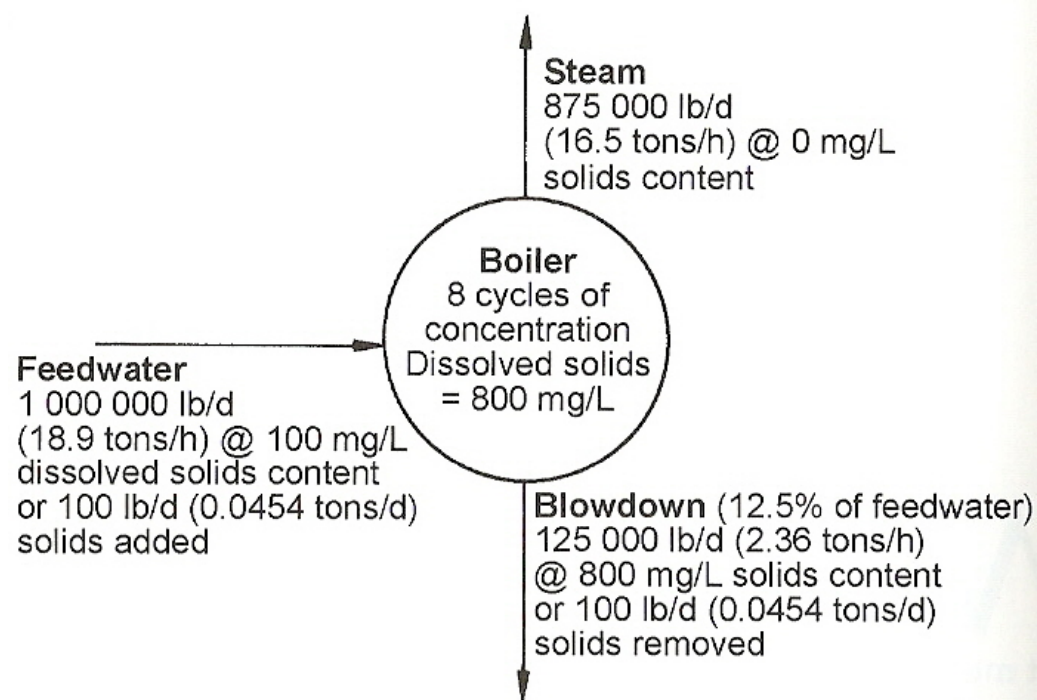
- Lauhteen kontaminaatio ja menetys

- Satunnaiset tekijät (esim. vuodot)

→ Lisävettä tarvitaan korvaamaan häviöt

- Lisäveden tarve Stora Ensolla noin 2400 m³/d ja Kemiralla 400 m³/d

Lisäveden tarve 3/3



Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 9.4.

Miksi lisävettä tulee puhdistaa?

1/2

- Lisäveden tulee täyttää tietyt laatuarvot
 - Vaadittavaan laatuun vaikuttavat:
 - Käytettävä paine ja lämpötila
 - Kattilatyypin
 - Raakaveden laatu
 - Ulospuhallus- ja lauhdeiden palautusaste
- Ei voida antaa yleispäteviä suosituksia

Miksi lisävettä tulee puhdistaa?

2/2



- Oikeanlaisella vedenkäsittelyllä vältetään
 - Saostumien syntyminen
 - Korroosio
 - Ei-toivottujen yhdisteiden kulkeutuminen höyryn mukana

Kattilavesisuositukset



- On olemassa ohjeita ja suosituksia syöttö- ja kattilavedelle sekä höyrylle
- Suosituksia ovat julkaisseet mm.
 - ▣ ABMA, ASME, NALCO, EPRI, BSI, JIS, kattiloiden valmistajat...
- Ohjearvot syöttöveden TOC:lle (Total Organic Carbon) yleensä 200 tai 100 ppb

Paine (MPa)				
	601 - 750	751 - 900	901 - 1000	1001 - 1500
Syöttövesi				
Liuenut happi (ppm O ₂)	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007
Kokonaisrauta (ppm Fe)	≤ 0,025	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
Kokonaiskupari (ppm Cu)	≤ 0,02	≤ 0,015	≤ 0,01	≤ 0,01
Kokonaiskovuus (mmol/l)	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,0005	ei määritettävissä
pH 25 °C:ssa	8,3 – 10,0	8,3 – 10,0	8,8 – 9,6	8,8 – 9,6
ei-haihtuva TOC (ppm org. C)	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2
Öljyt, ppm	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2
Kattilavesi				
Piidioksidi (ppm SiO ₂)	≤ 30	≤ 20	≤ 8	≤ 2
Kokonaisalkaliteetti (mmol/l)	≤ 2	≤ 1,5	≤ 1	ei määritelty
Vapaa OH-alkaliteetti (ppm CaCO ₃)	ei määritelty	ei määritelty	ei määritelty	ei määritettävissä
Johtokyky	1500 - 300	1200 - 200	1000 - 200	≤ 150
Höyry				
Liuenneet kiinteät aineet (ppm)	0,5 - 0,1	0,5 - 0,1	0,5 - 0,1	0,1

Orgaanisen hiilen lähteet

1. Lisäveden orgaaniset yhdisteet
 - ▣ Luonnon orgaaninen aines (NOM)
 - ▣ Ihmisen toiminnasta peräisin olevat org. yhdisteet
2. Orgaaniset kattilakemikaalit
 - ▣ Esim. pH:n ja hapen hallintaan
 - ▣ Pääasiassa orgaanisia amiineja
3. Muut lähteet
 - ▣ Maalit, öljyt, ioninvaihtohartsit...

Lisäveden orgaaniset yhdisteet: NOM



Liquid Chromatography – Organic carbon detection (LC-OCD):

1. Hydrofiiliset yhdisteet
2. Polysakkaridit ja proteiinit
3. Humusaineet (humushapot, fulvohapot, humiinit)
4. Humusaineiden hydrolysoituneet hajoamistuotteet
5. Matalan moolimassan neutraalit ja amfifiiliset yhd.
6. Matalan moolimassan org. hapot

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 1/3

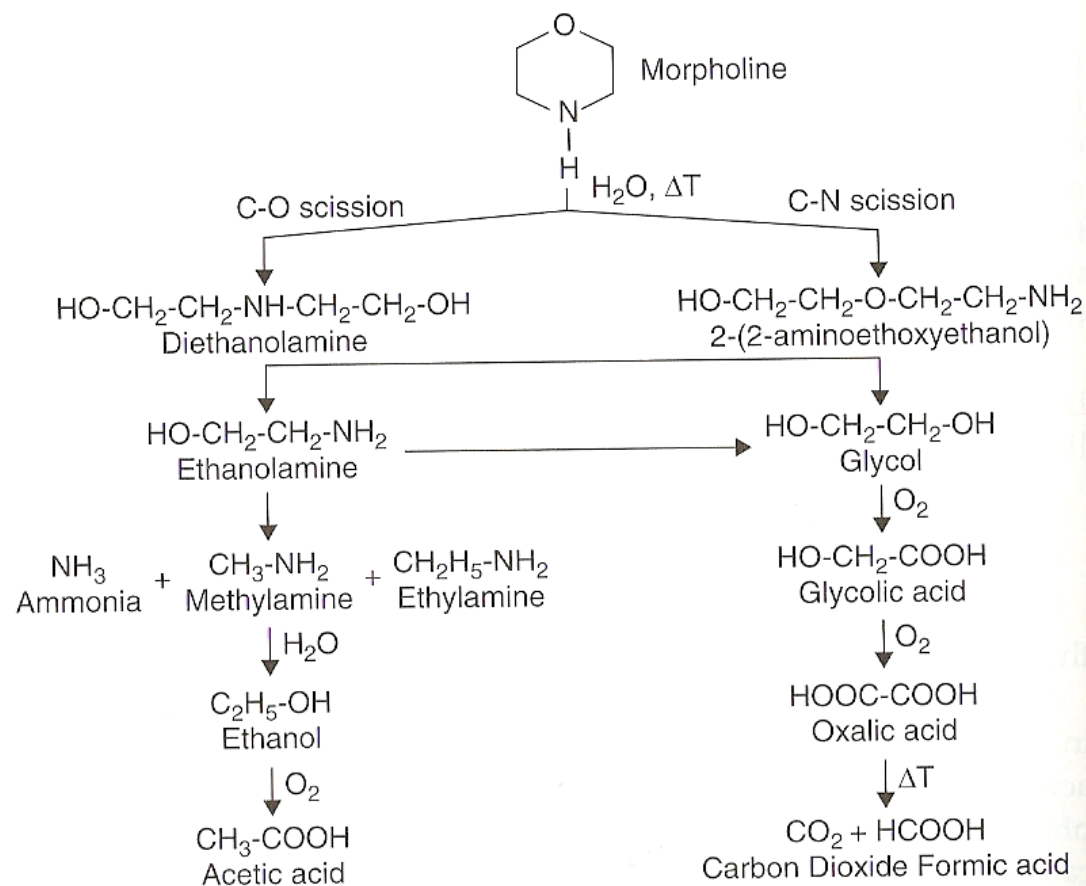
- Orgaaniset yhdisteet hajoavat tietyssä lämpötilassa ja paineessa:
 1. Hapettava reaktiotie
 - Lopputuotteet: Orgaaniset hapot ja hiilidioksidi
 2. Pelkistävä reaktiotie
 - Lopputuotteet: alkaanit, aromaattiset yhd., metaani and vety

