



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustu-
va lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella**

Ari Mikkela

10.12.2004

Raportti 8/2004

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Energia- ja ympäristötekniikan osasto

DIPLOMITYÖ

**JÄÄHDYTYKSEEN JA TÄYSSUOLANPOISTOON
PERUSTUVA LAUHTEEN PUHDISTUS
SOODAKATTILALAITOKSELLA**

Diplomityön aihe on hyväksytty energia- ja ympäristötekniikan osastoneuvoston kokouksessa 8.9.2004.

Tarkastaja: Professori Esa Marttila, LTY

Työn ohjaaja: DI Eero Ristola, Stora Enso Laminating Papers Oy

Kotkassa 4.11.2004

Ari Mikkela

Katajakatu 8 B30

53810 Lappeenranta

puh. 040-7469406

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Ari Mikkela
Nimi: **Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella**
Osasto: Energia- ja ympäristötekniikan osasto
Vuosi: 2004
Paikka: Lappeenranta

Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto

89 sivua, 17 kuvaa, 14 taulukkoa and 17 liitettä

Tarkastajat: Professori Esa Marttila, DI Eero Ristola
Hakusanat: soodakattila, lauhteen puhdistus, suolanpoisto, sekavaihdin, ioninvaihtohartsit, vesikemia, jatkuva ulospuhallus, lisävesi
Keywords: recovery boiler, condensate polishing, deionisation, mixed bed, ion exchange resin, water chemistry, continuous blowdown, make-up water

Tämän diplomityön oleellisempaan tavoitteeseen oli tutkia ioninvaihtohartsien pitkäaikaisesta toiminnallista lämpötilakestävyyttä kirjallisuustutkimuksin ja kuormituskokein. Lisäksi työssä optimoitiin taloudellisesti ja teknisesti paras kytkentävaihtoehto soodakattilan lauhteenpuhdistuslaitokselle. Tässä diplomityössä selvitettiin myös soodakattilan ulospuhallusveden sisältämien veden jälkiannostelukemikaalien ja epäpuhtauksien vaikutusta ioninvaihtohartsien vanhenemiseen.

Ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyyteen liittyvät koeajot suoritettiin Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtaalla. Koeajoja varten oli erikseen suunniteltu koeajolaitteisto, jossa lauhdenäytettä puhdistettiin patruunasuotimella ja sekavaihtimella. Sekavaihtimessa käytettiin vahvoja anioni- ja kationihartseja. Koeajoja oli yhteensä neljä kappaletta ja niissä tutkittiin hartsien lämpötilakestävyyttä ja anionihartsin silikaattivuodon riippuvuutta lämpötilasta. Lämpötilakestävyysskoeajoissa käytetyt hartsit lähetettiin Rohm and Haasille analysoitavaksi. Lopulta koeajojen tuloksia verrattiin kirjallisuudessa esitettyihin aikaisempiin tutkimuksiin.

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen optimoinnissa käytettiin apuna Kotkan ja UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtaiden kokemuksia. Kytkentävaihtoehtojen energiataseet laskettiin kuudelle eri laitokselle, joiden syöttöveden virtaukset olivat 37 – 180 kg/s. Lisäksi selvitettiin kytkentävaihtoehtojen investointikustannukset ja kertakäyttöhartsien vuotuiset kustannukset laitokselle, jossa syöttöveden virtaus oli 67 kg/s.

Ulospuhalluksen talteenottojärjestelmän energiataseet laskettiin kuudelle eri laitokselle, joiden syöttöveden virtaukset olivat 37 – 180 kg/s. Laskelmien lähtökohtana käytettiin kunkin soodakattilan ulospuhallusveden määriä, jotka selvitettiin tehdasvierailujen yhteydessä. Ulospuhallusveden epäpuhtauksien ja jälkiannostelukemikaalien pitoisuudet arvioitiin kattilaveden perusteella. Aikaisempien kokemusten perusteella arvioitiin, että ulospuhallusvesi johdettaisiin lisäveden valmistukseen ennen suolanpoistosarjoja.

Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden ja kirjallisuustutkimusten perusteella oli selkeästi nähtävissä, että etenkin anionihartsin kapasiteetti heikkeni nopeasti lämpötilan ollessa yli 60 °C. Kationihartsin suolanpoistolle kriittinen lämpötilaraja on 100 °C. Lisäksi yli 60 °C:ssa anioniharts ei pysty poistamaan silikaattia lauhteesta.

Seuraavaksi on esitelty lauhteenpuhdistuslaitoksen optimikytkentävaihtoehdot sekä vanhoille että uusille laitoksille. Vanhalle laitokselle, jossa lauhteet on puhdistettu aikaisemmin mekaanisella suotimella ja lisäveden puhdistuksessa on käytetty sekavaihdinta, paras kytkentävaihto on erilliset sekavaihtimet lauhteelle ja lisävedelle. Uudelle ja vanhalle laitokselle, jossa lauhteet on puhdistettu aikaisemmin mekaanisella suotimella ja lisäveden puhdistuksessa ei ole käytetty sekavaihdinta, paras kytkentävaihto on yhteiset sekavaihtimet lauhteelle ja lisävedelle. Lauhteen puhdistuksessa käytetyt sekavaihtimen toimintalämpötila on 45 °C molemmissa kytkentävaihtoehdoissa. Kertakäyttöhartsien käyttö osoittautui suuressa mittakaavassa kannattamattomaksi. Tämä asia tarvinnee kuitenkin jatkotutkimuksia.

Ulospuhallusveden talteenotolla saadaan energiasäästöä 6 - 53 k€/a riippuen laitoksesta. Etenkin soodakattilalaitoksissa, joissa soodakattila ja vedenkäsittelylaitos sijaitsevat lähellä toisiaan, kannattaa ulospuhallusvesi johtaa lisäveden valmistukseen. Jos edellä mainittujen laitosten etäisyydet kasvavat, saattavat ulospuhallusjärjestelmän investointikustannukset nousta kohtuuttoman suureksi. Tämä työ osoitti myös, että ulospuhallusveden epäpuhtauksilla ei ole merkittävää vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden laatuun ennen suolanpoistolaitosta ja ioninvaihtohartsien vanhenemiseen.

ABSTRACT

Author: Ari Mikkela
Title: **Utilising cooling and demineralisation for condensate polishing at soda recovery boiler plant**
Department: Department of Energy Technology
Year: 2004
Place: Lappeenranta

Master's Thesis. Lappeenranta University of Technology
89 pages, 17 figures, 14 table and 17 appendices

Examiners: Professor Esa Marttila, M.Sc Eero Ristola
Keywords: recovery boiler, condensate polishing, deionisation, mixed bed, ion exchange resin, water chemistry, continuous blowdown, make-up water

The main objective of this master's thesis was to study extended operational temperature durability of ion exchange resins by means of theoretical research and load test runs. Another objective of the study was to determine the technically and economically optimal condensate polishing system for a recovery boiler plant. The study also delved into how the boiler chemicals and contaminants contained in the blowdown water affected on the lifetime of ion exchange resins.

The test runs that were used to measure the temperature durability of ion exchange resins were performed in Stora Enso Laminating Papers Oy Kotka mills. For the test runs, a special test run device was designed, in which a condensate sample was polished using a cartridge filter and a mixed bed unit. Strong acid cation exchange resin and strong base anion exchange resin were used in the mixed bed. There were four test runs in all, in which both temperature durability of the resins and the temperature's effect on the silicate leakage of anion resin were researched. The resins used in the temperature test runs were delivered to be analysed at Rohm and Haas. Finally, the results of the test runs were compared with earlier analysis.

Operational experience gathered from Kotka and UPM-Kymmene Oy Pietarsaari mills were utilised in optimising the condensate polishing system. Energy balances for different configurations were calculated for six different plants whose feedwater streams varied between 37 kg/s and 180 kg/s. Furthermore, the investment costs for each configuration, as well as the yearly costs derived from the use of disposable resins, were calculated for a recovery boiler plant with a feedwater stream of 67 kg/s.

The energy balances for a blowdown recovery system were also calculated for six different plants whose feedwater streams were between 37 kg/s and 180 kg/s. The calculations were based on the blowdown water stream from each recovery boiler. The blowdown water streams were determined during mill visits. The amount of contaminants and boiler chemicals in the blowdown water was evaluated on the basis of boiler water properties. According to previous experiences, it was estimated that the blowdown water should be conveyed to the make-up water conditioning prior to the desalination plant.

According to the test runs on the ion exchange resins and theoretical research, it became evident that especially the capacity of anion resin decreased quickly when the temperature rose over 60°C. The critical temperature for the demineralisation of cation resin proved to be approximately 100°C. In addition, in temperatures over 60°C, anion resin was not able to remove silicate from the condensate.

Further in the study, the optimum condensate polishing configurations are given for both a new plant and an old plant. In an old plant, which previously has used mechanical filter to polish the condensate and mixed bed to demineralise make-up water, the best option is to use separate mixed beds for the condensate and the make-up water. In a plant, in which the condensate has conventionally been polished using a mechanical filter, and a mixed bed unit has not been used in the make-up water demineralisation, the best condensate system can be achieved by utilising a shared mixed bed for both the condensate and the make-up water. The operational temperature for a mixed bed in both occasions is 45°C. Disposable resins turned out to be too expensive to use in a large scale. This issue should undoubtedly be subjected to further examination in the future.

In blowdown water recovery it is possible to achieve energy savings between 6 k€/a and 53 k€/a, depending on the recovery boiler plant in question. Especially in the case of recovery boiler plants, in which the boiler and the water treatment plant are closely spaced, it would be economical to convey the blowdown water to make-up water conditioning. If the distance between the boiler and the water treatment plant is too great, the investment costs of the blowdown recovery system may become unreasonably high. This study indicates too, that the contaminants of the blowdown water do not affect the lifetime of ion exchange resins.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Suomen Soodakattilayhdistykselle osana Soodakattilat tulevaisuudessa II projektia toukokuun ja marraskuun 2004 välisenä aikana. Työn tarkastaja ja valvojana toimi Lappeenrannan Teknillisen Yliopiston puolesta professori Esa Marttila sekä ohjaajana ja toisena tarkastajana tuotantopäällikkö, DI, Eero Ristola Stora Enso Laminating Papers Oy:stä. Suuret kiitokset kuuluvat sekä Esa Marttilalle että Eero Ristolalle asiantuntevista kommentteista ja työn ohjauksesta.

Erityiskiitokset haluan osoittaa Sinikka Kurkelalle, Jorma Kiimalaiselle, Markku Äikkäälle, Pauli Takolle ja Reijo Hukkaselle arvokkaista työtä koskevista kommentteista. Kiitokset myös Kotkan tehtaan voimalaitoksen henkilökunnalle, jolta olen saanut arvokkaita neuvoja opiskeluaikani. On ollut hienoa saada työskennellä iloisten ja energisten ihmisten parissa, kiitos!

Eniten matkallani kohti diplomi-insinööriä ovat kuitenkin vaikuttaneet omat läheiseni. Haluan kiittää vanhempiani ja kaikkia niitä ihmisiä, jotka ovat tukeneet ja kannustaneet minua opiskeluaikani. Lisäksi haluan osoittaa lämpimät kiitokset Elinalle, joka on jaksanut kannustaa minua myös vaikeina aikoina.

Kotkassa 4.11.2004

Ari Mikkela

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

MERKINTÄLUETTELO

1 JOHDANTO	6
1.1 TUTKIMUKSEN LÄHTÖKOHTA	6
1.2 SOODAKATTILAN VESI-HÖYRYPIIRI	6
1.3 SOODAKATTILOIDEN LAUHTENPUHDISTUS	9
1.4 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET	10
2 SOODAKATTILALAITOKSEN SULJETTU VESI-HÖYRYPIIRI	11
2.1 VESI-HÖYRYKIERRON EPÄPUHTAUDET	11
2.1.1 <i>Epäpuhtauksien lähteet</i>	11
2.1.2 <i>Lauhde ja sen epäpuhtaudet</i>	12
2.2 SYÖTTÖVEDEN LAATUVAATIMUKSET	14
2.3 TÄYSSUOLANPOISTOON PERUSTUVA LAUHTEIDEN PUHDISTUS	17
2.3.1 <i>Yleistä</i>	17
2.3.2 <i>Ioninvaihdon kinetiikka</i>	18
2.3.3 <i>Kationihartsit</i>	19
2.3.4 <i>Anionihartsit</i>	20
2.3.5 <i>Ioninvaihtohartsien kapasiteetti</i>	21
2.3.6 <i>Sekavaihdin ja sen toimintaperiaate</i>	22
2.3.7 <i>Fyysinen ja kemiallinen stabiilisuus</i>	25
2.4 SOODAKATTILOIDEN LAUHTENPUHDISTUSPROSESSIT	30
2.4.1 <i>Kotka</i>	31
2.4.2 <i>Pietarsaari</i>	34
2.4.3 <i>Muut tehtaat</i>	38
2.4.4 <i>Yhteenvedo tehdasvierailuista</i>	38
2.5 SOODAKATTILAN JATKUVAULOSPUHALUS	39
2.5.1 <i>Yleistä</i>	39
2.5.2 <i>Ulospuhalluksen talteenottojärjestelmä</i>	40

2.6 KATTILA- JA SYÖTTÖVEDEN JÄLKIANNOSTELUKEMIKAALIT	41
2.6.1 Yleistä	41
2.6.2 Soodakattiloiden vesikemia.....	41
3 MITTAUSMENETELMÄT	44
3.1 LÄMPÖKUORMAN VAIKUTUS IONINVAIHTOHARTSEIHIN	44
3.1.1 Koeajolaitteisto	44
3.1.2 Ioninvaihtohartsien analysointimenetelmät.....	45
3.1.3 Näytteiden analysointimenetelmät	45
3.2 TASELASKENNAN TEORIA	48
3.2.1 Energia- ja massataseiden laskennassa käytetyt yhtälöt.....	48
3.2.2 Kustannuslaskelmissa käytetyt yhtälöt	49
4 KOKEELLINEN OSA.....	50
4.1 IONINVAIHTOHARTSIEN KUORMITUSKOKEET	50
4.1.1 Mittaussuunnitelma	50
4.1.2 Ioninvaihtohartsien ominaisuudet.....	51
4.1.3 Kokonaislauhteen ominaisuudet	51
4.1.4 Saostetun veden ominaisuudet	52
4.1.5 Lauhdenäytteen ominaisuudet.....	52
4.1.6 Kokemuksia mittaustapahtumasta.....	55
4.2 KYTKENTÄVAIHTOEHTOJEN ENERGIATASELASKENTA	56
4.2.1 Energiatase-laskelmat	56
4.3 JATKUVAN ULOSPUHALLUKSEN ENERGIATASELASKENTA	62
4.3.1 Energiatase-laskelmat	62
4.3.2 Kustannuslaskelmat.....	64
4.3.3 Ulospuhallusveden epäpuhtauksien pitoisuudet	65
5 TULOSTEN ANALYSOINTI	67
5.1 IONINVAIHTOHARTSIEN LÄMPÖTILANKESTÄVYYS	67
5.1.1 Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden tulokset.....	67
5.1.1 Ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyys	68
5.2 KYTKENTÄVAIHTOEHTOJEN TALOUDELLINEN OPTIMOINTI.....	70
5.2.1 Optimikytkevävaihtoehto käytössä olevalle laitokselle	72
5.2.2 Optimikytkevävaihtoehto uudelle laitokselle	73

5.3 JATKUVAN ULOSPUHALUKSEN TALTEENOTTOJÄRJESTELMÄ	74
5.3.1 <i>Energiatalous</i>	74
5.3.2 <i>Ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin</i>	77
5.3.3 <i>Käyttökokemuksia</i>	80
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	81
LÄHDELUETTELO	86

MERKINTÄLUETTELO

SYMBOLI	MERKITYS	YKSIKKÖ
a	syöttöveden suolapitoisuus	[mg/kg]
	kylläisen höyryn osuus ulospuhallusvedestä	[%]
A	kattilaveden suolapitoisuus	[mg/kg]
	sijoitettu rahamäärä	[€]
b	höyryn lauhteen suolapitoisuus	[mg/kg]
$c_{\frac{n}{j}}$	annuiteettitekijä	[-]
E	energia	[kWh], [MWh]
z	ulospuhallusvirran suhde höyryvirtaan	[%]
h	entalpia	[kJ/kg]
i	korkokanta	[%]
l	höyrystymislämpö	[kJ/kg]
m	massa	[kg], [t]
n	takaisinmaksuaika	[a]
p	paine	[bar], [MPa]
P	teho	[kW], [MW]
q_m	massavirta	[kg/s]
S	investointi	[€]
t	aika	[d], [a]
T	lämpötila	[°C]
ϕ	lämpövirta	[kW], [MW]

ALAINDEKSIT:

1, 2, 3, 4...i	tilapisteet
h	höyry
KV	kattilavesi
l	lauhde
lp	lauhteen puhdistus
lv	lisävesi
th	tuorehöyry
up	ulospuhallus

LYHENTEET

AL	Apulauhdutin
ASTM	American society for Testing and Materials
BV	bed volume, hartsikerroksen volyymi
CEN	Euroopan standardoimisliitto
DENÅ	Dansk Kedeforening + Energia-Ekono + Norsk Dampkjelforeningen + Ångpanneföreningen
ETY	Energiataloudellinen Yhdistys
G	generaattori
HA	heikko anionivaihdin, Haihduttamo
HJ	Höyrynjakelu
K	kationivaihdin, kesäkuukaudet
KE	Keittämö
KK	Kuivauskone
MB	mixed bed, sekavaihdin
PK	Paperikone
ppb	parts per billion, miljardisosa, ($1 \cdot 10^{-9}$)
ppm	parts per million, miljoonasosa, ($1 \cdot 10^{-6}$)
T	talvikuukaudet
tka/d	tonnia mustalipeän kuiva-ainetta päivää kohden
SBA	strongly basic anion exchanger, vahva emäksinen anionivaihdin
SK	Soodakattila
TB	Turbiini
TSPL	Täyssuolanpoistolaitos
VA	vahva anionivaihdin
VK	vahva kationivaihdin

1 JOHDANTO

1.1 Tutkimuksen lähtökohta

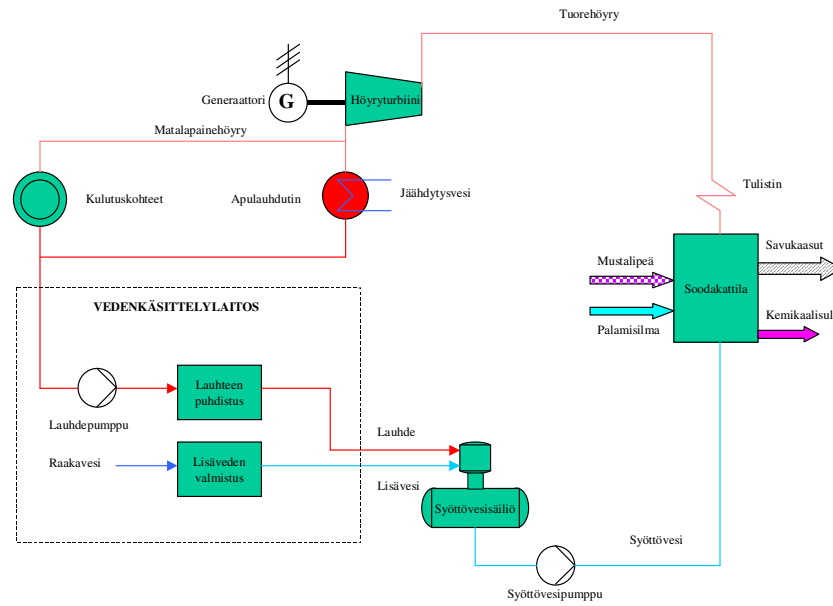
Soodakattiloiden putkistoissa kiertävällä kattilavedellä on merkittävä vaikutus kattilan käyttöikään ja käytettävyyteen. Lisäksi soodakattilat ovat osana sellutehtaan lipeäkiertoa ja energiantuotantoa, joten sen moitteeton toiminta on perusedellytys sellun ja paperin tuotannolla. Viime vuosina on merkittävästi panostettu soodakattiloiden turvallisuuteen, johon liittyy myös kattilaveden laadun seuranta.

Soodakattiloissa on viime vuosien aikana esiintynyt vakavia vaurioita, joiden seurauksena lauhteenpuhdistuslaitoksilla on otettu käyttöön täyssuolanpoistoon perustuvat ratkaisut. Suomessa käyttöönotetut laitokset on rakennettu konservatiivisesti, koska mitoitussarvoista ja käyttökokemuksista on ollut saatavissa vähän tietoa. Kuitenkin kyseisillä ratkaisuilla on merkittävä vaikutus lauhteenpuhdistuksen energiatalouteen ja toimivuuteen. Tulevaisuudessa soodakattilalaitosten käyttöpaineiden ja kokoluokan kasvaessa laitosten energiataloudellinen merkitys tulee yhä tärkeämmäksi.

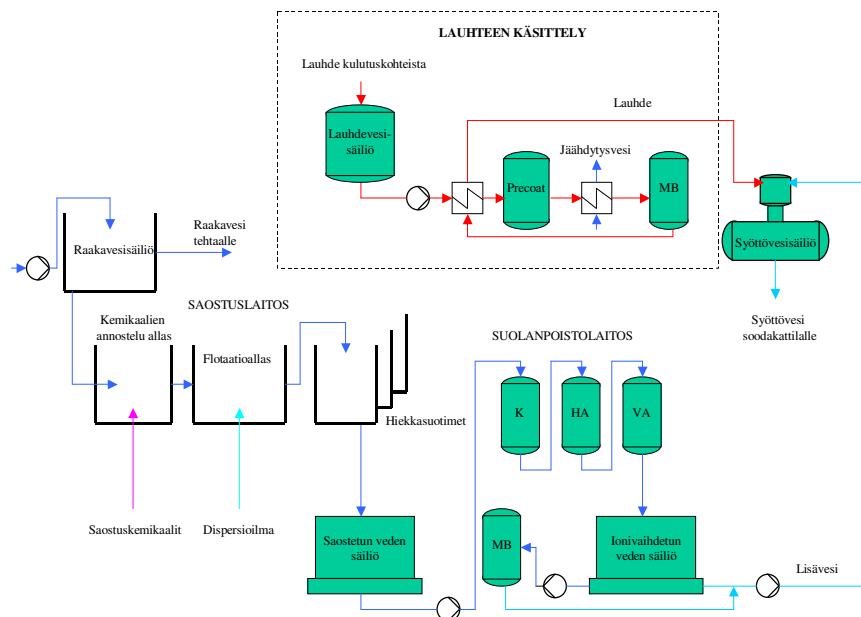
1.2 Soodakattilan vesi-höyrypiiri

Soodakattiloiden syöttövesi koostuu raakavedestä valmistetusta lisävedestä ja lauhteista. Syöttövesi johdetaan soodakattilaan, jossa mustalipeähaihduttamolta tulevan lipeän lämpöenergiaa hyödynnetään kattilaveden höyrystämisessä ja kehitetyn höyryn tulistamisessa. Soodakattilan tehtävänä on sekä ottaa talteen lipeän kemikaalit natrium ja rikki että tuottaa korkeapainehöyryä. Soodakattilassa tapahtuu pelkistävä poltto, jonka avulla mustalipeän rikki saadaan talteen pelkistetyssä muodossa - natriumsulfidina (Na_2S), joka on sellunkeiton aktiivikemikaali. Korkeapainehöyryä käytetään kulutuskohteisiin, kuten höyryturbiineihin sähkön tuottamiseksi tai prosessihöyryksi sellutehtaalle. Kulutuskohteista höyry palautetaan takaisin lauhteena lauhteenpuhdistuslaitokselle. Lauhteen maksimimaalinen palautus on tavoitteena paperi ja sellutehtaassa, koska lauhde sisältää huomattavasti vähemmän epäpuhtauksia kuin lisäveden valmistukseen käytettävä raakavesi. Lauhteiden kierrätyksen tehostamisella alennetaan vedenkäsittelykustannuksia ja säästetään energiaa, koska palautetun lauhteen lämpötila on huomattavasti korkeampi kuin lisäveden lämpötila. (Huhtinen et al. 2000)

Kuvissa 1 ja 2 on esitelty tyypillinen soodakattilalaitoksen vesi-höyrypiiri ja vedenkäsittelylaitos.



Kuva 1. Soodakattilan vesi-höyrypiiri



Kuva 2. Kotkan tehtaiden vedenkäsittelylaitos

Kuvaan 2 on rajattu katkoviivalla alue, joka käsittää tämän diplomityön aihealueen eli lauhteen puhdistusprosessin. Lisäksi työssä tarkastellaan jatkuvan ulospuhalluksen ja kattilaveden jälkiannostelukemikaalien vaikutuksia soodakattilalaitoksen energiatalouteen.

Höyryn käyttökohteesta riippuen lauhde saattaa sisältää runsaasti epäpuhtauksia, jotka aiheuttavat korroosiota ja kerrostumia. Tyypillisiä lauhteen mukana tulevia epäpuhtauksia ovat korroosiotuotteet ja raakavesivuodoista tulevat suolat ja happi. Jotta nämä epäpuhtaudet voidaan poistaa vesi-höyrypiiristä, on tehtävä toimenpiteitä, joilla luodaan kattilalaitoksen vesi-höyrypiiriin suotuisat olosuhteet. Vedenkäsittelyllä tarkoitetaan toimenpiteitä, joita ovat lisäveden valmistus, lauhteen puhdistus, terminen kaasunpoisto, kemikaalien jälkiannostelu ja kattilan ulospuhallus.

Soodakattilan vesi-höyrypiirin epäpuhtauksien pitoisuuksien seurannassa käytetään apuna syöttö- ja kattilavesisuosituksia, joiden perusteella on myös laadittu taulukossa 1 esitetyt Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtaiden soodakattilan vesi-höyrypiirin ohjearvot. Kyseiset arvot on modifioituna vastaamaan 160 bar paineluokkaa. Taulukossa esitettyjen ohjearvojen perusteella voidaan arvioida, millaisia epäpuhtauspitoisuuksia esimerkiksi tulistetussa höyryssä saa olla.

Taulukko 1. Kotkan tehtaiden vesi-höyrypiirin ohjearvot modifioituna vastaamaan 160 bar paineluokkaa

Suure	Yksikkö	Raakavesi ³⁾	Lisävesi	Lauhde ²⁾	Syöttövesi	Kattilavesi ⁴⁾	Tulistettu höyry
pH		6,0 - 7,5	6 - 8	≥6	8,5 - 9,5	8,7 - 9,4	8,5 - 9,3
Sähkönjohtavuus ¹⁾	mS/m	<10	<0,06	<0,03	<0,02	<2,5	<0,02
Kaliumperman-ganaattikulutus	mg/l	<30	<3	<3	<5	<5	-
Silikaatti (SiO ₂)	mg/l	-	≤0,01	<0,02	<0,02	<0,35	-
Natrium (Na)	mg/l	-	≤0,01	<0,02	-	<5	<0,01
Kovuus (Mg + Ca)	mval/l	-	≤0,001	≤0,001	≤0,001	-	-
Happipitoisuus (O ₂)	mg/l	-	-	-	<0,02	-	-
Kokonaisrauta (Fe)	mg/l	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Kokonaiskupari (Cu)	mg/l	-	-	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003

1) Sähkönjohtavuuden ohjearvot annettu jatkuvatoimiselle mittaukselle

2) Ohjearvo lauhteen puhdistuksen jälkeen

3) Kotkan tehtaiden käyttämän raakaveden suositusarvoja

4) Kattilaveden arvot on laadittu DENÅ:n 160 bar ohjearvojen mukaan.

1.3 Soodakattiloiden lauhteenpuhdistus

Suomessa Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtailla ja UPM-Kymmene Oy Pietarsaaren tehtailla soodakattiloiden lauhteen puhdistus perustuu lauhteiden jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon. Tällainen lauhteen puhdistusprosessi on kaksivaiheinen: mekaaninen suodatus ja ioninvaihtopuhdistus. Mekaanisina suotimina käytetään pääasiassa patruuna- ja precoatsuotimia, jota voidaan käyttää myös ioninvaihtimena käyttämällä suodatusmassana ioninvaihtohartsia. Sähkömagneettisia sekä paperisuotimia ei nykyisin juurikaan käytetä lauhteen mekaaniseen puhdistukseen.