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 2/3



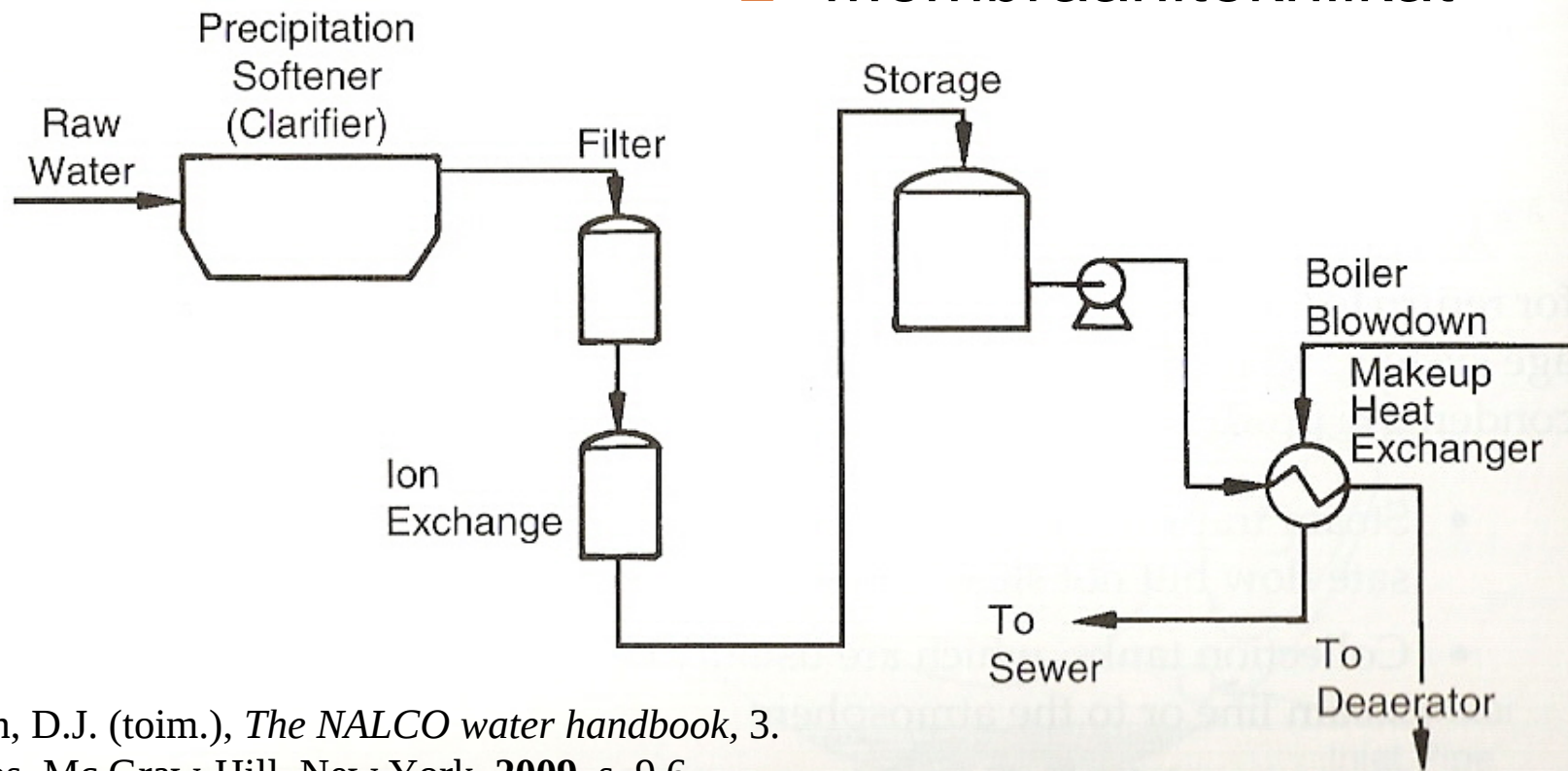
Orgaaniset hapot ja hiilidioksidi aiheuttavat korroosiota jo ppb-tasolla !

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 3/3



Orgaanisten yhdisteiden poiston teoriaa

- Koagulaatio-flokkaus
- Ioninvaihto
- Hapetusprosessit
- Aktiivihiili
- Membraanitekniikat



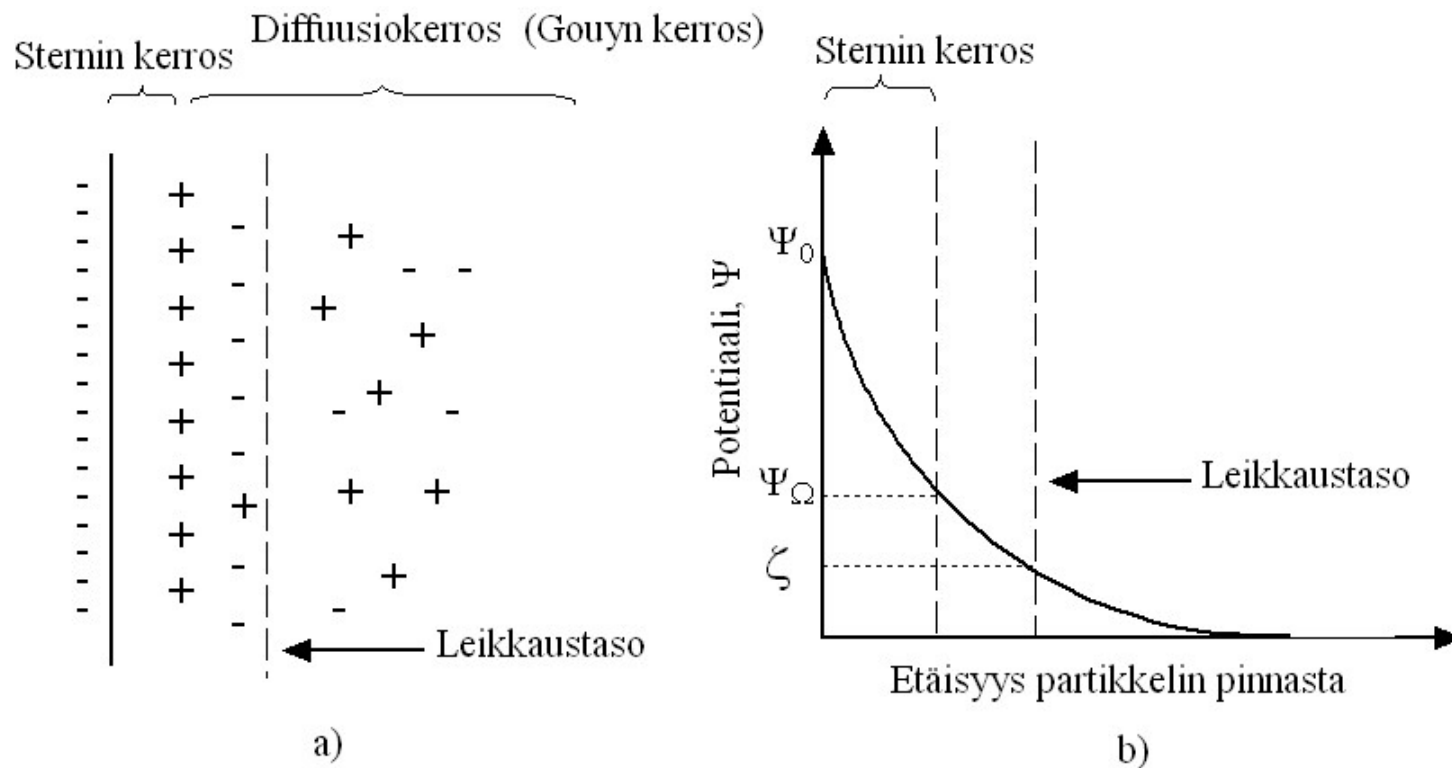
Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 9.6.

Koagulaatio-flokkaus 1/4



- Koagulaatio = kemiallinen destabiliaatio ja aggregaatio
- Flokkaus = fysikaalinen prosessi partikkelikoon kasvattamiseksi

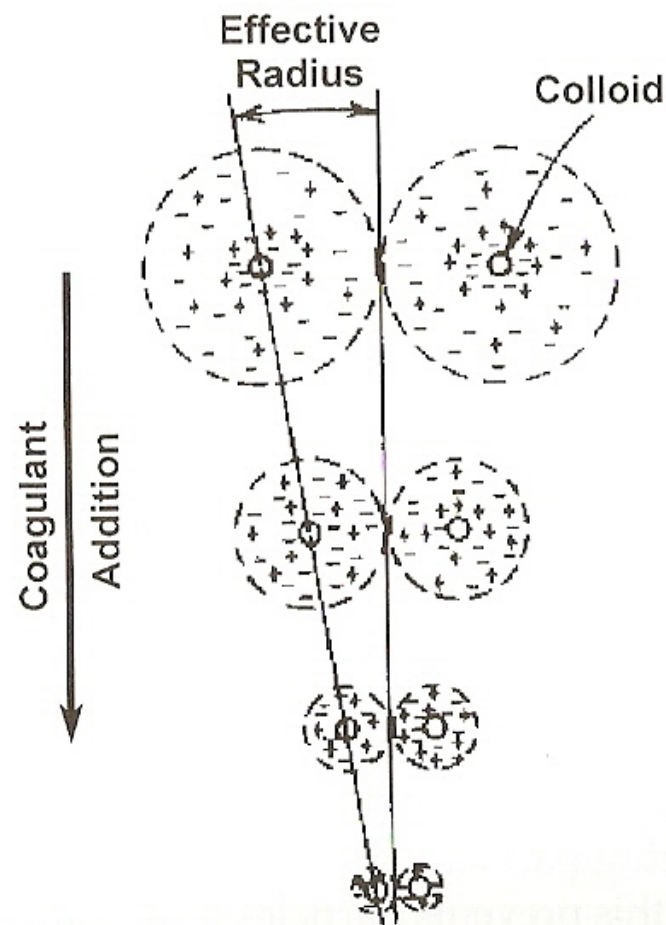
Koagulaatio-flokkaus 2/4



Benefield, L.D.; Judkins, J.F.; Weand, B.L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1982**.