Lauhteen sisältämien ionimuotoisten epäpuhtauksien poistoon käytetään sekavaihdinta, jossa on sekä vahvaa kationihartsia että vahvaa anionihartsia. Oikein mitoitettu ja suunniteltu sekavaihdin puhdistaa lauhteen riittävän puhtaaksi, jotta puhdistetun lauhteen laatua täyttää syöttövedelle asetetut vaatimukset. Sekavaihtimen sisältämät kationi- ja anionihartsit edellyttävät lauhteen lämpötilan alentamista, koska anionihartsin ioninvaihtokapasiteetti alenee lämpötilan noustessa yli 50 °C:een. Ennen sekavaihdinta lauhteen lämpötilaa säädetään apujäähdyttimillä, joissa jäähdytysvetenä käytetään raakavettä tai sekavaihtimelta tulevaa puhdistettua lauhdetta kytkennästä riippuen. Sekavaihtimelta tulevan jäähtyneen lauhteen hyödyntäminen kuuman kokonaislauhteen jäähdyttämisessä parantaa merkittävästi laitoksen energiataloutta.

1.4 Tutkimuksen tavoitteet

Diplomityön tavoitteena on tutkia lauhteen jäähdytykseen perustuvien lauhteenpuhdistuslaitoksissa mahdollisia kytkentävaihtoehtoja, mitoitusarvoja ja käyttökokemuksia. Työn pääpaino on selvittää ioninvaihtimien kationi- ja anionihartsien pitkäaikaista toiminnallista lämpötilakestävyyttä kirjallisuustutkimuksin ja kuormituskokein eri lauhteiden lämpötila-arvoilla ja optimoida eri kytkentävaihtoehdot lauhteenpuhdistuslaitokselle. Lisäksi työssä selvitetään veden jälkiannostelukemikaalien ja jatkuvan ulospuhalluksen vaikutuksia ioninvaihtoyksiköiden hartsien vanhenemiseen. Myös jatkuvan ulospuhallusveden takaisin kierrätyksen energiataloudellisuus selvitetään.

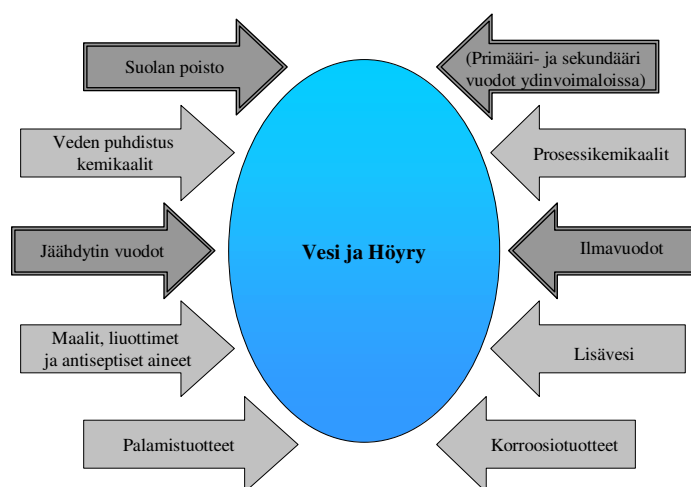
2 SOODAKATTILALAITOKSEN SULJETTU VESI-HÖYRYPIIRI

Viime vuosina teollisuudessa on panostettu merkittävästi voimavaroja erilaisten neste- ja materiaalivirtojen talteenottoon. Soodakattilan vesi-höyrypiiri muodostaa myös oman kiertojärjestelmän. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan mahdollisuuksia vesi-höyrypiirin sulkemiseen sekä tutkitaan, mitä toimenpiteitä on tehtävä prosesseista palautuville lauhteille ennen kuin ne voidaan uudelleen hyödyntää soodakattilassa.

2.1 Vesi-höyrykierron epäpuhtaudet

2.1.1 Epäpuhtauksien lähteet

Luonnonvesien sisältämät epäpuhtaudet voidaan luokitella hiukkaskoon ja kemiallisten ominaisuuksien mukaan karkeisiin, kolloidisiin ja liuenneisiin epäpuhtauksiin. Karkeisiin epäpuhtauksiin kuuluvat orgaaniset jätteet ja mineraalit, joiden hiukkaskoko on suurempi kuin 100 nm. Vastaavasti kolloidisten epäpuhtauksien ryhmän muodostavat pääasiassa elollisten luonnon jätteiden hajoamistuotteet, kuten humus, öljy ja rasva. Eräät epäorgaaniset yhdisteet, kuten erilaiset rautayhdisteet (magnetiitti ja ruoste) ja silikaattiseokset (savi), kuuluvat kolloidisiin epäpuhtauksiin. Kuvassa 3 on esitetty vesi-höyrykieron epäpuhtauksien lähteet. (Jonas 1989)



Kuva 3. Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet

Kuvassa esitetyt tummennetut nuolet edustavat ryhmää, joista epäpuhtauksia pääsee usein vesi-höyrykiertoon. Etenkin sellutehtaissa ilma- ja jäähdytinvuodot ovat yleisiä, koska lauhde syntyy erilaisista prosesseista. Kolloidinen silikaatti, rauta (Fe), orgaaniset epäpuhtaudet, ylimääräinen happi (O_2) ja hiilidioksidi (CO_2) voivat olla peräisin raakavedestä valmistetusta lisävedestä. Riippuen lauhteen ja lisäveden jäähdytyksessä käytetyistä kemikaaleista jäähdytinvuodot voivat aiheuttaa happamuutta tai alkalisuutta. (Jonas 1989)

2.1.2 Lauhde ja sen epäpuhtaudet

Syöttövedeksi kelpaavalta kulutuspisteissä lauhtuneelta höyryltä eli lauhdevedeltä edellytetään samoja laatuvaatimuksia kuin raakavedestä puhdistetulta lisävedeltä. Normaalitylanteessa lauhteet sisältävät vähemmän epäpuhtauksia kuin lisävesi. Lisäksi lauhteiden lämpötila on korkeampi kuin lisäveden lämpötila, joten lauhteenkierrätys on energiataloudellisesti kannattavaa.

Lauhteen sisältämät epäpuhtaudet kuuluvat pääasiassa liuenneisiin epäpuhtauksiin. Lauhteeseen liuenneet suolat ovat dissosioituneet eli jakautuneet positiivisiksi katio-neiksi ja negatiivisiksi anioneiksi. Hapot ovat aineita, jotka liuetessaan hajaantuvat vetyioneiksi (H^+) ja anioneiksi. Vastaavasti emäksiset aineet liuetessaan hajaantuvat kationeiksi ja hydroksyyli-ioneiksi (OH^-). Vesiliuoksen happamuuden ja emäksisyyden määräävät vetyionien ja hydroksyyli-ionien suhteet. Vesiliuos on hapan, jos vetyioneita on enemmän kuin hydroksyyli-ioneita. (Isoaho et al.1986)

Lauhde sisältää silikaattia (SiO_2) ja liuenneita kaasuja, kuten typpeä (N_2), happea ja hiilidioksidia. Kaasuja syntyy myös kattilavedessä vetykarbonaattien ja karbonaattien sekä orgaanisten yhdisteiden hajotessa kattilaveden lämpötilassa. Typpi ei aiheuta inerttinä kaasuna korroosio-ongelma. Kuitenkin hapella ja hiilidioksidilla on keskeinen asema raudan korroosiossa. (Ryti 1975)

Lauhdepiiriin päässyt happi lisää korroosioriskiä joutuessaan raudan ja veden kanssa kosketuksiin. Jos vesi sisältää hapen lisäksi hiilidioksidia, raudan korroosionopeus lisääntyy huomattavasti. Alle 60 °C:ssa hapettomassa vedessä rauta muodostaa valkeata ferrohidroksidisakkaa ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), joka hapen läsnä ollessa hapettuu punaruskeaksi ferrihydroksidiksi ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ja kellertäväksi lepidokrotiitiksi ($\text{FeO}(\text{OH})$). Lepidokriitti ei muodosta suojaavaa kerrosta korroosiota vastaan. Lämpötilan ollessa yli 60 °C terrohydroksidi muuttuu mustaksi magnetiitiksi (Fe_3O_4). Alle 200 °C:ssa magnetiitti hapettuu hematiitiksi, joka ei muodosta kovin suojaavaa kalvoa. Magnetiitin muodostumisnopeus kasvaa veden lämpötilan noustessa. Toisaalta hapella on myös korroosiota hidastuva vaikutus. Puhtaassa vedessä ja yli 200 °C:ssa happi edistää tiiviin magnetiittikalvon muodostumista. (Kurkela 1988)

Lauhteen happipitoisuus on selvästi riippuvainen prosesseissa tapahtuvista muutoksista. Äkillinen virtausnopeuden tai lämpötilan muutos aiheuttaa tyhjiötiloja, jolloin happea liukenee lauhteeseen. Jo muutaman sekunnin tyhjiötilat saattavat hapettaa koko säiliön. Erityisesti jaksottaiseen ajotapaan perustuvat prosessit aiheuttavat säiliöihin pinnan vaihteluja, jotka lisäävät hapen liukenemista lauhteeseen. Usein myös prosessihäiriöt, kuten pumppujen tiivistevuodot ja paperikoneen ajokatkot, lisäävät lauhneiden happipitoisuutta. (Durham 1991)

Prosessien ilmapuotojen estämisen on merkittävimmissä asemassa vesi-höyrypiirin kaasupitoisuuden hallinnassa. Varsinainen kaasunpoisto tapahtuu syöttövesisäiliön termisessä kaasunpoistajassa, mutta ennen lauhneiden käsittelyä kaasupitoisuutta voidaan alentaa myös erillisillä kaasunpoistimilla. (Durham 1991)

Termisessä kaasunpoistimessa vettä lämmitetään, jolloin kaasujen liukoisuus pienenee tiettyyn lämpötilarajaan saakka. Kaasut poistuvat joko kuplimalla tai kaasun diffuusiolla faasien rajapinnan läpi. Tehokas kaasunpoisto edellyttää seuraavia vaatimuksia sekä höyryltä että vedeltä:

- Kaasunpoistimessa käytetyn höyryn on oltava happivapaata ja höyryä on käytettävä riittävästi.
- Vedellä ja höyryllä on oltava riittävä kontaktipinta ja -aika.
- Vesipisaroiden pintakalvon on rikkouduttava riittävän usein ja veden on oltava kiehumispisteessä.
- Vedestä erotettu happi on saatava mahdollisimman nopeasti ulos kaasunpoistimesta, jotta happi ei pääse saastuttamaan höyrytilaa.

Hiilidioksidi on hapen tavoin merkittävä korroosion aiheuttaja lauhdesysteemeissä. Etenkin hiiliteräksestä valmistetussa lauhdesäiliössä happi ja hiilidioksidi voivat aiheuttaa korroosiota, joka tavallisesti ilmenee syöttöveden korkeana rautapitoisuutena. Puhtaassa vedessä pienet hiilidioksidipitoisuudet muuttavat veden pH arvoa merkittävästi. Höyryn mukana kulkeutuva hiilidioksidi muodostaa lauhtuessaan hiilihappoa (H_2CO_3), jolloin lauhteen pH-arvo laskee. Vain 1 ppm pitoisuus hiilidioksidia liuenneena 65 °C:een lauhteeseen alentaa pH arvoa 6,5:stä 5,5:een. Näin alhainen lauhteen pH arvo lisää raudan liukenemista, mikä samalla merkitsee kasvavaa korroosioriskiä. Lauhteen happamoituminen voidaan estää neutraloimalla hiilihappo hydratsiinilla (N_2H_4) tai ammoniakilla (NH_3). (Jenkins 1864, Huhtinen et al. 2000)

2.2 Syöttöveden laatuvaatimukset

Suomalaisilla soodakattiloilla syöttö- ja kattilaveden osalta sovelletaan yleensä DENÅ:n suositusta vuodelta 1985. Euroopan standardoimisliitto CEN on tällä hetkellä valmistelemassa omaa kattilavesistandardia, jonka ohjearvoja tullaan käyttämään myös Suomessa. Liitteessä I on esitetty DENÅ:n ja CEN syöttövesisuositukset, joita voidaan soveltaa myös puhdistetulle lauhteelle. Seuraavaksi on käsitelty lyhyesti kyseisen liitteen taulukoissa 1 ja 2 esitettyjen suureiden määritelmät ja vaikutukset vesi-höyrypiirissä.

Sähkönjohtavuus on resistiivisyyden käänteisarvo, joka on lähes suoraan verrannollinen veden suolapitoisuuteen. Lämpötilan ja suolapitoisuuden kasvaessa myös sähkönjohtavuus kasvaa. Myös haihtuvat alkalit, kuten ammoniakki, lisäävät höyryn ja lauhteen sähkönjohtavuutta. Tämän vuoksi näytteenottolaitteet on varustettava happoelvytettävällä näytekationivaihtimella ammoniakkin erottamiseksi näytteestä, jotta saadaan selville lauhteen sisältämien mahdollisten epäpuhtauksien todellinen pitoisuus. Näytekationivaihtimessa saadaan muutettua myös lauhteen ja höyryn neutraalit suolat vastaaviksi hapoiksi, joiden sähkönjohtavuus on kaksin tai kolminkertainen neutraaliin suolaan verrattuna. Näin saadaan epäpuhtaudet helpommin esille eli mittausherkeyys paranee. Korkea syöttöveden sähkönjohtavuus ilmaisee kerrostumien syntymisriskiä kattilan putkistoihin. (Huhtinen et al. 2000, Johnston et al. 2000)

Korkea syöttöveden silikaattipitoisuus yhdessä kovuus- ja alumiinisuolojen kanssa aiheuttaa huonosti lämpöä johtavia ja hankalasti poistettavia kerroksia kattilan lämpöpinnoille. Höyrynpaineen kasvaessa silikaatti kulkeutuu höyryn mukana turbiinin siivistöön. Silikaatin ongelmana on myös piiloutumisilmiö (hide-out). Lämpökuorman noustessa silikaatti väkevöityy kuumien pintojen lähelle. Kun lämpökuormitus lopetetaan, silikaatti siirtyy putken pinnalta virtausvyöhykkeeseen kasvattaen silikaattipitoisuutta kattilavesinäytteessä. (Johnston et al. 2000)

Veden happamuuden ja alkalisuuden mittana käytetään pH arvoa. Liian korkea kattilaveden pH arvo indikoi kattilan kuohumistaipumusta ja saattaa aiheuttaa jännityskorroosiota. Alhaisilla pH -arvoilla teräksen syöpyminen on voimakasta, mikä ilmenee kattilaveden korkeana vetypitoisuutena. DENÅ:n suositusten mukaan lieriökattiloiden optimi pH-alue on 8,5 - 9,5. (Huhtinen et al. 2000)

Syöttöveden kovuus on riippuvainen maa-alkalimetallien kalsiumin (Ca) ja magnesiumin (Mg) suoloista sekä karbonaateista että sulfaateista. Kovuus voi esiintyä kahdella eri tavalla: karbonaattikovuutena eli ohimenevä kovuutena ja mineraalihappokovuutena eli pysyvänä kovuutena. Karbonaatti- ja mineraalihappokovuuden summaa kutsutaan kokonaiskovuudeksi. Kovuuden poistoon käytetään kationihartsia sisältäviä pehmenyssiutimia. (Kurkela 1988)

Kalsium- ja magnesiumsuolat muodostavat putkipinnoille kattilakivikerrostumia, joten niiden käyttäytyminen poikkeaa useimmista muista suoloista. Kun valtaosalla suoloista liukoisuus veteen kasvaa lämpötilan noustessa, niin Ca ja Mg -suolojen liukoisuus pienenee. Useimmilla Ca ja Mg -yhdisteillä, joita vedessä normaalisti esiintyy, liukoisuus on lähes nolla 200 °C:ssa. (Kiimalainen 1992)

Kaliumpermanganaattikulutus ilmoittaa, kuinka paljon kaliumpermanganaattia (KMnO_4) tarvitaan yhdessä kilossa olevien orgaanisten epäpuhtauksien hapettamiseksi. Kattilaveden korkea humuspitoisuus aiheuttaa kattilan kuohumista ja sitä kautta lisää kerrostumavaaraa tulistimissa. (Kurkela 1988)

Syöttöveden natrium (Na) on peräisin täyssuolanpoistolaitoksen natriumvuodoista, lämmönvaihtimien raakavesivuodoista tai fosfaatin syötöstä. Höyryn korkea natriumpitoisuus alentaa turbiinin hyötysuhdetta ja lisää jännityskorroosiota turbiinin siivittössä. Lisäksi ohjearvot ylittävä natriumpitoisuus saattaa aiheuttaa alkalikorroosiota kattilan lämpöpinnoilla, mikäli natriumia esiintyy alkalisena yhdisteenä. (Johnston et al. 2000)

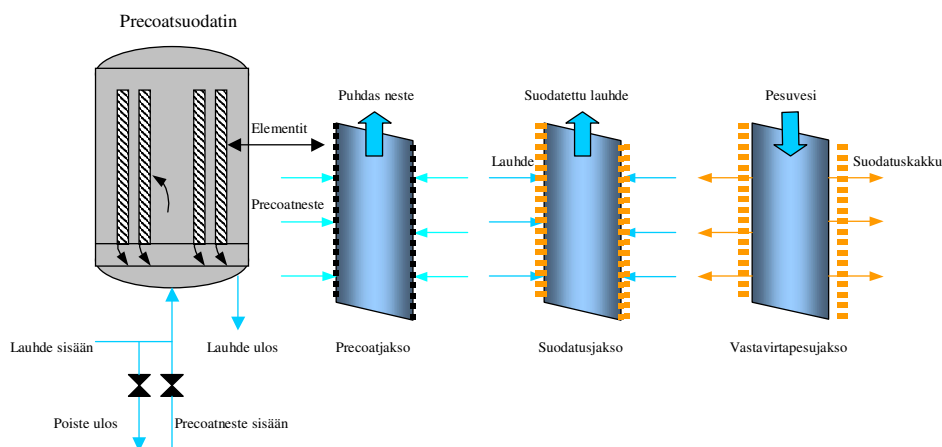
Veden rauta- ja kuparipitoisuudella tarkoitetaan vedessä korroosiotuotteena esiintyvää rautaa ja kuparia (Cu). Rauta- ja kuparipitoisuus ilmoitetaan kokonaisrautana ja -kuparina, jotka ilmaisevat hiukkas- ja ionimuotoisen raudan ja kuparin yhteismäärän. Veden kohonnut rauta- tai kuparipitoisuus on merkinä korroosiosta. Lämpötilamuutokset vesihöyrypiirissä voivat johtaa magnetiittikalvon irtoamiseen aiheuttaen eroosioita turbiinin alkupäähän. Kuparilla on taipumus kerrostua kattilan höyrystimiin aiheuttaen korroosiota. Toisaalta kupari saattaa aiheuttaa teräksen galvaanista korroosiota hapen läsnä ollessa, minkä takia kuparin ja kupariyhdisteiden käyttöä tulee välttää vesi-höyrypiirin rakennusmateriaalina. (Kurkela 1988)

2.3 Täyssuolanpoistoon perustuva lauhteiden puhdistus

2.3.1 Yleistä

Yleensä kattilaveden on oltava erittäin puhdasta, joten pelkkä lauhteen mekaaninen puhdistus ei riitä. Ioninvaihtopuhdistuksella sekä lauhdesta että lisävedestä poistetaan ioneja, joita mekaaniset suotimet eivät pysty erottamaan. Ioninvaihto voidaan määritellä reversiibeliksi ioninvaihdoksi nestevirran ja ioninvaihtohartsin kesken. Reversiibeliys ominaisuudella tarkoitetaan, että ioninvaihtohartsia voidaan palauttaa eli elvyttää alkupe-
räiseen tilaansa. Ioninvaihtohartsit, joita ovat vahvat ja heikot kationihartsit, vahvat ja heikot anionihartsit ja erikoishartsit, ovat veteen liukenemattomia rakeisia aineita, jotka vaihtavat puhdistettavan veden kanssa ioneja. (Isoaho et al.1986)

Lauhteiden ionimuotoiset epäpuhtaudet poistetaan pääasiassa sekavaihtimella. Myös precoat-suodinta voidaan käyttää lauhteen suolanpoistoon. Kuvassa 4 on esitetty precoat-suotimen toimintaperiaate.



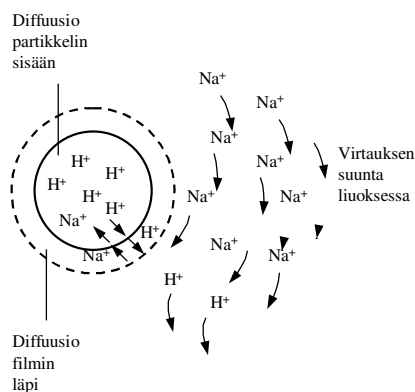
Kuva 4. Precoat-suotimen toimintaperiaate

Kuvassa esitetyn precoat-suotimen suodatuselementit ovat patruunoita, jotka koostuvat rei'itetystä sydänputkesta ja sen päällä olevasta haponkestävästä viirakudoksesta. Viirakudoksen päällä voidaan käyttää orgaanisia kuituja ja murskattuja ioninvaihtohartseja.

Nykyään lisäveden valmistuksessa ja lauhteen puhdistuksessa käytetään yksinomaan synteettisiä ioninvaihtohartseja. Rakenteeltaan ioninvaihtohartsit ovat pallomaisia polymeerituotteita, joiden toiminta perustuu hartsien molekyyliketjussa olevien aktiivisten ryhmien ja nesteen sisältäminen ionien välisiin reaktioihin. Ioninvaihtohartsien ominaisuuksia käsitellään tarkemmin kappaleissa: 2.3.3 Kationihartsit ja 2.3.4 Anionihartsit.

2.3.2 Ioninvaihdon kinetiikka

Teollisuudessa käytetään ioninvaihtimia, joissa vesi virtaa jatkuvasti hartsipedin lävitse. Tällöin systeemi ei ole saavuttanut tasapainotilaansa, joten sen toiminta on riippuvainen ioninvaihdon kinetiikasta. Ioninvaihdon nopeus on riippuvainen ioninvaihtomekanismista ja reaktionopeudesta. Kuvassa 5 on esitetty ionien diffuusio hartsifilmin läpi. (Abrams 1989)

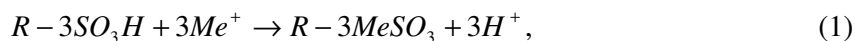


Kuva 5. Liuoksen sisältäminen ionien diffuusio hartsifilmin läpi

Ionien diffuusio ionihartsin läpi voidaan jakaa seuraaviin vaiheisiin: 1) liuoksen kiintoainepartikkelit muodostavat kiinteän filmin tai rajakerroksen ioninvaihtohartsin ympärille, 2) ionit diffusoituvat kiintoaineen pinnalle, 3) ionit diffusoituvat ioninvaihtohartsin huokoisen aineen ioninvaihtotilaan, 4) ioninvaihtoreaktio, 5) vaihdetut ionit diffusoituvat ulos huokoisesta aineesta, 6) vaihdettujen ionien diffuusio ioninvaihtohartsin ympäröimän rajakerroksen läpi ja 7) vaihdetut ionit palaavat takaisin liuokseen. (Abrams 1989)

2.3.3 Kationihartsit

Sekavaihtimen sisältämä vahva kationihartsit vaihtaa lauhteen sisältämät kationit H^+ -ioneiksi. Toisin sanoen lauhteen sisältämät kationit sitoutuvat hartsipallossa oleviin aktiivisiin ryhmiin. Reaktion seurauksena aktiivisista kohdista vapautuu sama määrä vetyioneja, jolloin lauhteesta tulee voimakkaasti hapanta. Eli kationivaiheessa sulfaateista (SO_4^{2-}) tulee rikkihappoa, klorideista (Cl^-) suolahappoa (HCl) ja nitraateista (NO_3^-) typpihappoa (HNO_3). Kationien ja hartsien välinen reaktio noudattaa reaktioyhtälöä



missä R on hartsin runko, Me^+ on kationi ja H^+ on vetyioni. (Kiimalainen 1992)

Aktiivisen ryhmän mukaan kationihartsit jaetaan heikoiksi ja vahvoiksi kationihartseiksi. Taulukossa 2 on kationihartsit jaoteltu alaryhmän, aktiivisen ryhmän ja rakenteen perusteella.

Taulukko 2. Kationihartsien alaryhmät, aktiiviset ryhmä ja hartsin kemiallinen ja fyysinen rakenne

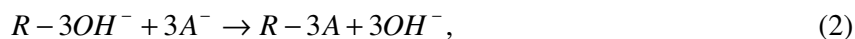
Pääryhmä	Alaryhmä	Aktiivinen ryhmä	Hartsin rakenne	
			Kemiallinen	Fyysinen
kationihartsit	heikko kationihartsit	karboksyyli-ryhmä ($-COOH$)	akryyli	geeli
	vahva kationihartsit (H^+ -sykli)	sulfonihapporyhmä ($-HSO_3$)	styreeni	geeli
			styreeni	makrohuokoinen

Taulukossa 2 esitetty vahva kationihartsit voidaan jakaa fyysisten ominaisuuksien mukaan geelimäisiin tai makrohuukoisiin hartseihin. Makrohuukoisten hartsien rakenne muodostuu erillisistä huokosista, jotka lisäävät hartsin kokonaispinta-alaa. Kyseiset hartsit vastustavat paremmin mekaanisia ja kemiallisia rasituksia kuin geelimäiset hartsit. Toisaalta makrohuukoisten hartsien ioninvaihtokapasiteetti on suhteellisesti alhaisempi verrattuna geelimäisiin hartseihin, koska huukoiset alueet muodostavat 10 – 30 % hartsin kokonaispinta-alasta. Yleisesti käytetyillä geelimäisillä hartseille on ominaista korkea ioninvaihtokapasiteetti. Myös kyseiset hartsit ovat edullisia, niillä on korkea hyötysuhde ja alhainen divinyylibentseenin ristisidosten taso, mikä merkitsee parempaa kinetiikkaa. (DeSilva 1994)

Sekavaihtimissa käytetyn vahvan kationihartsin rakenne muodostuu kemiallisesti inertistä polystyreeniketjusta, jota on väkevöitetty rikkihapolla tai klooririkkihapolla. Väkevöinnin tuloksena saadaan ristiinsidottu polystyreeni 3-sulfonihappo. Liitteessä V on esitetty kationihartsin väkevöintireaktio.

2.3.4 Anionihartsit

Sekavaihtimen sisältämä vahva anioniharts vaihtaa kationivaiheen jälkeisiä anioneja, kuten klorideja ja sulfaatteja, hydroksyyli-ioneiksi. Vapautuvat OH^- -ionit reagoivat H^+ -ionien kanssa muodostaen vesimolekyyliä (H_2O). Anionien ja hartsien välinen reaktio noudattaa reaktioyhtälöä



missä A^- on anioni ja OH^- on hydroksyyli-ioni. (Kiimalainen 1992)

Aktiivisen ryhmän mukaan anionihartsit jaetaan heikoiksi ja vahvoiksi anionihartseiksi. Taulukossa 3 on kationihartsit jaoteltu alaryhmän, aktiivisen ryhmän ja rakenteen perusteella.