Koagulaatio-flokkaus 3/4

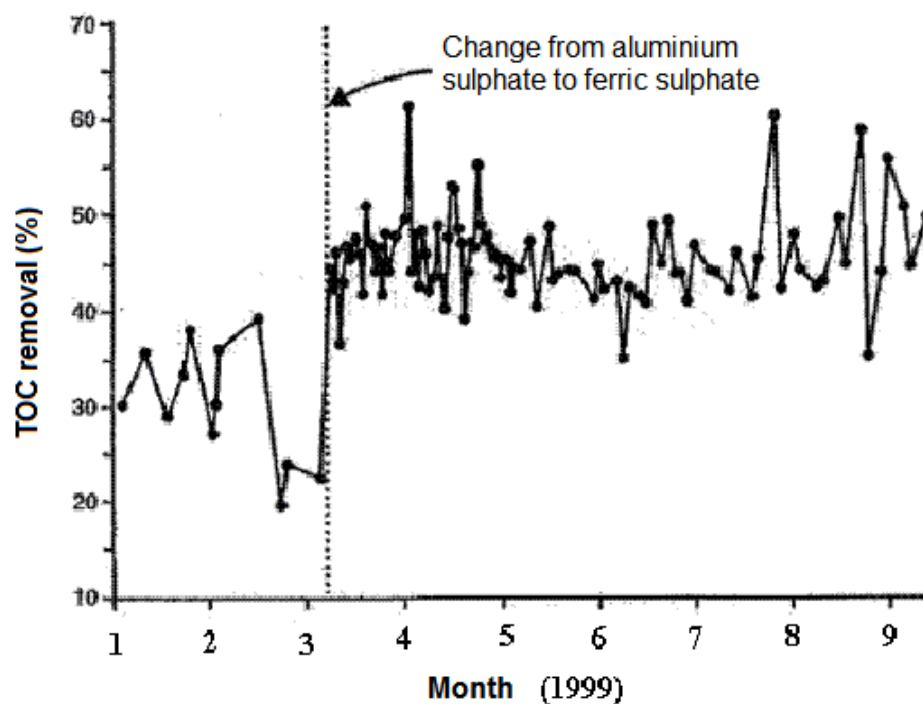
- Sähköisen kaksoiskerroksen tiivistyminen
- Pintavarauksien neutralointi
- Saostuvan aineksen "kietominen" suuremmiksi aggregaateiksi
- Partikkelien välinen silloittuminen.



Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 6.4.

Koagulaatio-flokkaus 4/4

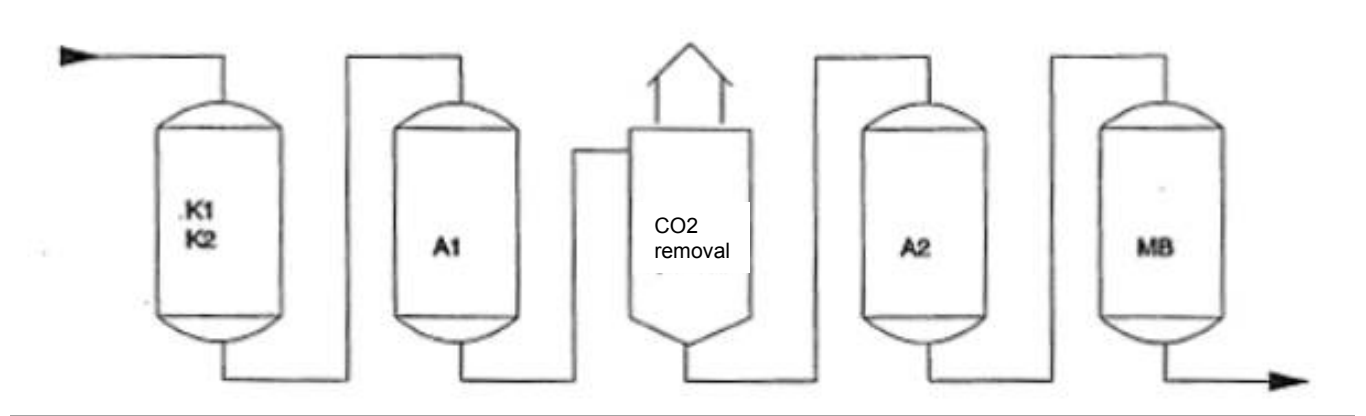
- Rauta(III) tehokkaampi kuin alumiini TOC:n poistossa



Addison-Evans water treatment plant, USA

Ioninvaihto

- Vain varatut jakeet poistuvat ioninvaihdolla



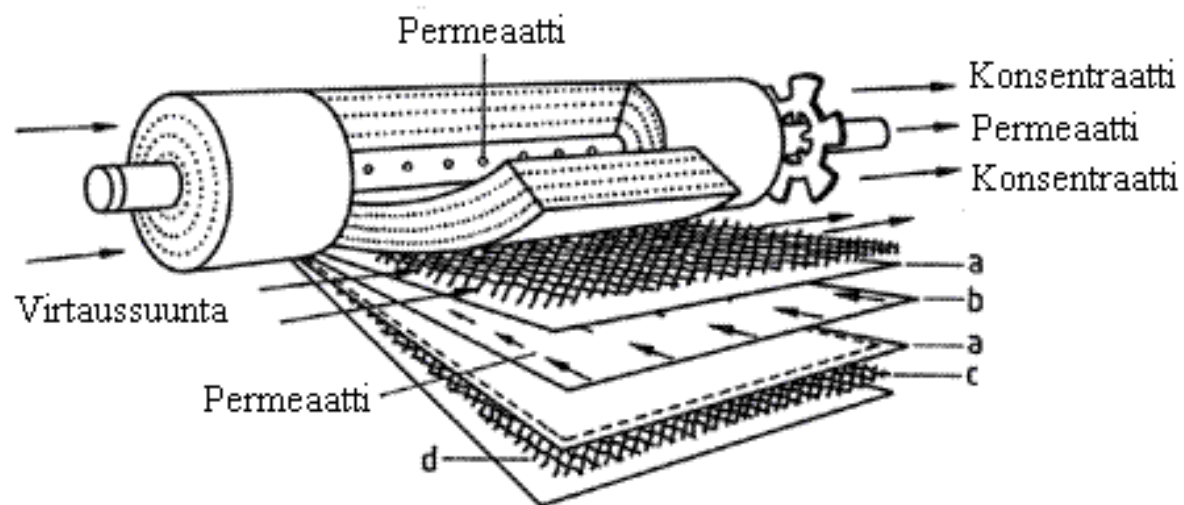
Huhtinen, M. *Höyrykattilatekniikka*, Edita, Helsinki, 2000.

Membraanitekniikat



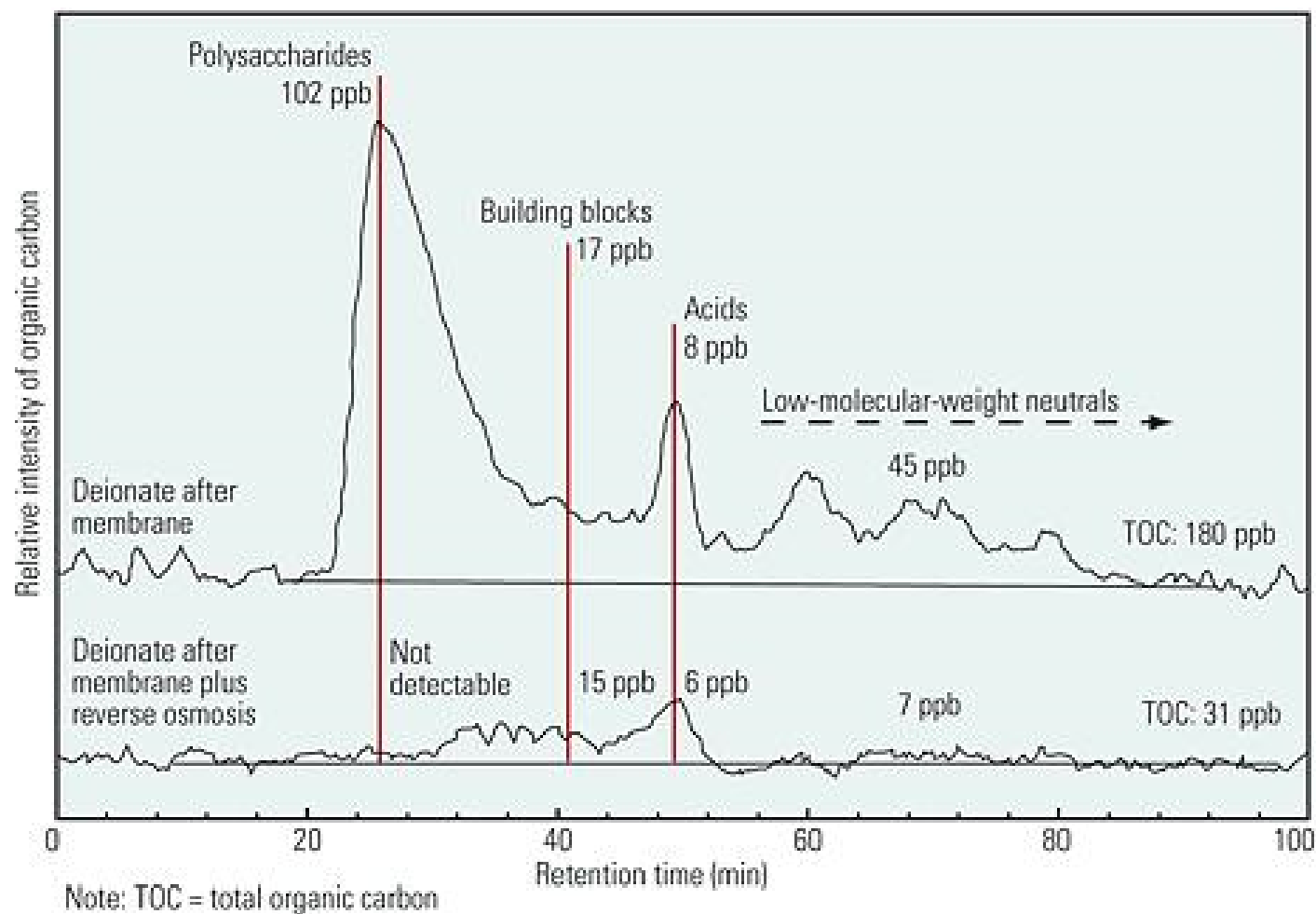
- Mikro-, ultra-, nanosuodatu ja käänteisosmoosi
- Elektrodeionisaatio, elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi
- Tehokkaita, mutta kalliita
- Kalvojen tukkeentumisongelmat

Membraanitekniikat



Rautenbach, R.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., **2009**.