Taulukko 3. Anionihartsien alaryhmät, aktiiviset ryhmät ja hartsin kemiallinen ja fyysinen rakenne

Pääryhmä	Alaryhmä	Aktiivinen ryhmä	Hartsin rakenne	
			Kemiallinen	Fyysinen
anionihartsit	heikko anioniharts	primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen aminoryhmä ($-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$ tai $-\text{NH}_2$)	styreeni	makrohuokoinen
			akryyli	geeli
			epoksi	-
	vahva anioniharts	kvadraalinen ammonium-ryhmä ($-\text{NR}_3$)	styreeni (I)	geeli (I)
			styreeni (I)	makrohuokoinen (I)
			akryyli (I)	makrohuokoinen (I)
			styreeni (II)	geeli (II)
			styreeni (II)	makrohuokoinen (II)

Sekavaihtimissa käytetyt vahvat anionihartsit, joiden aktiivisena ryhmänä on bentsyyli-trimetyyliammonium, tunnetaan polystyreeni tyyppi 1:nä. Kyseisiä hartseja käytetään, kun tavoitteena on kokonaisvaltainen anionien poisto mukaan lukien silikaatinpoisto. Polystyreeni tyyppi 2:ksi luokitellaan vahvat anionihartsit, joiden aktiivisena ryhmänä on bentsyylidimetyyliammonium. Tyyppi 2:n hartseja käytetään myös anionien poistoon. Elvytyksen aikana tyyppi 2:n hartseista anionit irtoavat helpommin kuin tyyppi 1:n hartseista, jolloin tyyppi 2:n hartseilla on 20 % korkeampi ioninvaihtokapasiteetti ja parempi elvytyksen hyötysuhde. Valitettavasti ne kestävät kemiallista rasitusta huomattavasti paremmin ja tuottavat suuremman silikaatti- ja hiilidioksidivuodon kuin tyyppi 1:n hartsit. Tyyppi 2:n anionit antavat parhaan puhdistustuloksen, jos puhdistettava vesi sisältää enimmäkseen vapaita anioneita, kuten klorideja ja sulfaatteja. (Derdel et al. 2001, Abrams 1989)

Edellä esitettyjen vahvojen anionihartsien tavoin lauhteen puhdistukseen käytetään polyakryylisiä anionihartseja, jotka ovat sekoitus tyyppi 1:n ja 2:n parhaista ominaisuuksista. Polyakryylisille hartseille on ominaista alhainen silikaattivuoto, hyvä kapasiteetti, kohtalainen elvytyshyötysuhde ja korkea mekaaninen kestävyys. Näiden hartsien heikkoutena on 25 % korkeampi hinta kuin polystyreenisillä hartseilla. Toinen rajoittava tekijä näiden hartsien käytössä on lämpötilakestävyys. Lämpötilan ollessa yli 35 °C polyakryylisiä hartseja ei voida käyttää. Liitteessä V on esitetty reaktioyhtälöt, joista nähdään lämpötilan vaikutus sekä tyyppi 1 että tyyppi 2 rakenteeseen. (Derdel et al. 2001, Abrams 1989)

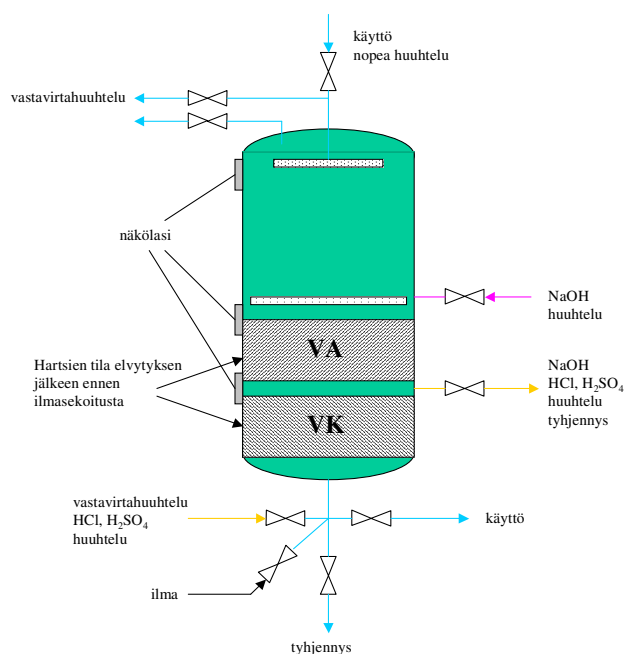
2.3.5 Ioninvaihtohartsien kapasiteetti

Osmoottinen paine ja mekaaniset rasitukset murskaavat ioninvaihtohartsipartikkeleita hienommaksi, jonka seurauksena ioninvaihtimen kapasiteetti alenee ja suodatusvastus kasvaa. Hartsipedin paine-ero ilmaisee vastuksen kasvun ja ionivuodot ovat merkinä kapasiteetin alenemisesta. (Kiimalainen 2000)

Ioninvaihtohartsien kapasiteetti voidaan ilmaista kokonais- ja toimintakapasiteettina. Ioninvaihtohartsien kokonaiskapasiteetti ilmoitetaan ekvivalentteina hartsin ominaispainoa [eq/l] tai -tilavuutta [eq/kg] kohden. Toimintakapasiteetti, joka on riippuvainen ioninvaihtohartsien reaktioaktiivisten kohtien lukumäärästä, ilmaistaan suhteena kokonaiskapasiteettiin ioninvaihdon aikana. Toimintakapasiteetin määrä voi vaihdella ioninvaihdon aikana, koska kyseinen kapasiteetti on riippuvainen prosessi muutoksista, kuten vaihdettavien ionien pitoisuudesta ja tyypistä, läpivirtausnopeudesta, lämpötilasta, hartsipedin syvyydestä sekä elvytyskemikaalien pitoisuudesta, tyypistä ja määrästä. (Derdel et al. 2001, Isoaho et al. 1986)

2.3.6 Sekavaihdin ja sen toimintaperiaate

Sekavaihdin (MB) sisältää vahvaa kationi- ja anionihartsia. Lauhteen puhdistuksessa sekavaihtimen tehtävänä on vaihtaa lauhteen sisältämät ionit, joita mekaaniset suotimet eivät pysty käsittelemään. Lauhteen ioninvaihtoa voidaan tehostaa kytkemällä kationivaihdin ennen sekavaihdinta. Tällöin kationivaihdin poistaa lauhteen sisältämät rautaionit ja ammoniakkin. Lisäksi kationivaihdin poistaa tehokkaasti mekaanisia epäpuhtauksia, jolloin sekavaihtimelle kulkeutuvan kiintoaineen määrä vähenee. Sekavaihtimen rakenne on esitetty kuvassa 6. (Huhtinen et al. 2000)



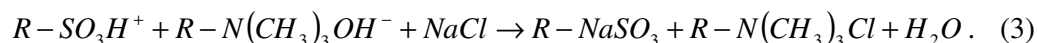
Kuva 6. Sekavaihtimen rakenne

Puhdistettavan lauhteen ominaisuudet määräävät sekavaihtimessa käytettyjen anioni- ja kationihartsien tilavuussuhteet. Yleensä tilavuussuhde vaihtelee välillä 2:1 ja 1:1. Jos puhdistettava vesi sisältää neutraaleja suoloja, valitaan tilavuussuhteeksi 2:1. Toisaalta jos puhdistettavassa vedessä on korkea natriumhydroksidipitoisuus, valitaan tilavuussuhteeksi 1:1. (Derdel et al. 2001)

Ioninvaihto

Sekavaihtimen kationihartsin tehtävänä on sitoa lauhteen sisältämät positiivisesti varautuneet ionit ja vapauttaa vetyioneita. Kationihartsit voivat olla joko happo- tai ammoniumvuodossa riippuen siitä, halutaanko vesi-höyrypiirissä ylläpitää ammoniumylimäärää. Vastaavasti anionihartsit sitoo negatiivisesti varautuneita ioneja ja vapauttaa hydroksyyli-ioneja. (Abrams 1989)

Kationi- ja anionihartsit sekoitetaan paineilmasekoituksella, jolloin hartsirakeet muodostavat päättymätön joukon pieniä kationi- ja anionisarjoja. Sarjan yksittäisiin suodatimiin tulevan veden ionipitoisuus vähenee sitä enemmän mitä pidemmälle vesi sarjassa ehtii. Sekavaihtimen ioninvaihtoa voidaan havainnollistaa seuraavan reaktioyhtälön avulla.

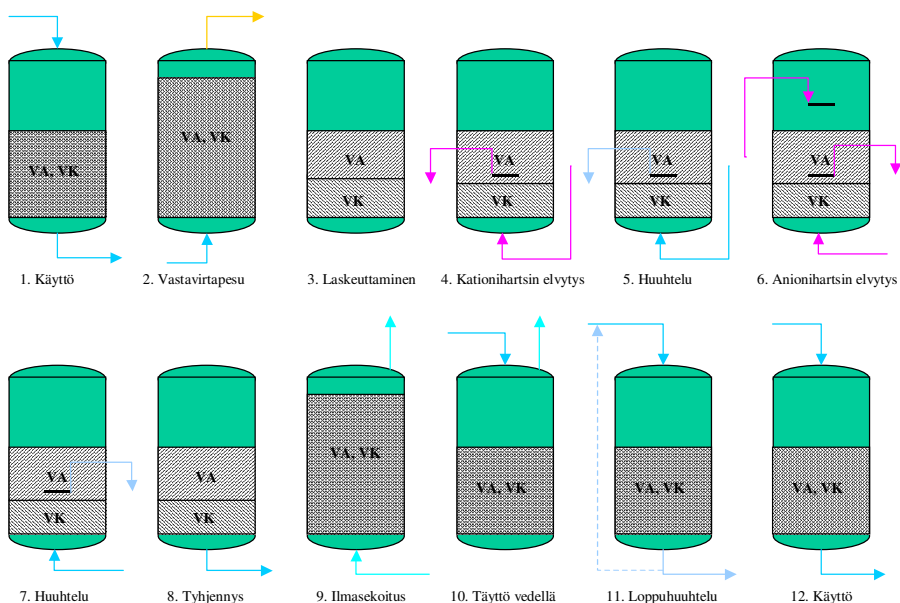


Reaktioyhtälön (3) mukaan anionit ja kationit poistetaan yhtä aikaa, jolloin lopputuloksena saadaan vettä. Eli ioninvaihtotapahtumassa veteen liuenneiden suolojen tilalle saadaan kemiallisesti vastaava määrä puhdasta vettä. (Abrams 1989)

Onnistunut ioninvaihto edellyttää puhdistettavalta nesteeltä tiettyjä ominaisuuksia. Ioninvaihto heikkenee merkittävästi, jos nesteen sisältämien epäpuhtauksien pitoisuus ylittää vaihtimen mitoitusarvon. Ioninvaihtimet ovat suunniteltu pidättämään ainoastaan ioneja. Kolloidit, öljyemulsiot, humusaineet ja suurin osa orgaanisista aineista pidättyy hartsiin aiheuttaen kapasiteetin pienenemistä. Humusaineiden poistoon käytetään suodinta, jossa humus sitoutuu "mekaanisesti" suurihuokoselliseen anionihartsiin. Nesteseen liuenneet kaasut voivat aiheuttaa ongelmia vaihtimen toimintaan. Varsinkin voimakkaat hapettimet, kuten kloori ja otsoni (O₃), vaikuttavat hartsien ioninvaihtokykyyn. (Monod 1991)

Elvytys

Sekavaihtimen elvytyssykli sisältää seuraavat vaiheet: vastavirtapesu, anionihartsin regenerointi ja huuhtelu, kationihartsin regenerointi ja huuhtelu, hartsien ilmasekoitus ja loppuhuuhtelu. Kuvassa 7 on esitetty sekavaihtimen elvytyssyklin eri vaiheet.



Kuva 7. Sekavaihtimen elvytys

Sekavaihtimen elvytetään kahdessa osassa. Vahvat kationihartsit elvytetään laimealla rikkihappoliuoksella (väkevyys elvytyksen alussa 4 % ja loppuvaiheessa 8 %) vaihtimen pohjan kautta. Ylöspäin suuntautuvalla virtauksella anioni- ja kationihartsien rajapinta säilyy ehjänä, koska samanaikaisesti anionihartsit elvytetään alaspäin suuntautuvalla virtauksella natriumhydroksilla (NaOH) (väkevyys 4-6 %). Vaikka tämä elvytystapa on erittäin tehokas, ongelmia saattaa kuitenkin esiintyä. Happaman ja emäksisen virtauksen rajapinnassa saattaa esiintyä kalsiumyhdisteiden ja ferrihydroksidin aiheuttamia saostumia. Jos kationihartsien elvytyksessä käytetty happo on väkevämpää kuin yli 4,0 %, hartseista irtoavat kalsiumionit (Ca^{2+}). Samalla rikkihaposta peräisin olevat sulfaatti-ionit muodostavat vaikealiukoista kipsiä (CaSO_4), joka sitoo hartsipalloja toisiinsa, tukkii pallojen huokosia, heikentää ioninvaihtokapasiteettia, aiheuttaa hartsipatjan kanavoitumista ja huonontaa veden laatua. (Kiimalainen 1992)

Elvytyskemikaalien sekoittuminen voidaan estää lisäämällä noin 15 cm paksu kerros inerttiä hartsia varsinaisten ioninvaihtohartsien väliin. Kuitenkin on huomioitava, että inerttihartsit ovat vähemmän hydrofiilisiä (vettä suosivia) kuin varsinaiset ioninvaihtohartsit. (Derdel et al. 2001)

Ennen ilmasekoitusta hartsit on huuhteltava. Alkupesussa hartsit ovat toisistaan erottuneina, koska esimerkiksi H_2SO_4 -liuos ei saa vaikuttaa anionihartsiin. Sekavaihtimen loppupesuvaiheessa hartsit ovat sekoittuneina, joten huuhteluvaihe on nopea, koska elvytyskemikaalit neutraloivat toinen toisensa. Toisaalta loppuvaiheessa ei enää toivota hartseissa olevan elvytyskemikaaleja, koska ne huonontavat ioninvaihtokapasiteettia. Nopean huuhteluvaiheen jälkeen anioni- ja kationihartsit sekoitetaan paineilman avulla. Ilmasekoituksen tavoitteena on saavuttaa hartsien tasainen sekoittuminen, jotta saadaan muodostettua ääretön joukko peräkkäisiä anioni-kationisarjoja. (Abrams 1989)

Veden sisältämät epäpuhtaudet, kuten humusaineet sekä niihin sitoutuneet rauta ja mangaani, tukkivat ioninvaihtohartsien huokosia niin, etteivät kaikki epäpuhtaudet lähde elvytyksessä irti. Tällöin ioninvaihtohartsien kapasiteettia voidaan nostaa tekemällä kunnostuspesu. Kationihartsin kunnostuspesu tehdään noin 10 % suolahapolla, joka irrottaa alumiinin, raudan ja mangaanin. Vastaavasti anionihartsit pestään alkalisella suolaliuoksella, jossa on 10 % natriumkloridia (NaCl) ja neljä prosenttia natriumhydroksidia. Tällä samanlaisella liuoksella puhdistetaan myös ioninvaihtosarjoja edeltävät humussuotimet. (Abrams 1989)

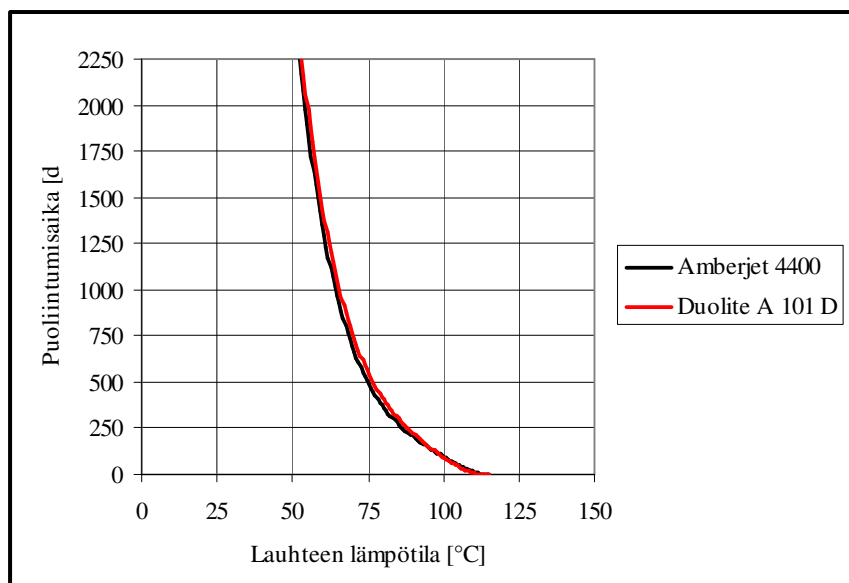
2.3.7 Fyysinen ja kemiallinen stabiilisuus

Sekavaihtimessa käytetään vahvoja ioninvaihtohartseja, joten tämän tutkimuksen pääpaino on selvittää niiden käyttäytymistä erilaisissa olosuhteissa. Yleisesti ioninvaihtohartsit kestävät hyvin elvytyskemikaaleja, happoja ja emäksiä. Toisaalta ympäristöllä on myös merkittävä vaikutus ionihartsien toimintaan. Olosuhteet, jotka lyhentävät hartsien elinikää ovat: korkea lämpötila, hapettava ympäristö, orgaaninen tai epäorgaaninen liikaantuminen, osmoottinen sokki ja mekaaninen kuluminen.