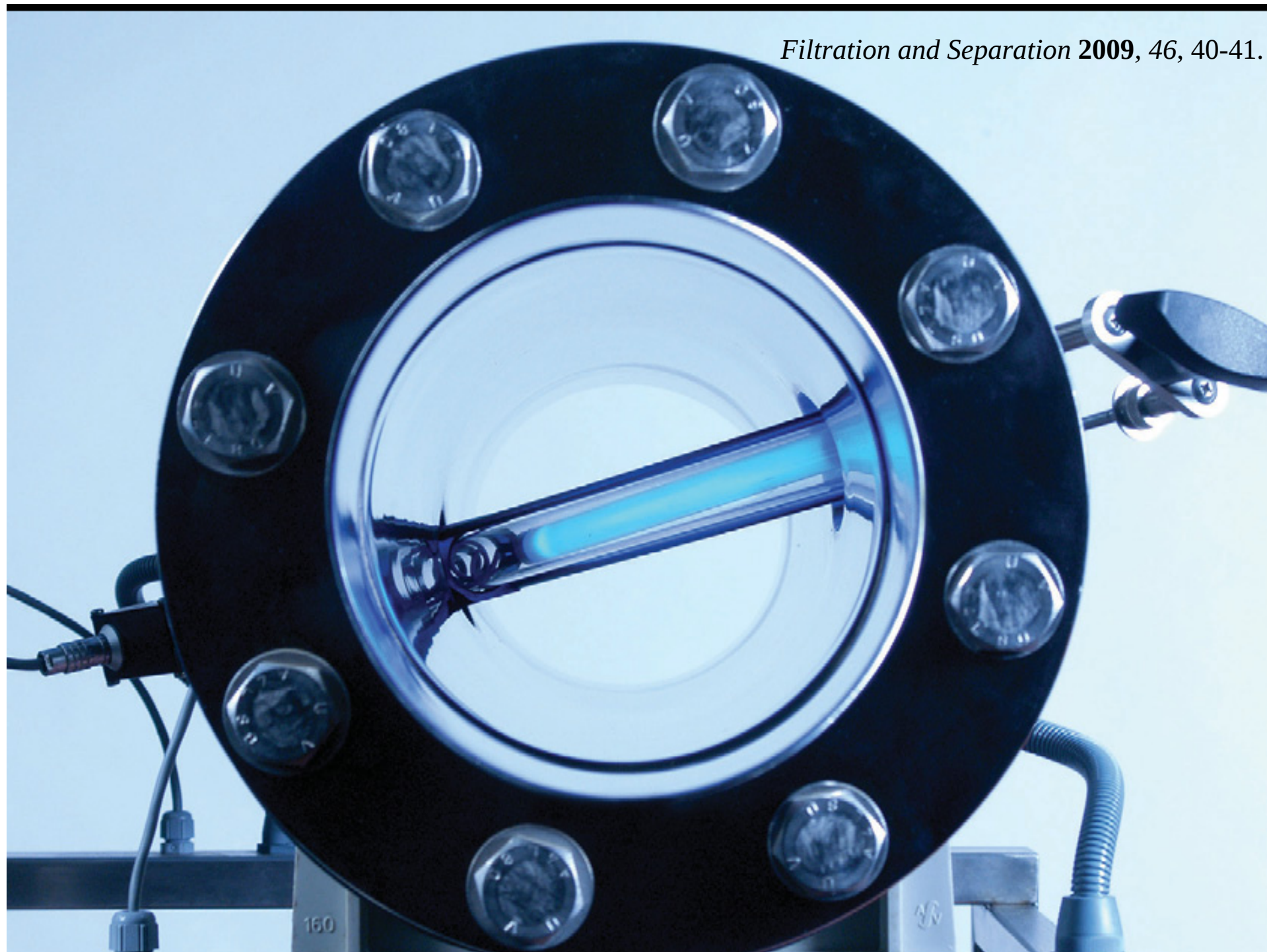
Membraanitekniiikat 2/2



Daniels, D.G. Power 2006, 150, 54.

UV-käsittely

- $\lambda = 185 \text{ nm}$
- UV-käsittelyn toimintamekanismit:
 - ▣ UV hajottaa H_2O -molekyylit hydroksyyli-radikaaleiksi ($\text{OH}\cdot$)
 - ▣ Suora UV-säteilyn absorptio



Aktiivihiiili



- Suhteellisen vähän käytetty teollisessa vedenpuhdistuksessa
- Mekaaninen (adsorptio) tai biologinen ("bioreaktori")
- Tehokas ja halpa

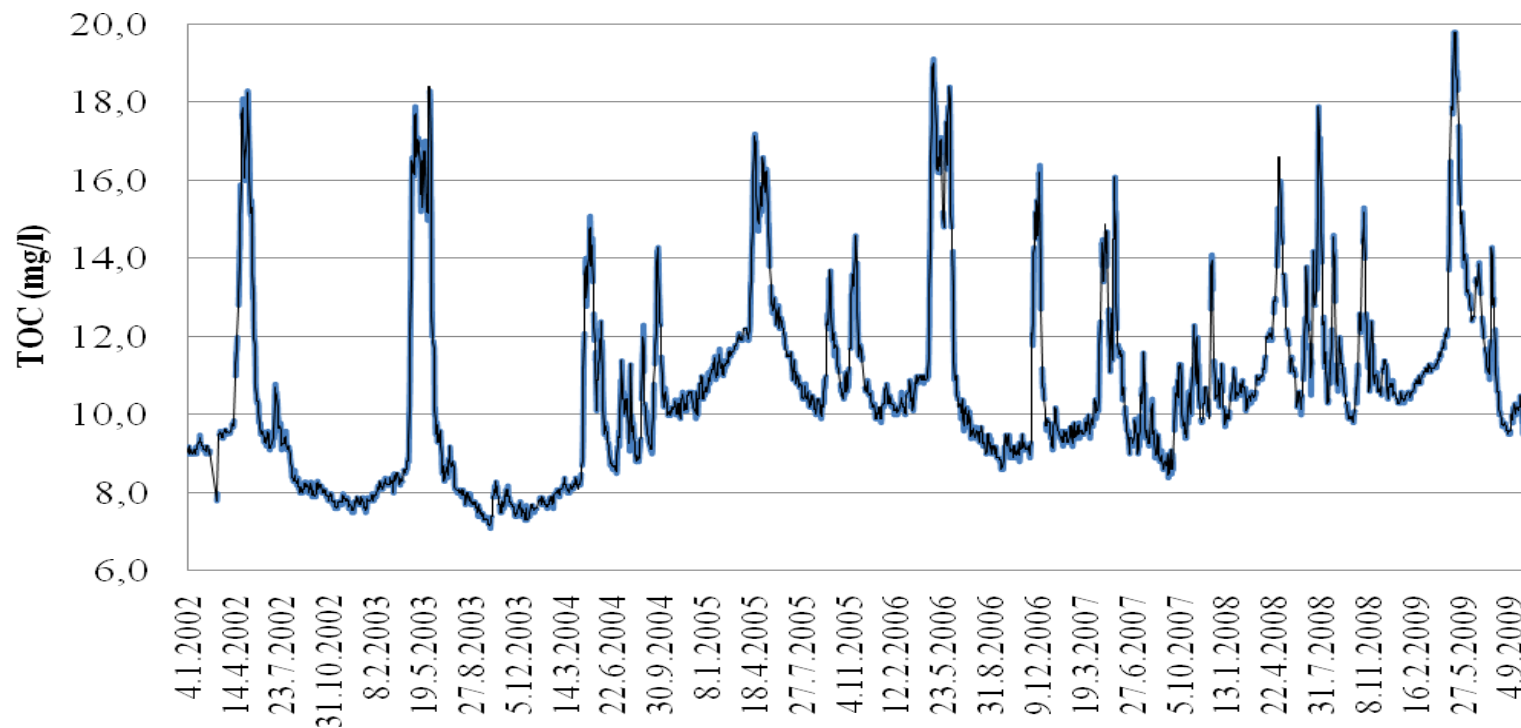
Kooste (kirjallisuusosasta)



- Suurin osa TOC:sta tulee lisäveden mukana.
- Prosessiin päätyy pääosin polysakkarideja.
- TOC hajoaa (pääosin) orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi.
- Korroosio-ongelmat jo matalilla pitoisuuksilla.
- Tehokkaat TOC-poistomenetelmät usein kalliita.
- Aktiivihiili vaikuttaa tehokkaalta ja edulliselta.

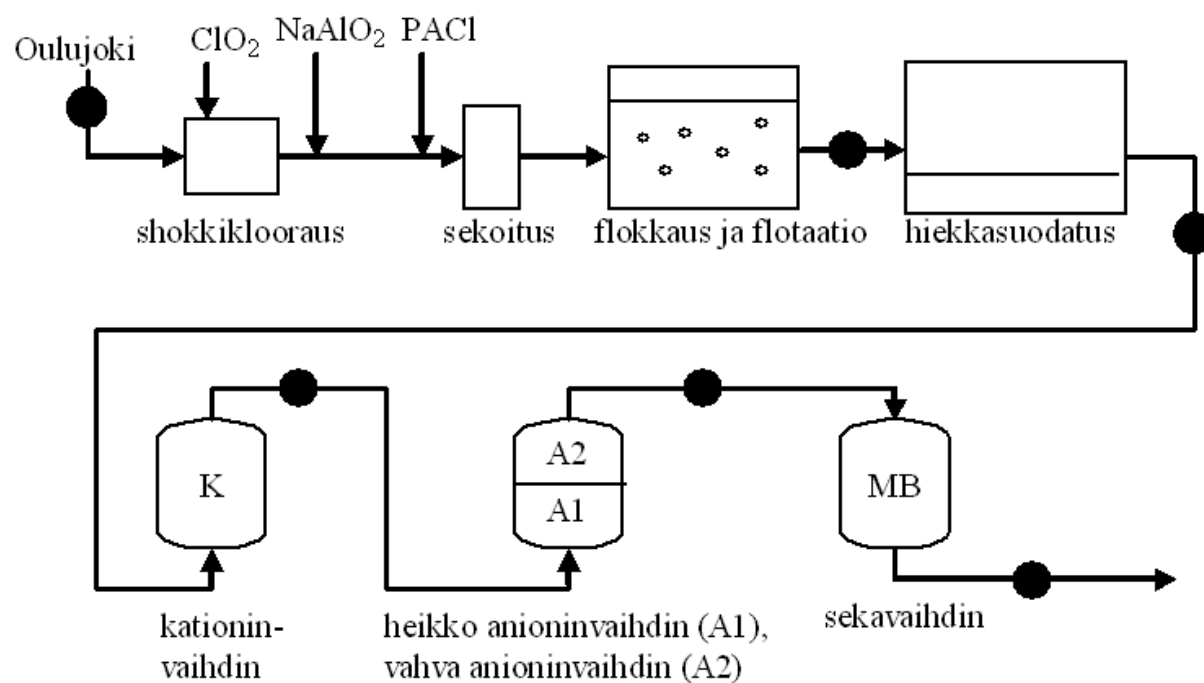
Vedenkäsittelylaitosten TOC-poistoteho

- Stora Enso, Kemira, Oulun vesi
- Yhteinen raakavesilähde, Oulujoki



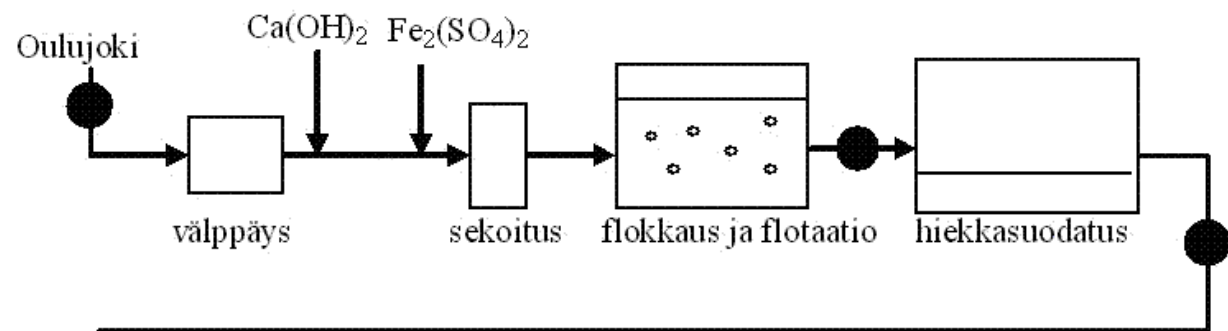
Oulujoen
TOC

Tutkittujen laitosten prosessit

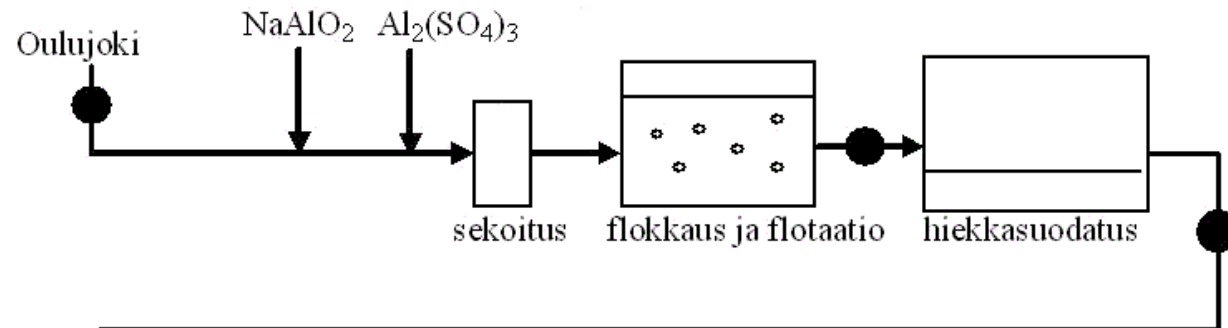
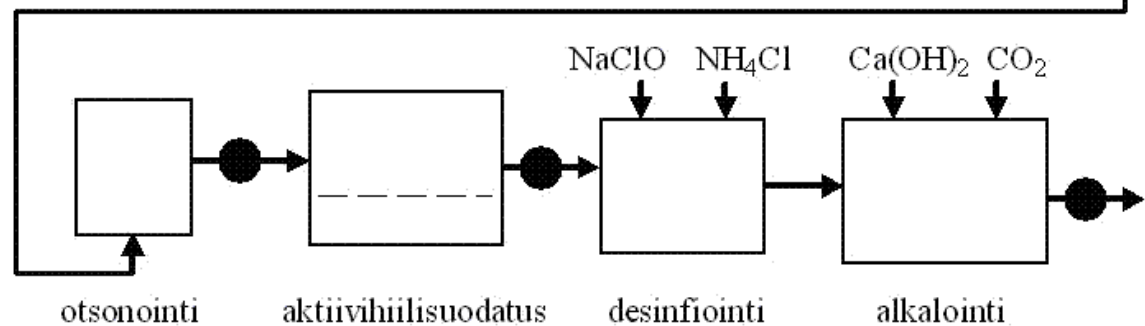