Lämpötila

Varsinkin ionivaihtimissa, joilta edellytetään maksimaalista puhdistuskapasiteettia, on veden lämpötila merkittävä suunnittelukriteeri. Etenkin lauhteiden suolanpoistossa käytetyt sekavaihtimet toimivat korkeammissa lämpötiloissa (35 – 45 °C) kuin lisäveden puhdistuksessa käytetyt sekavaihtimet, joiden toimintalämpötila on 20 – 30 °C ja lämpötilaheitot ovat vähäisiä. Koska lauhteiden puhdistuksessa käytetyn sekavaihtimen tehtävänä on myös poistaa mahdollisimman tarkasti lauhteen sisältämät silikaatit, on lauhteen lämpötila säädettävä ennen sekavaihdinta silikaattihäviön mukaan.

Liian korkea lämpötila tuhoaa ioninvaihtohartsia heikentäen samalla ioninvaihtokapasiteettia. Vahvojen anionihartsien kriittinen lämpötilaraja on 50 °C ioninvaihdossa. Kuitenkaan kriittinen lämpötilaraja ei tarkoita, että rajan yläpuolella anionihartsien ioninvaihtokyky huononee heti ja rajan alapuolella anionihartsit kestävät ikuisesti. Termodynamillisesti tarkasteltuna vahvan anionihartsin hydroksyyli-ryhmä on teoreettisesti epästabiili 25 °C:een lämpötilassa. Toisin sanoen anionihartsin lämpötilakestävyys on kineettinen ongelma, eli lämpötilan noustessa anionihartsin kulumisnopeus kasvaa tasaisesti, kuten kuvasta 8 voimme huomata. (Hoffman 2002)



Kuva 8. Vahvojen anioninvaihtohartsien Duolite A 101 D ja Amberjet 4400 kokonaiskapasiteetin puoliintumisaikat lauhteen lämpötilan funktiona (Anon. 1977, Dardel 1999)

Kuvassa 8 esitetyt vahvat anionihartsit (Duolite A 101 D ja Amberjet 4400) kuuluvat tyyppi 1 ryhmään, jolle ominaista on hyvä lämpötilakestävyys. Kuvassa esitetty puoliintumisaika korreloi aikaa, jolloin hartsit ovat menettäneet 50 % kokonaiskapasiteettistaan. Lämpötilakäyristä voidaan todeta, että lauhteen lämpötilan noustessa yli 50 °C:een hartsien puoliintumisaika laskee voimakkaasti. Lauhteen lämpötilan noustessa yli 100 °C:een, hartsit menettävät ioninvaihtokykynsä välittömästi. Lämpötilakäyrien yhdenmukaisuudesta voidaan myös havaita, että viimeisen 20 vuoden aikana anionihartsien lämpötilakestävyudessa ei ole tapahtunut merkittävää edistystä. (Dardel 1999)

Laitoksissa, joissa silikaatin poisto ei ole kriittinen tekijä, voidaan jauhettua ioninvaihtohartsia käyttää jopa yli 105 °C:een lämpötilassa. Esimerkiksi korkeapaine-esilämmitimistä poistuvan syöttöveden lämpötila voi olla jopa 130 – 149 °C. Näin korkeissa lämpötiloissa on käytetty precoatsuodinta, jonka suodinmateriaalina on ollut inertti-hartsit. Käyttökokemuksia on myös precoatsuotimista, joita käytetään lauhteiden ioninvaihtoon noin 90 °C:een lämpötiloissa. Koska tällaisissa laitoksissa on käytetty kerta-käyttöhartseja, voidaan jotkut ionivuodot sallia. (Elmiger 1989)

Kationihartsin sulfonihapporyhmä on erittäin stabiili verrattuna anionihartsien aktiivisiin ryhmiin, jotka ovat hyvin herkkiä lämpötilan muutoksille. Vahvojen kationihartsien suolanpoistolle kriittinen lämpötilaraja on noin 100 °C. (Abrams 1989)

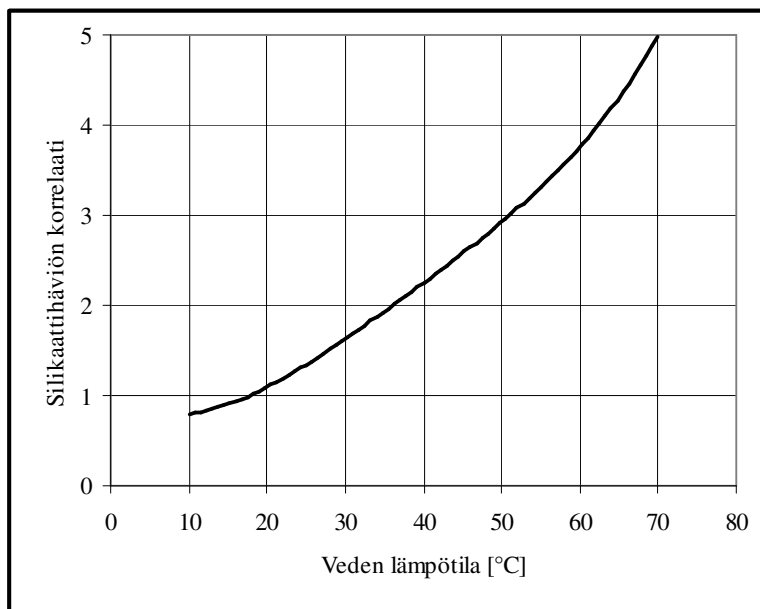
Hapettuminen

Hartsien likaantuminen, hapettuminen ja myrkyttyminen alentavat ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyyttä. Hapettavassa ympäristössä hartsien elin-ikä lyhenee merkittävästi. Yleisin veden puhdistuksessa esiintyvä hapetin on kloori. Varsinkin lämpötilan, hapettimen ja raskasmetallikatalyytin yhteistoiminta lyhentää hartsien käyttöikää. Hapettumisen seurauksena vahvan hartsin kapasiteetti laskee asteittain, koska hartsipeti kutistuu ja tilavuus pienenee. Käytännössä hapettuminen ilmenee kokonaiskapasiteetin laskuna ja huuhtelutarpeen lisääntymisenä elvytysten aikana. (Abrams 1989)

Paljon ristosidoksia sisältävillä kationihartseilla on pidempi elinikä hapettavissa olosuhteissa verrattuna anionihartseihin. Kuitenkin hapettumisella on vaikutus myös kationihartsiin. Hapettavat hyökkäykset vähentävät ristosidoksia kationihartsien matriiseissa. Lisäksi hapettumisen seurauksena hartsipeti laajenee ja ioninvaihtokapasiteetti laskee. (Abrams 1989)

Silikaattipitoisuus

Suolanpoistolaitoksen suunnittelun lähtökohtana käytetään veden silikaattipitoisuutta. Silikaatti sidotaan vahvalla anionivaihtimella, jonka ioninvaihtotehokkuus on riippuvainen suodatettavan veden lämpötilasta. Kuvassa 9 on esitetty silikaattivuotoa kuvaava korrelaatio veden lämpötilan funktiona



Kuva 9. Veden lämpötilan vaikutus silikaattivuotoon vahvoilla anionihartseilla) Amberlite IRA-402 ja Amberlite IRA-900) (Hoffman 2002)

Kuvasta havaitaan, että lämpötilan noustessa 20 °C:sta 40 °C:een silikaattivuoto kasvaa yli kaksinkertaiseksi. Lämpötilan saavuttaessa 60 °C silikaattivuoto on jo lähes nelinkertainen. Jäähdytettyyn lauhteen puhdistukseen perustuvissa laitoksissa lauhde jäähdytetään välille 35 – 45 °C ennen sekavaihdinta. Silikaatin lämpötilakäyttäytyminen on vastakkainen verrattuna muiden anionien, kuten kloridin ja sulfaatin lämpötilakäyttäytymiselle. (Hoffman 2002)

Syöttöveden silikaattipitoisuuden hallinnassa on myös veden natriumpitoisuudella merkittävä asema. Vahvaemäksisellä anionivaihtimelle tuleva natriumvuoto aiheuttaa haitallisen ilmiön. Kationivaihtimen ja heikon anionivaihtimen yhteisenä vuotona vahvaan anionivaihtimeen virtaa natriumhydroksidiliuosta, joka elvyttää vahvaa anionivaihdinta irrottaen ensimmäiseksi vaihtimeen heikoimmin sitoutuneen silikaatin. Natriumhydroksidi nostaa veden pH-arvoa ja sähkönjohtavuutta. Lisäksi natriumhydroksidilla on taipumus elvyttää vahvaan anionivaihtimeen ja sekavaihtimeen tarttunutta silikaattia. (Ryti 1975)

Mekaaniset rasitukset

Ioninvaihtimen läpi virtaavan veden epäpuhtauksien pitoisuusmuutokset ja nopeat virtausvaihtelut aiheuttavat stressiä ioninvaihtimen rakenteisiin. Näitä virtaavan nesteen muutoksia kutsutaan osmoottiseksi shokiksi, joka aiheuttaa suodatusjakson lyhenemistä, muutoksia ionihartsien partikkelikokoon ja myöhemmin lisää ioninvaihtokerroksen paine-eroa. Osmoottisen shokin tavoin ioninvaihtohartseihin kohdistuu päivittäin mekaanista rasitusta, joka aiheutuu virtaavan nesteen sisältämistä epäpuhtauksista, kuten hiekasta ja savesta. (Abrams 1989, Derdel et al. 2001)

Likaantuminen

Orgaanisen aineen sorptio vahvaan anionivaihtimeen on yleisin ongelma tarkasteltaessa ionivaihtimien likaantumisesta. Erityisesti sekavaihtimet ovat haavoittuvia, koska ne vaativat erittäin puhdasta vettä, ja anionivaihtimen orgaaninen kuormitus happoelvytyksen aikana voi johtaa humatiittien (humushappojen suolat) saostumiseen anionivaihtimen hartseihin. Tämä ilmenee elvytyksen aikana elvytysveden sähkönjohtavuuden kasvuna, huuhtelutarpeen lisääntymisenä ja ioninvaihtokapasiteetin pienenemisenä. Käynnin aikana orgaaninen likaantuminen lisää puhdistettavan veden sähkönjohtavuutta ja silikaattihäviötä sekä lyhentää suodatusjaksoa. (Ryti 1975)

Orgaanisten epäpuhtauksien lisäksi raskasmetallit haittaavat anionivaihtimien toimintaa. Humushapot voivat sitoutua anionivaihtohartseihin karboksyyli-ryhmillään kemiallisesti ja Van der Waals'in voimilla fysikaalisesti. Orgaanisia epäpuhtauksia sisältävän veden puhdistukseen käytetyt anionihartsit on valittava huokoisista tyypeistä, jotka pystyvät luovuttamaan reversiibelisti pidättämänsä orgaaniset yhdisteet. (Ryti 1975)

Kationivaihtimet likaantuvat yleensä epäorgaanisista aineista. Elvytyksessä käytetty rikkihappo (väkevyys yli 4,0 %) ja korkea veden kalsiumpitoisuus aiheuttavat yhdessä kalsiumsulfaatin saostumista ioninvaihtohartseihin. Rautaoksidit voivat myös muodostaa kerroksen ioninvaihtohartsin pinnalle ja saostua kationihartsin huokosiin heikentäen ioninvaihtokapasiteettia. Öljy ja mustalipeä muodostavat hartsipallon pinnalle ohuen kerroksen, joka estää ioninvaihtoreaktion hartsin ja puhdistettavan veden välillä. (Abrams 1989)

Lauhteen puhdistuksessa orgaaninen likaantuminen ei ole niin merkittävässä asemassa kuin lisäveden valmistuksessa, jossa suolanpoistolaitokselle tulevan veden orgaanisen aineen pitoisuus on suurempi. Kuitenkin on muistettava, että lauhteen puhdistuksessa käytetyn sekavaihtimen suodatusjakso voi olla jopa kuukauden. Vaikka lauhteen orgaanisen aineen pitoisuus on alhainen esimerkiksi alle 2 mg/l, niin pitkän suodatusjakson aikana hartseihin varastoituu orgaanista ainesta, mikä on muistettava hartsin valinnassa. Jos veden orgaanisen aineen pitoisuus on suuri, käytetään polyakryylisiä hartseja, koska ne kestävät paremmin orgaanista kuormitusta kuin polystyreeniset hartsit.

2.4 Soodakattiloiden lauhteenpuhdistusprosessit

Suomessa lauhteiden jäähdätykseen ja täyssuolanpoistoon perustuvat lauhteenpuhdistuslaitokset ovat käytössä Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtailla ja UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtailla. Seuraavaksi on esitelty kyseisten tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitosten toimintaperiaatetta sekä soodakattilan vesikemiaa. Myös lisäveden valmistusprosessi on pääpiirteittäin esitelty. Kotkan ja Pietarsaaren laitosten ohella tässä osassa työtä on esitelty lyhyesti Oy Metsä Botnia AB Joutsenon, UPM-Kymmene Oy Kymin ja Stora Enso Fine Papers Oy Oulun tehtaiden soodakattiloiden lauhteenpuhdistusprosessit.

2.4.1 Kotka

Stora Enso Laminating Papers Oy Kotkan tehtailla mustalipeähaihduttamolta tuleva lipeä (kuiva-aine 75 %) poltetaan soodakattilassa, jonka höyrystys on 28 kg/s, höyryn paine 8,4 MPa ja tuorehöyryn lämpötila 480 °C. Soodakattila on otettu käyttöön vuonna 1959 ja sen kapasiteetti on nykyisin 680 tka/d.