Stora Enso, Oulu

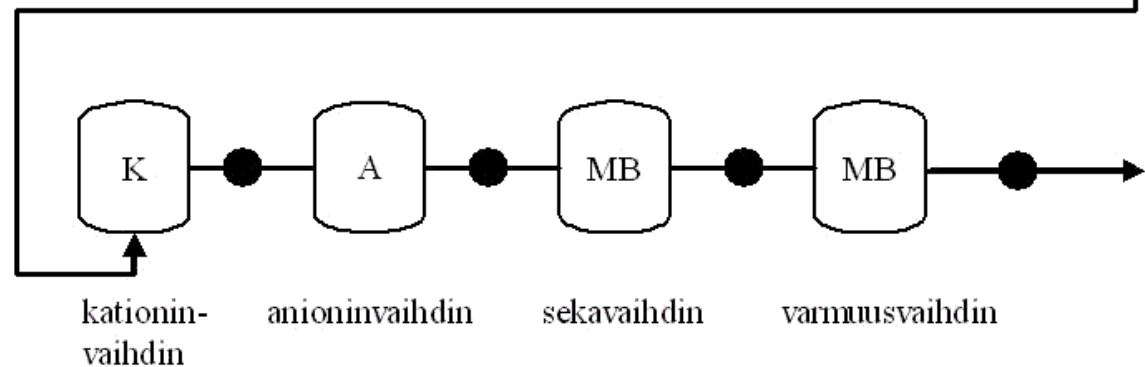
● = näytteenotto

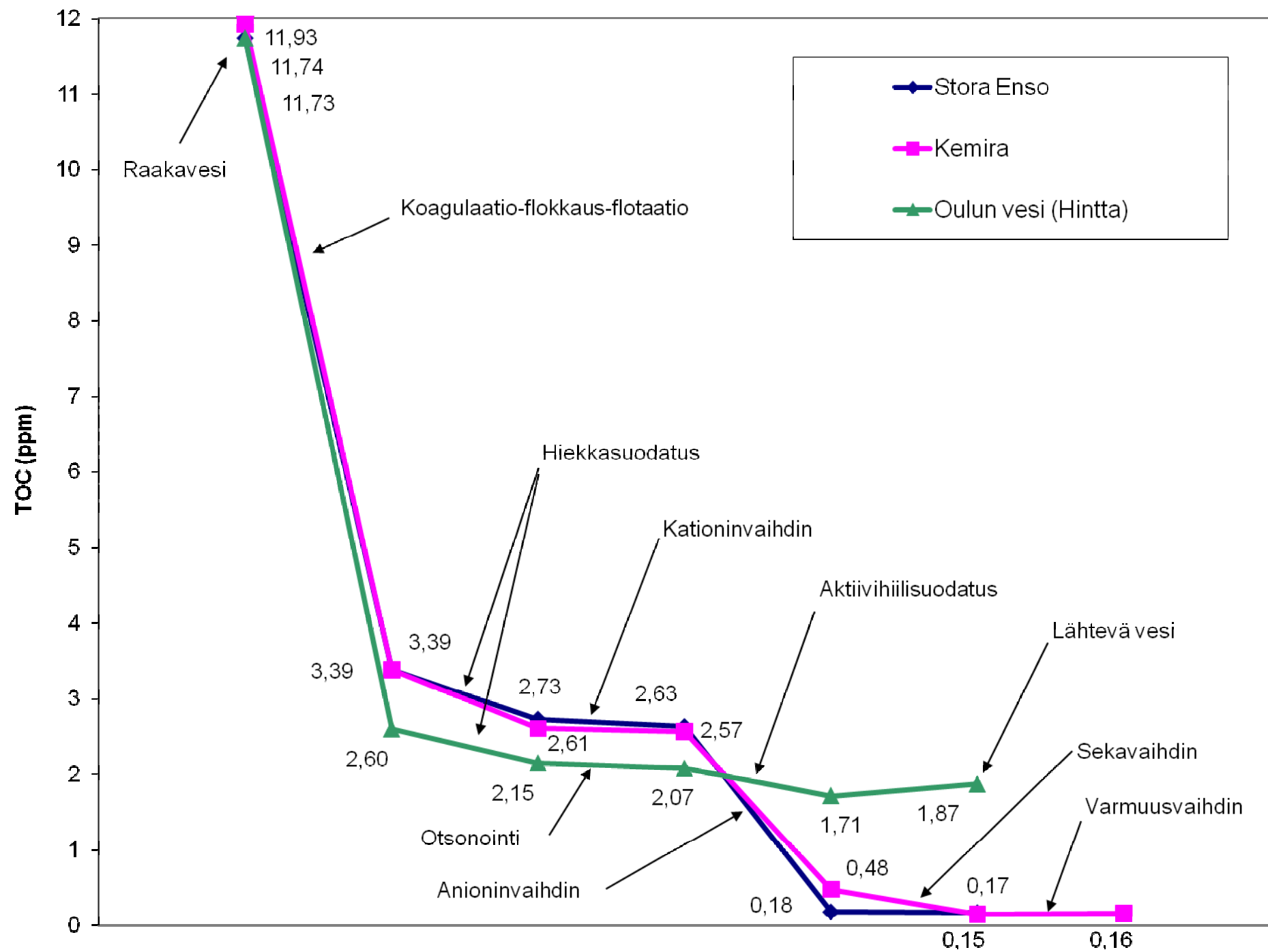


Oulun vesi (Hintta)

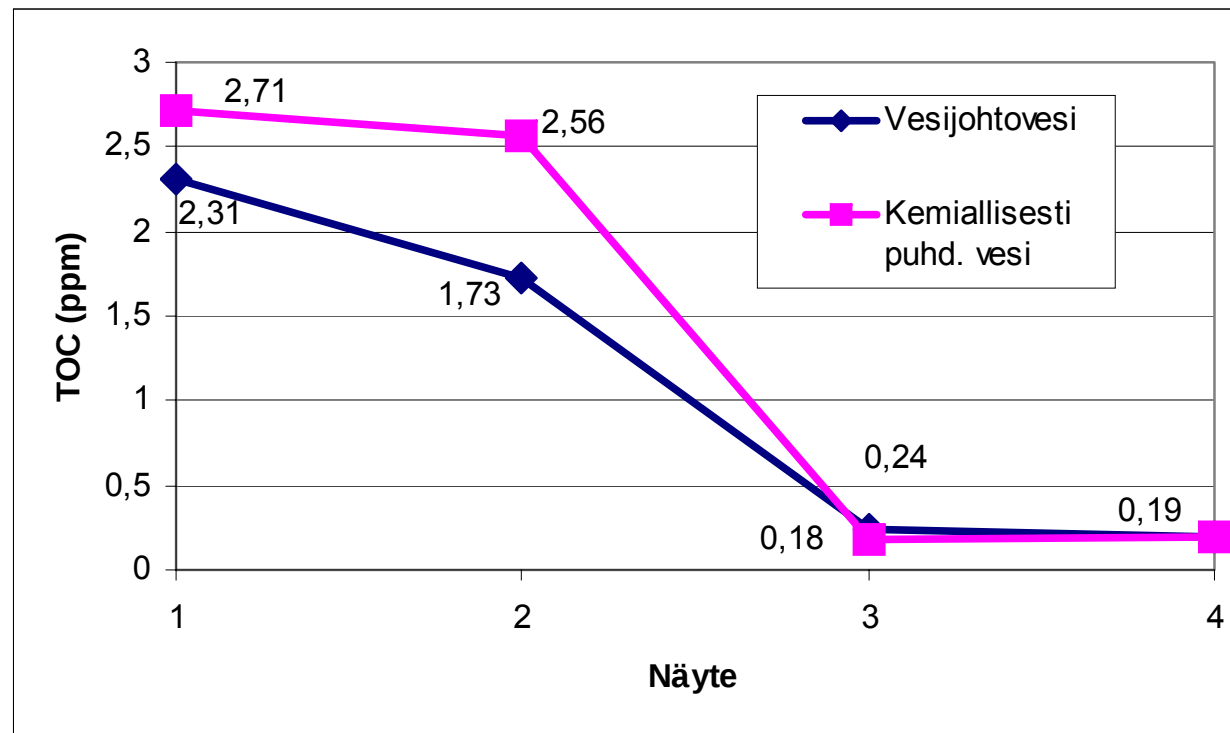


Kemira



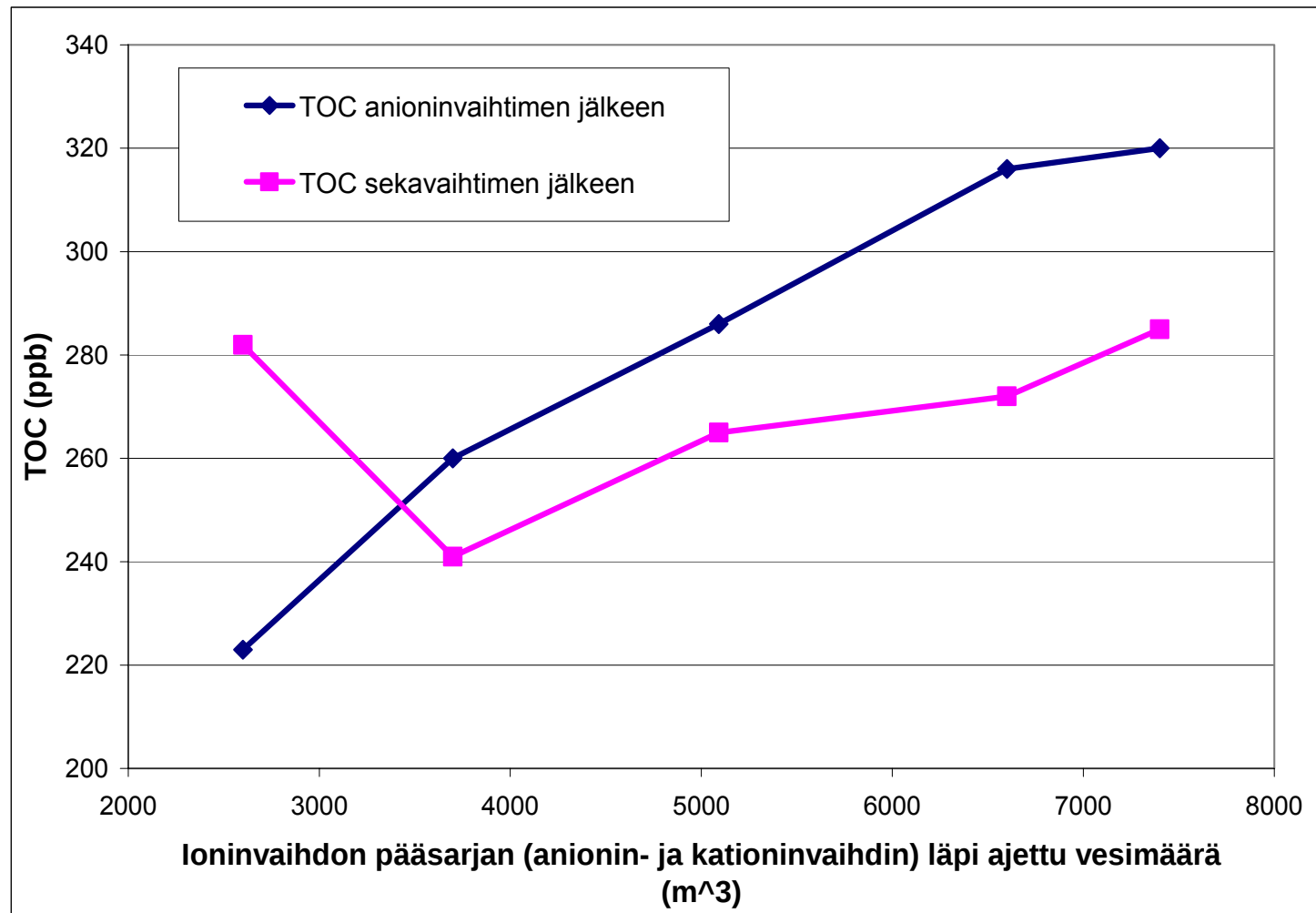


Suolanpoistoon tulevan veden laadun vaikutus



Raakaveden laadun vaikutus TOC-arvoon. Näytteet ovat: 1: ennen kationinvaihdinta, 2: kationinvaihtimen jälkeen, 3: anioninvaihtimen jälkeen, 4: sekavaihtimen jälkeen.

Ioninvaihdon ajovaihe

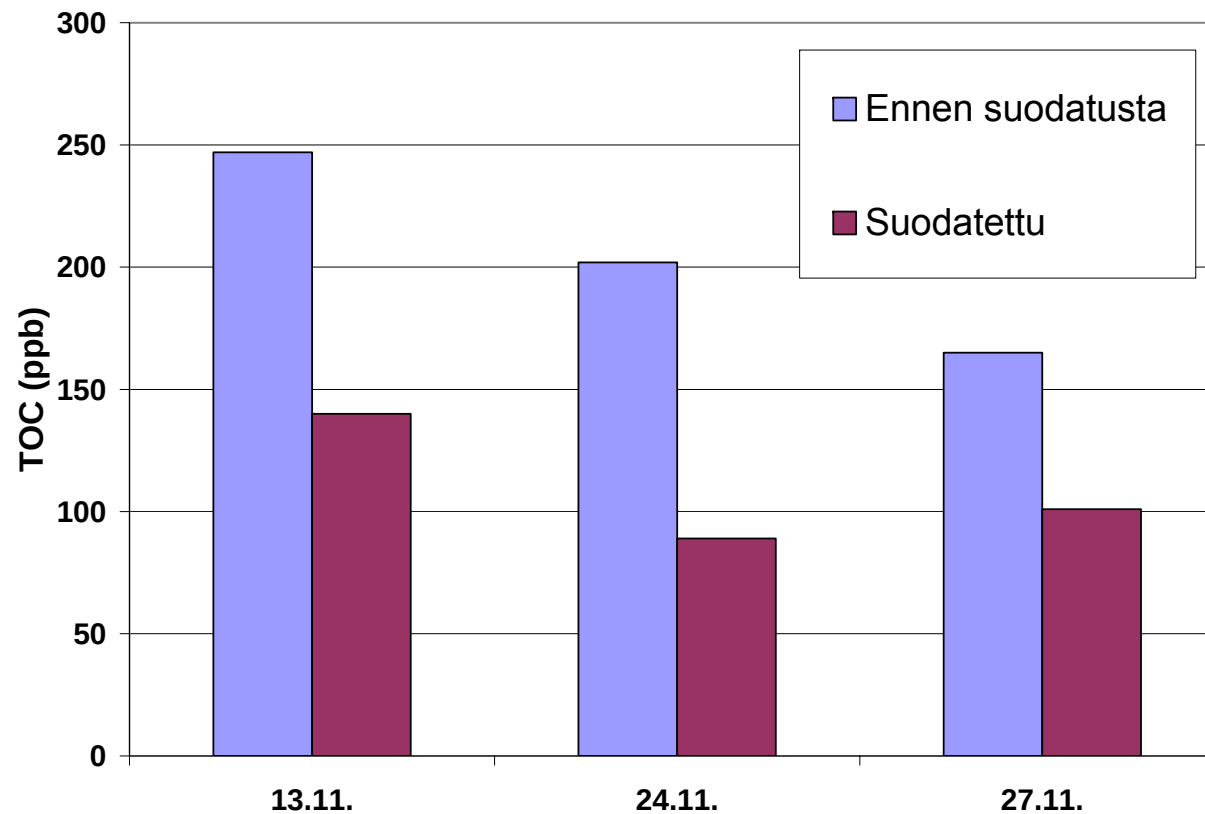


Aktiivihiilikokeet laboratorioissa

- Tehtiin kokeita Oulun veden aktiivihiilellä (kauppanimi FILTRASORB™ 400)
- Hiiltä pestiin noin kaksi viikkoa ennen kokeita
- Imusuodatuksella ja ilman
 - ▣ Imusuodatuskokeet antoivat lupaavia tuloksia
 - ▣ Ilman imusuodatusta vesi ei puhdistunut



Aktiivihiilikokeet laboratoriossa: tulokset



Imusuodatuksella toteutettujen aktiivihiilikokeiden tulokset. 13.11. ”raakavetenä” oli tislattu vesi ja 24.11. sekä 27.11. Stora Enson täyssuolapoistettu vesi.

UV-kokeet laboratoriossa



- UV-kokeissa kaksi 15 W:n, intensiteetiltään $1010 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ lamppua
- UV-käsittely ei poistanut TOC:ia
 - ▣ Aallonpituus oli liian suuri (energia liian pieni), jolloin pelkkä UV-säteily ei riitä pilkkomaan orgaanisia molekyylejä. Tarvittaisiin hapetin.
 - ▣ Mikäli orgaaniset molekyylit hajosivat, niiden hajoamistuotteet (pienemmät orgaanisen molekyylit) pitäisi poistaa jollakin menetelmällä, jotta TOC-arvo alenisi.

Pilot-aktiivihiiликokeet

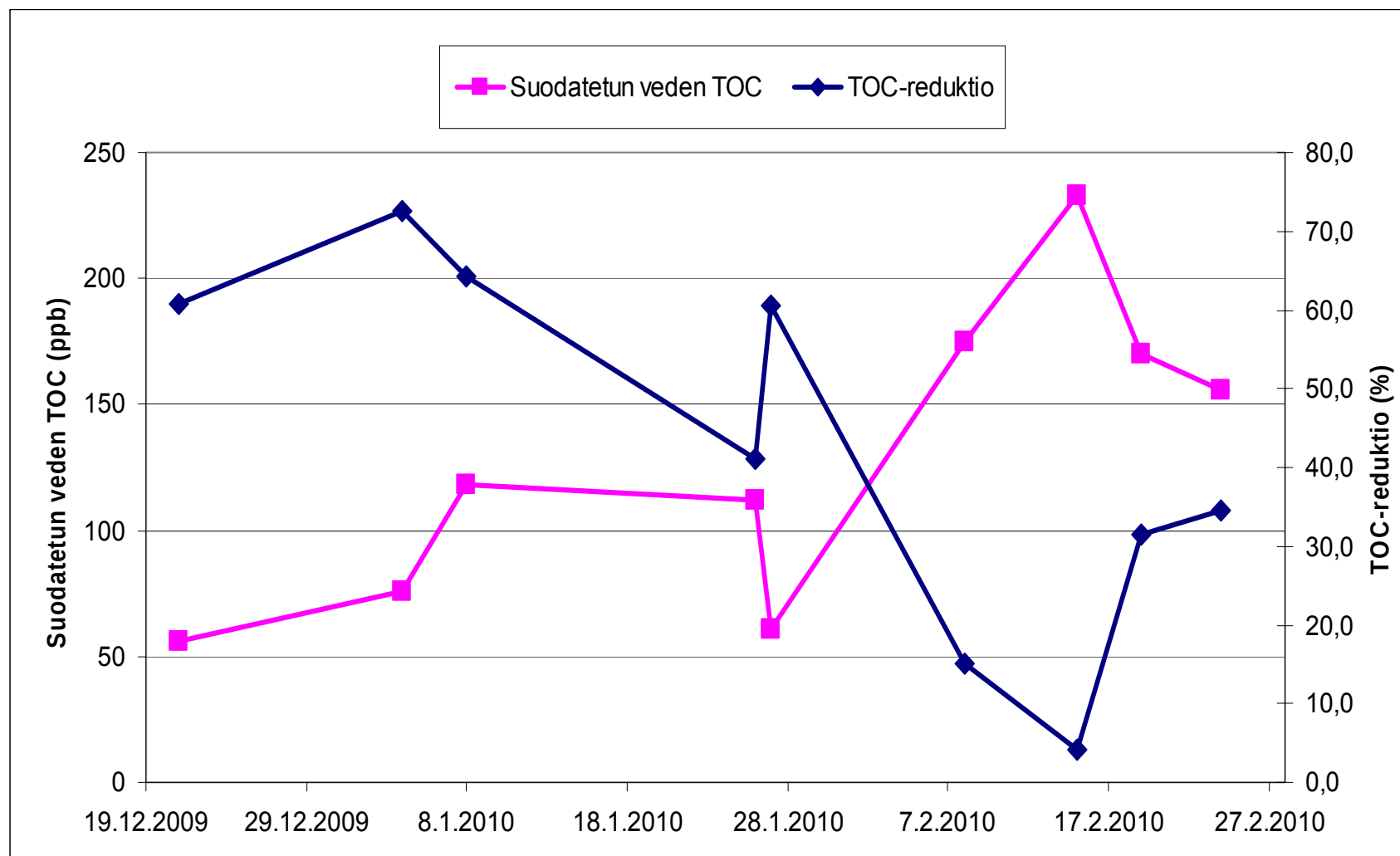


- Käytetty hiili oli tuotenimeltään AQUACARB™ 607C 14X40 (toimittaja Haarla Oy)
- Höyryaktivoitua, granulaarista, happopestyä ja hyvin puhdasta laatua