Kotkan tehtailla lauhteet puhdistetaan lauhteiden jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustavalla menetelmällä. Lauhteen ja lisäveden suolanpoistossa käytetyt sekavaihtimet on otettu käyttöön vuoden 2001 veden parannusprojektin jälkeen. Liitteessä II on esitetty Kotkan tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentä.

Lisäveden valmistusprosessi

Kotkaan tehtaan voimalaitoksen käyttämä lisävesi valmistetaan Kymijoen vedestä. Koska luonnonvedet sisältävät veteen liuenneita suoloja, kaasuja ja orgaanisia yhdisteitä sekä veteen suspendoituneita kiintoaineita ja kolloideja, on raakavesi puhdistettava monivaiheisella prosessilla ennen käyttöä. Raakaveden puhdistusprosessi voidaan jakaa seuraaviin vaiheisiin: mekaaninen suodatus, saostuskemikaalien annostelu ja pH -säätö, flotaatio, hiekkasuodatus ja täyssuolanpoisto.

Vuoden 2001 projektissa täyssuolanpoistolaitoksen jälkeen asennettiin hartsin pidätin ja sekavaihdin, joka toimii poliisisuotimena estämällä mahdollisten ionivuotojen pääsyn syöttöveteen. Sekavaihdin kytkettiin rinnan ionivaihdetun veden säiliön kanssa. Täyssuolanpoistosarjalta tuleva lisävesi johdetaan ionivaihdetun veden säiliön yläosaan. Ionivaihdetun veden säiliön pohjalta lisävedestä 30 kg/s johdetaan sekavaihtimen läpi ja 15 kg/s palautetaan takaisin säiliöön. Tällä kytkennällä mahdollistetaan lisäveden laadun turvaaminen sekavaihtimen elvytyksen aikana. Ennen sooda- ja kombikattilan syöttövesisäiliöitä lisävettä esilämmitetään lauhdevesisäiliön höngillä putkilämmönvaihtimessa.

Lauhteiden puhdistusprosessi

Kotkan tehtailla lauhteita muodostuu sahan kuivaamosta, haihduttamolta, paperitehtaalta, kuitulinjoilta, soodakattilalta, kombikattilalta ja prosessien lämmityksistä. Kyseisistä prosesseista lauhteet kootaan lauhteenkeräilysäiliöihin ja niistä lauhdevesisäiliöön. Lauhdevesisäiliö on varustettu paineohjatulla höyryventtiilillä, jolla pidetään yllä yli-painetta säiliössä. Lauhteiden sähkönjohtavuudet ja silikaattipitoisuudet mitataan jatkuvatoimisella mittauksella ennen varsinaista lauhteenpuhdistusta, jotta voidaan estää mahdollisten likaislauhteiden pääsy lauhdevesisäiliöön ja edelleen vesi-höyrypiiriin.

Lauhteen keskimääräinen lämpötila on 100 °C lauhdevesisäiliössä, jossa lauhteen hönkien energiasisältöä on mahdollista hyödyntää ionivaihdetun lisäveden lämmityksessä. Putkilämmönsiirtimessä lauhtunut hönkä johdetaan takaisin lauhdepumpun poistopuolelle.

Lauhdevesisäiliöstä lauhde pumpataan esijäähdyttimille. Ensimmäisen sarjan lämmönvaihtimessa sekavaihtimelta tuleva puhdistettu lauhde jäähdyttää tulevaa lauhdetta. Tällöin precoatsuotimelle tulevan lauhteen lämpötila on 50 °C. Precoatsuodin, jonka suodinelementit on päällystetty selluloosalla (kauppanimi Solka-flock), toimii mekaanisena suotimena, jonka tehtävänä on erottaa virtaavan nesteen mekaanisesti kiinteitä partikkeleja, kuten ruostetta, magnetiittia ja mahdollista hiekkaa. Precoatsuotimen kanssa sarjaan on kytketty massanpidätin, jonka jälkeen lauhdetta jäähdytetään vielä raakavedellä tavoitelämpötilan saavuttamiseksi ennen sekavaihdinta. Apujäähdyttimessä lämmennyt raakavesi johdetaan lämminvesivälisäiliöön, josta vesi pumpataan käyttökohteisiin. Raakaveden lämpö hyödynnetään saostuksessa, jossa lämpimällä vedellä korvataan tuorehöyryä. Osa lämpimästä raakavedestä johdetaan paperitehtaan pinta-lauhduttimen poistopuolelle.

Sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötila voi hetkellisesti olla 50 °C, mutta keskimääräinen käyttölämpötila on 35 °C. Sekavaihdin on mitoitettu 45 kg/s lauhdevirtaukselle, jolloin lauhteenpalautus on 75 %. Sekavaihtimessa käytetään ioninvaihtoon vahvoja kationi- ja anionihartseja, joista anionihartsit elvytetään natriumhydroksidilla ja kationihartsit rikkihapolla. Ioninvaihtohartsien elvytysväli on noin yksi kuukausi ja elvytyksen kesto noin kolme tuntia, jonka aikana lauhde ohjataan sekavaihtimen ohitse.

Ioninvaihdon jälkeen puhdistettu lauhde johdetaan hartsinpidättimen kautta esijäähdytimeen, jossa kuumen lauhteen jäähdytyksessä menetetty energia otetaan talteen. Mitoitussarvojen perusteella lauhteen lämpötila laskee puhdistusprosessin aikana noin 15 °C. Hyödyntämällä jäähdytysvetenä käytetyn lämmenneen raakaveden energiasisältö saostetun veden esilämmittämisessä, voidaan puhdistusprosessissa menetetty lauhteen energia saada osittain talteen. Lisäveden tavoin puhdistettu lauhde pumpataan sooda- ja kombikattiloiden syöttövesisäiliöön.

Soodakattilan vesikemia

Kotkan tehtaiden soodakattilan ajotapa perustuu alkaliseen ajotapaan, jossa voimalaitoksen vesi-höyrypiiriin syötetään di- ja trinatriumfosfaattia (Na_2HPO_4) ja (Na_3PO_4) tietyssä suhteessa. Hapensidontaan käytetään hydratsiinihydraattia, kauppanimeltään Levoxin-15 kemikaalia, joka annostellaan syöttövesisäiliöön. Hydratsiinilla säädetään myös syöttöveden pH, koska soodakattilalla ei ole käytössä ammoniakkin syöttöjärjestelmää. Lisäksi sekavaihtimen kationihartsit poistavat tehokkaasti hydratsiinin hajoamisessa syntyvän ammoniakkin, joten hydratsiinia syötetään normaalia enemmän, jotta kattilaveden pH pysyy ohjearvoalueella (8,7 - 9,4). Kattilalaitoksen jälkiannostelukemikaalien lisäksi raakaveden saostuksessa käytetään natriumhypokloriittia (NaOCl), fennoferiä ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ja natriumaluminaattia (NaAlO_2). Natriumhypokloriitti tappaa veden sisältämät bakteerit ja vaikeimmat virukset. Fennoferiä käytetään varsinaisena saostuskemikaalina ja natriumaluminaattia käytetään pH:n säätöön. (Kiimalainen 1992)

Käyttökokemukset

Kotkan tehtaiden lauhteenkäsittelylaitos on toiminut pääasiassa hyvin. Sekavaihtimen käyttöön liittyvät ongelmat ovat esiintyneet elvytysten aikana. Ioninvaihtohartsien vastavirtahuuhtelun aikana precoatsuotimen suodatuslementtien läpi virtaavan veden virtausnopeus on laskenut, mikä on johtanut massojen irtoamiseen suodatuslementtien pinnalta. Elvytyksen aikana myös lauhteen apujäähdyttimen lämpötilat heittelehtivät voimakkaasti, koska tarvittava jäähdytyskapasiteetti muuttuu nopeasti. Jäähdytysvirtaukset eivät ehdi säätämään riittävän nopeasti lauhteen lämpötilaa.

2.4.2 Pietarsaari

Yleistä

UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtailla mustalipeähaihduttamolta tuleva lipeä (kuiva-aine 82 %) poltetaan soodakattilassa, jonka höyrystys on 178 - 185 kg/s riippuen lipeän laadusta. Höyryn paine on 10,2 MPa ja lämpötila 505 °C. Soodakattilan kapasiteetti on 4450 tka/d.

Pietarsaaren tehtailla lauhteet puhdistetaan lauhteiden jäähdytykseen ja täyssuolanpoiston perustavalla menetelmällä. Lauhteenpuhdistuslaitos on otettu käyttöön 2.4.2004 soodakattilan käyttöönoton yhteydessä. Liitteessä III on esitetty Pietarsaaren tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentä.

Lisäveden valmistusprosessi

Pietarsaaren tehtaan soodakattilan lisäveden valmistuksesta vastaa Oy Alholmen Kraft AB, joka ottaa raakaveden Luodonjärvestä. Raakaveden lähteenä käytetyn Luodonjärven vedelle ominaista on korkea humuspitoisuus, joka vaihtelee välillä 80 – 180 mg/l. Lisäksi Luodonjärven humuspitoisuudelle on ominaista myös nopea vaihtelu.

Ennen vesilaitosta raakavedestä erotetaan mekaaniset epäpuhtaudet välpillä ja rumpusuotimilla. Raakaveden tulosvesialtaaseen syötetään klooria tuhoamaan bioelämää ja natriumhydroksidia, jotta raakaveden pH saadaan säädettyä oikealle tasolle. Vesilaitoksen raakaveden puhdistusprosessit voidaan jakaa seuraaviin vaiheisiin: saostus, flotatio, mangaaninpoisto ja hiekkasuodatus. Täyssuolanpoistolaitoksella on käytössä humussuotimet ennen varsinaisia ionivaihtimia.

Lauhteiden puhdistusprosessi

Pietarsaaren tehtailta prosessien lauhteen kerätään kahteen eri lauhdesäiliöön. Lauhdesäiliön 1 kerätään lauhteet soodakattilan omakäytöltä, apulauhduttimilta, kuivauskoineilta, höyryn jakelusta ja paperikoneelta. Lauhdesäiliöön 2 kerätään lauhteita keittämöltä ja haihduttamolta, koska näiden prosessien lauhteet voivat sisältää lipeää. Jokaista lauhdejaetta seurataan jatkuvatoimisilla sähkönjohtavuus- ja silikaattimittareilla. Jos prosessista tulevan lauhteen epäpuhtauksien pitoisuus ylittää ennalta määrätyn raja-arvon, lauhde ohjataan kanaaliin. Kuitenkin apulauhduttimen lauhteet ohjataan häiriötilanteessa vesityssäiliöön. Molemmista lauhdesäiliöstä höngät johdetaan hönkälauhduttimelle, joka toimii syöttöveden esilämmittimenä ennen syöttövesisäiliötä.

Lauhdesäiliöiltä 105 °C:n kokonaislauhde pumpataan precoatsuotimille, joiden tehtävänä on poistaa kiinteät rautayhdisteet (magnetiitti ja ruoste). Precoatsuotimessa suodinmateriaalina käytetään sekä ioninvaihtohartseja että mekaanista massaa. Precoatsuotimen jälkeen lauhde johdetaan jäähdyttimelle, jossa sekavaihtimelta tuleva syöttövesi jäähdyttää lauhteen 60 °C:een lämpötilaan. Jäähdyttimen jälkeen kokonaislauhteen lämpötilaa voidaan tarvittaessa laskea apujäähdyttimellä, jos lisäveden jäähdytysteho ei riitä 40 °C:een lämpötilan saavuttamiseen. Ennen kokonaislauhteen ja lisäveden sekoitusta lisävettä lämmitetään ulospuhallusvedellä.

Pietarsaaren soodakattilalla on käytössä yhteinen sekavaihdin kokonaislauhteelle ja lisävedelle. Kyseinen ioninvaihdin on mitoitettu 180 kg/s virtaukselle. Sekavaihtimessa käytetään ioninvaihtoon sekä vahvoja kationi- ja anionihartseja että inerttihartsia, joista anionihartsit elvytetään natriumhydroksidilla (väkevyys 3 %) ja kationihartsit rikkihapolla (väkevyys 4 %). Ioninvaihtohartsien elvytysväli on noin kaksi viikkoa, ja elvytyksen kesto noin 2,5 tuntia, jonka aikana lauhde ohjataan sekavaihtimen ohitse.

Ioninvaihdon jälkeen puhdistettu lauhde ja lisävesi johdetaan hartsinpidättimen kautta esijäähdytimeen, jossa kuumen lauhteen jäähdytyksessä menetetty energia otetaan talteen. Lauhde ja lisävesi johdetaan hönkälauhduttimen kautta soodakattilan syöttövesisäiliöön.

Soodakattilan vesikemia

Pietarsaaren tehtaiden soodakattilan ajotapa perustuu alkaliseen ajotapaan, jossa voimalaitoksen vesi-höyrypiiriin syötetään nestemäistä polyfosfaattia (Nalco 68217), jonka tehtävänä on kattilaveden puskurointi. Hapensidontaan ja passivointiin käytetään (Nalco 68247) kemikaalia, joka annostellaan lauhdesäiliöön. Höyryn ja lauhteen korroosioinhiittinä käytetään (Nalco 68248) kemikaalia, joka annostellaan myös lauhdesäiliöön.

Käyttökokemukset

Soodakattilan lauhteenkäsittelylaitos on toiminut hyvin käyttöhistoriansa aikana. Precoatsuodin on ollut ajossa noin viisi kuukautta, jonka aikana suotimeen ei ole tarvinnut vaihtaa uusia suodatusmassoja. Verrattuna Kotkan tehtaiden lauhteenpuhdistuksessa käytettyyn precoatsuotimeen, Pietarsaaren tehtailla suotimen läpi virtaavan lauhteen lämpötila on yli 40 °C korkeampi. Toisaalta Pietarsaassa käytetään mekaanisten massojen ohella ioninvaihtohartseja.

Lisäveden ja lauhteen puhdistuksessa käytetty sekavaihdin on toiminut hyvin. Lauhteen ja lisäveden lämpötila ennen sekavaihdinta on vaihdellut viiden kuukauden suodatusjakson aikana keskimäärin 30 °C:een ja 45 °C:een välillä. Sekavaihdin on elvytetty neljän kuukauden aikana kahdeksan kertaa, eli keskimäärin elvytysjakso on ollut vähän yli kaksi viikkoa eli mitoituksen mukainen.