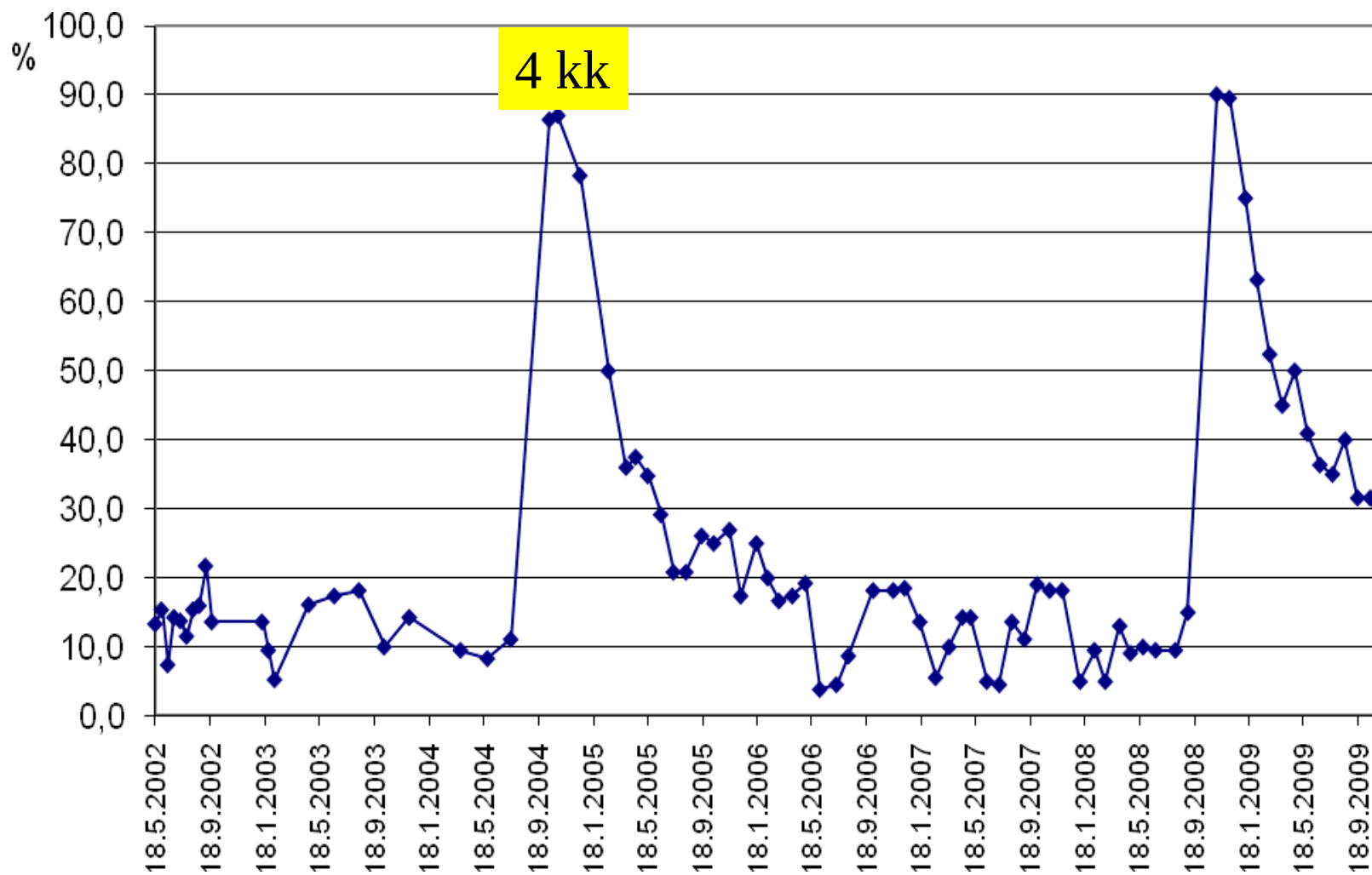
Pilot-aktiivihiiликokeet



Pilot-aktiivihiiликokeet



Oulun veden aktiivihiihliosuodatus



Virtaaman vaikutus

Virtaama (l/min.)	TOC (ppb)
(ennen suodatinta)	155
1	50
1,5	70
2	60
2,5	60
3	60
3,5	60
5 *	210
6 **	240

* = näyte otettu 8.2., suodattimelle tulevan veden TOC = 312 ppb.

** = näyte otettu 29.1., suodattimelle tulevan veden TOC = 367 ppb.

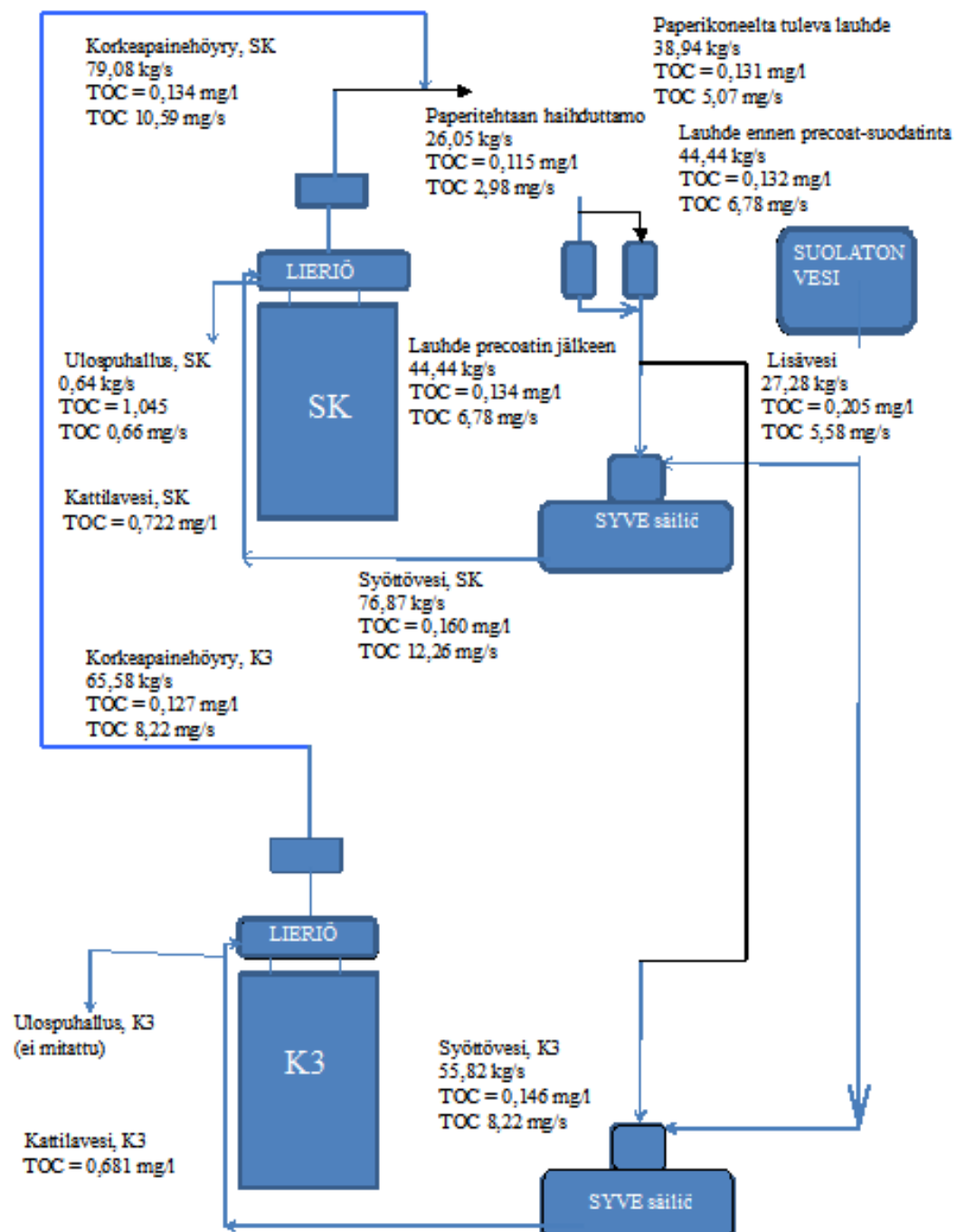
Pietarsaaren lisävesi

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppm)
Ennen suodatinta	27.1.2010	0,52
Suodattimen jälkeen	27.1.2010	0,12
Ennen suodatinta (sekavaihtimen jälkeen)	29.1.2010	0,45
Suodattimen jälkeen	29.1.2010	0,25

Vetyperoksidi ja lauhdekokeet



- Testattiin vetyperoksidin lisäämistä veteen ennen aktiivihiihisiuodatusta
 - ▣ Tavoite saada orgaaninen aines hapettumaan ja hajoamaan – kuten otsonointi ennen aktiivihiihisiuodatusta
- Lauhteiden aktiivihiihisiuodatus
 - ▣ Lauhteiden lämpötila lähes 100 °C – ongelma biologiselle aktiivihiihisiuodatukselle?



Johtopäätökset 1/3



- Rautapohjainen flokkauskemikaali poistaa TOC:ia tehokkaammin kuin alumiinipohjainen
- ”Kaupungin veden” käyttö suolanpoiston raakavetenä ei paranna täyssuolapoistetun veden laatua (yksittäisen mittauksen perusteella)
- Ioninvaihdon (pääsarjan) ajovaihe vaikuttaa vain vähän täyssuolapoistetun veden lopulliseen TOC-pitoisuuteen (yksittäisen mittauksen perusteella)

Johtopäätökset 2/3



- Vesi-höyrykierron TOC on höyrystyvää
- Tutkitussa aktiivihiilisuodattimessa virtaama (1 – 3,5 l/min.) ei vaikuttanut puhdistustulokseen
- Pietarsaaren lisävesi vaikuttaisi myös puhdistuvan aktiivihiilisuodatuksella
- Vetyperoksidin lisääminen aktiivihiilisuodatusta ennen ei tehosta suodatusta
- Lauhteiden suodatus ei onnistunut aktiivihiilellä

Johtopäätökset 3/3



- Aktiivihiilikäsittely vaikuttaa lupaavalta menetelmältä alentaa lisäveden TOC-pitoisuutta
 - ▣ Lisäselvityksiä tarvitaan kuitenkin vielä

Lisätutkimusaiheita



- Aktiivihiili
 - ▣ Biologinen toiminta vs adsorptio
 - ▣ Desinfioinnin tarve aktiivihiilisuodattimen jälkeen?
 - ▣ Käyttöjakson selvitys
- Veden kvalitatiiviset tutkimukset!
- Rautapohjaisen flokkauskemikaalin käyttö
- UV-käsittelyn (185 nm) käyttö