Pietarsaaren tehtailla on myös myönteisiä käyttökokemuksia kahden lauhdesäiliön käytöstä. Ennen lauhteenpuhdistusta voidaan riskaabelit lauhteet, kuten haihduttamon ja keittämöiden lauhteet, johtaa toiseen lauhdesäiliöön. Tällä toimenpiteellä estetään lipeisten lauhteiden pääsy lauhteenpuhdistuslaitokselle.

Kotkan ja Pietarsaaren tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitoksen vesiarvoja

Taulukossa 4 on esitetty Kotkan ja Pietarsaaren tehtaiden soodakattilan vesi-höyrypiirin palautettujen lauhteiden ominaisuudet lauhdesäiliön, precoatsuotimen ja lauhteen sekavaihtimen jälkeen. Kyseisessä taulukossa esitetyt Pietarsaaren kokonaislauhteen arvot on arvioitu prosesseista palautuvien lauhteiden epäpuhtauksien perusteella.

Taulukko 4. Lauhteen ominaisuudet lauhdesäiliön, precoatsuotimen ja lauhteen sekavaihtimen jälkeen

Suureet	Yksikkö	Lauhdesäiliön jälkeen ¹⁾		Precoatsuotimen jälkeen ¹⁾		Sekavaihtimen jälkeen ¹⁾	
		Kotka	Pietarsaari	Kotka	Pietarsaari	Kotka	Pietarsaari
pH	-	-	7,3	8,9	7,5 - 10	7,1	7,0
Sähkönjohtavuus	mS/m	<0,3 ²⁾	<0,3	0,2	-	0,005 ²⁾	0,01 ²⁾
Natrium	mg/l	-	<0,010	0,007	0,007	0,017	<0,005
Silikaatti	mg/l	0,001 ²⁾	<0,05	<0,001	<0,05	<0,001	0,002 ²⁾
Kaliumperman-ganaattikulutus	mg/l	-	-	1,4	1,4	-	0
Ammoniakki	mg/l	-	-	-	<0,25	-	-
Kokonaisrauta	mg/l	0,04	-	0,06	0,03	0,02	<0,01
Kupari	mg/l	-	-	0,001	-	-	-

1) Lauhteiden arvot ovat keskimääräisiä arvoja heinäkuulta 2004

2) Jatkuvatoimisten mittausten arvoja

Taulukon 4 vesiarvoista huomataan, että sekavaihtimen jälkeen lauhteen sähkönjohtavuus on alle 0,01 mS/m eli sekavaihdin alentaa veden suolapitoisuutta lähes 0,2 mS/m. Normaalitilanteessa lauhteen natriumpitoisuus on alhaisempi sekavaihtimen jälkeen kuin ennen vaihdinta. Kotkan tehtaan lauhteen heinäkuun korkea natriumarvo aiheutuu yhden päivän korkeasta natriumpitoisuudesta, joka oli 0,090 mg/l sekavaihtimen jälkeen. Yksittäiseen arvoon on suhtauduttava varaukselle, koska korkea pitoisuus voi aiheutua näytteenotossa tapahtuneesta kontaminaatiosta (näytteen saamasta epäpuhtaudesta).

Huomioitavaa lauhdearvoissa oli myös, että lauhteen silikaattipitoisuudet olivat molemmilla laitoksilla hyvin alhaiset alle 0,002 mg/l. Selkeä eroavaisuus Kotkan ja Pietarsaaren tehtaiden lauhteiden ominaisuuksissa oli rautapitoisuudessa, joka Kotkan lauh-teissa oli korkeampi. Tämä johtunee siitä, että Pietarsaaren tehdas on uudempi ja todennäköisesti ruostumattoman teräksen osuus rakennusmateriaalina on suurempi kuin Kotkassa.

2.4.3 Muut tehtaat

Oy Metsä Botnia AB Joutsenon tehtaalla mustalipeähaihduttamolta tuleva lipeä (kuiva-aine 80 %) poltetaan soodakattilassa, jonka höyrystys on 140 kg/s, tuorehöyry paine 9,2 MPa ja tuorehöyryn lämpötila 490 °C. Soodakattila on otettu käyttöön vuonna 1998 ja sen kapasiteetti on 3150 tka/d. Soodakattilan lauhteenpuhdistuksessa käytetään mekaanisten epäpuhtauksien poistoon precoatsuodinta, johon lauhde pumpataan 100 – 110 °C:een lämpötilassa. Kuivaamon lauhteen puhdistetaan erillisellä kationivaihtimella, koska kyseisen prosessin lauhdeissa on esiintynyt kuparia.

UPM-Kymmene Oyj Kymin tehtaan soodakattilat edustavat vanhempaa sukupolvea. Soodakattilat (SK1 ja SK2) on otettu käyttöön 1964 ja 1977 ja ne tuottavat tuorehöyryä 31 kg/s ja 67 kg/s. Soodakattiloiden kapasiteetit ovat 800 tka/d ja 1800 tka/d. Soodakattiloiden lauhteet puhdistetaan kahdella precoatsuotimella ja yhdellä patruunasuotimella, joihin lauhteet pumpataan noin 90 °C:een lämpötilassa.

Stora Enso Fine Papers Oy Oulun tehtailla mustalipeähaihduttamolta tuleva lipeä (kuiva-aine 70 %) poltetaan soodakattilassa, jonka höyrystys on 78 kg/s, tuorehöyryn paine 8,2 MPa ja tuorehöyryn lämpötila 475 °C. Soodakattila on otettu käyttöön vuonna 1988 ja sen kapasiteetti on nykyisin 1840 tka/d. Soodakattilan lauhteenpuhdistuksessa mekaanisten epäpuhtauksien poistoon käytetään kahta precoatsuodinta, joihin lauhde pumpataan 100 °C:een lämpötilassa.

2.4.4 Yhteenveto tehdasvierailuista

Diplomityöni aikana tutustuttiin edellä esitettyihin viiteen soodakattilan lauhteenpuhdistuslaitokseen. Vierailujen tarkoitus oli selvittää millaisia kytkentävaihtoehtoja käytetään soodakattiloiden lauhteen puhdistuslaitoksilla ja tuoda esiin käytännön ongelmatilanteita, jotka liittyvät lauhteiden puhdistukseen. Liitteessä IV on esitelty lyhyesti tehdasvierailukohteissa olevia lauhteiden käsittelymenetelmiä sekä syöttö- ja kattilaveden arvot.

2.5 Soodakattilan jatkuvaulospuhallus

2.5.1 Yleistä

Höyrykattilan lieriön päätehtävänä on erottaa kattilan höyrystinputkilta tuleva kylläinen höyry kattilavedestä. Tuorehöyryn on oltava erittäin puhdasta, jotta vältytään mahdolliselta turbiinin korroosio- ja kerrostumaongelmilta. Höyryn erottuessa vedestä kattilaveden jäävät liuenneet suolamaiset aineet sekä saostunut "jäännöskovuusflokki". Haihtuvat jälkiannostelukemikaliot sekä mahdollisesti hajoamistuotteena syntynyt ammoniakki lähtevät höyryvirran mukaan. Lieriössä höyrystä erotetaan kattilavesipisarat mekaanisilla pisaranerotimilla. (Huhtinen et al. 2000)

Jatkuvaulospuhallusputki on tavallisesti kytketty lieriöön kohtaan, jossa kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuus on suurin. Tämä kytkentäpiste sijaitsee noin 5 cm lieriön normaalin vesipinnan alapuolella. (Young 1989)

Teoreettisesti kattilan ulospuhalluksen määrä voidaan laskea syöttöveden suolapitoisuuden, kattilaveden suolapitoisuuden ja höyryn mukana poistuvien suolojen määrän perusteella

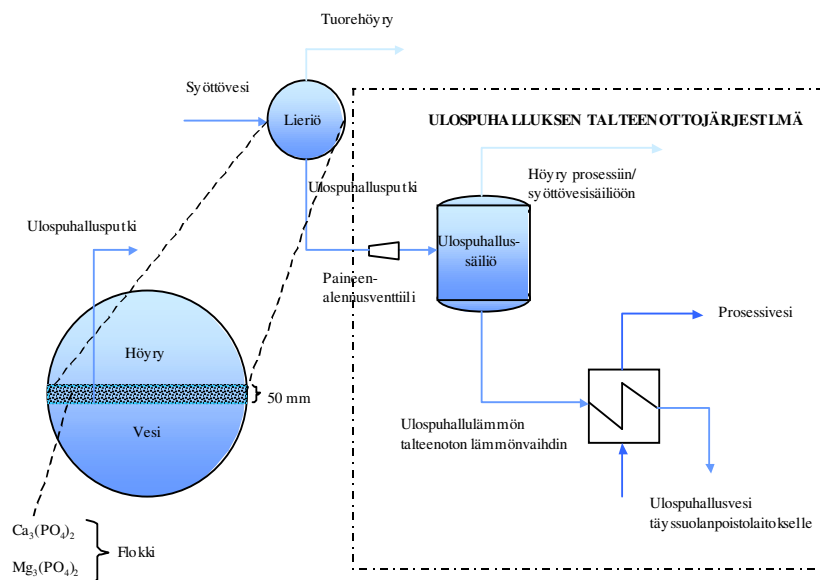
$$z = \frac{a-b}{A-a}, \quad (4)$$

missä z on ulospuhallusvirran suhde höyryvirtaan, a on syöttöveden suolapitoisuus, b on höyryn lauhteen suolapitoisuus ja A on kattilaveden suolapitoisuus. (Huhtinen et al. 2000)

Yhtälön (4) mukaan kattilan ulospuhalluksen määrä on riippuvainen syöttöveden laadusta. Myös kattilan tyyppi ja käyttöpaineet asettavat omat rajoituksensa ulospuhallettavan veden määrälle. Kattiloissa, joissa käytetään hyvälaatuista syöttövetä, ulospuhallusvirran suhde höyryvirtaan on alle prosentin. Sähkönjohtavuuden, kaliumperman-ganaattikulutuksen, silikaattipitoisuuden ja alkalisuuden perusteella voidaan arvioida tarvittava ulospuhallusvirta. Tavallisesti vain yksi edellä mainituista kattilaveden epäpuhtauksista, joka saavuttaa kriittisen rajan, määrää ulospuhalluksen tarpeen. (Huhtinen et al. 2000)

2.5.2 Ulospuhalluksen talteenottojärjestelmä

Ulospuhalluksen talteenottojärjestelmiä käytetään yleisesti teollisuudessa. Kuitenkin ulospuhallusjärjestelmät ovat usein huonossa kunnossa ja niiden käyttöä ei hallita. Kuvas-
sassa 10 on esitetty jatkuvan ulospuhalluslämmön talteenottojärjestelmä. (Totura 2003)



Kuva 10. Ulospuhalluslämmön talteenottojärjestelmä

Höyrykattilan lieriöstä ulospuhallettu vesi johdetaan paineenalennusventtiiliin kautta ulospuhallussäiliöön. Paineen alennusventtiilissä kylläisen vesi paisutetaan ulospuhallussäiliön paineeseen. Paineen laskiessa noin 25 % kylläisestä vedestä muuttuu höyryksi, joka voidaan johtaa syöttövesisäiliöön. Höyryn määrä on riippuvainen kattilan ja ulospuhallussäiliön paine-erosta, mitä suurempi on paine-ero sitä enemmän höyryn osuus kasvaa. Yleensä syöttövesisäiliöön johdettu höyry on puhdasta, koska ulospuhallusveden mukana tulleet epäpuhtaudet ovat rikastuneet nestefaasiin. (Totura 2003)

Tyypillisesti ulospuhallussäiliön paine vaihtelee välillä 0,03 – 0,34 MPa. Joissakin laitoksissa ulospuhallussäiliö on kytketty syöttövesisäiliön yhteyteen, jolloin molemmissa säiliössä käytetään samaa painetta. Ulospuhallussäiliöstä kylläinen vesi johdetaan lämmön talteenottoon, jossa ulospuhallusveden energiasisältö voidaan hyödyntää erilaisissa prosesseissa, kuten lisäveden esilämmityksessä. Riippuen kytkennästä lämmön talteenoton jälkeen ulospuhallusvesi johdetaan joko ulos prosessista tai sekoitetaan kemiallisesti puhdistettuun veteen ennen suolanpoistolaitosta. (Totura 2003, Harrell 2003)

Ulospuhallettavan veden mukana menetetään suuri energiamäärä, koska kattilaveden lämpötila on sama kuin kattilassa kehitetyn höyryn lämpötila. Ulospuhalluksen optimoinnilla säästetään sekä energiaa että lisäveden ja jälkiannostelukemikaalien tarvetta.

2.6 Kattila- ja syöttöveden jälkiannostelukemikaalit

2.6.1 Yleistä

Höyrykattilan sisällä sen vesitilassa olevaa vettä kutsutaan kattilavedeksi, joka koostuu sekä höyryn kulutuspisteistä vedeksi lauhtuneesta höyrystä että lisävedestä, jolla tarkoitetaan vesi-höyrypiiriin ulkopuolelta tuotua vettä. Vedenkäsittelylaitoksen lisäksi kattilaveden laatua säädetään vesi-höyrypiiriin syötettävillä jälkiannostelukemikaaleilla. Kemikaalinsyötön tavoitteena on estää sekä kerrostumien muodostuminen kattilan putkistoihin että kattilaveden kuohuminen. Lisäksi kemikaalinsyötöllä luodaan olosuhteet, joissa korroosio ja emäskorroosio eivät ole mahdollisia. Jälkiannostelukemikaaleilla säädetään myös höyryn ja lauhteiden pH:ta.

2.6.2 Soodakattiloiden vesikemia

Nykyään lieriökattiloissa käytetään yleisimmin alkalista ajotapaa, joka perustuu korkeaan kattilaveden pH arvoon ja alhaiseen happipitoisuuteen. Alkalisen ajotavan tavoitteena on luoda hyvä suoja epäpuhtauksia vastaan. (Karjunen 2002)

Alkalisen ajotapa voidaan luokitella valitun kemikaalin mukaan. Veden pH säätöön käytetään joko haihtumattomia alkalointikemikaaleja, kuten vesiliukoista fosfaattia, tai haihtuvia alkaleja, kuten ammoniakkia tai amiineja. Syöttöveden jäännöshapen sidontaan käytetään hapensidontakemikaaleja, kuten hydratsiinia, Azaminaa ja Elmin-oxia. (Kurkela 1988)

Alle 160 bar lieriökattiloissa käytetään yleisesti fosfaattisyöttöön perustuvaa ajotapaa. Siinä annostellaan syöttövesisäiliöön hapensidonta- ja alkalointikemikaalit ja fosfaattiliuos syöttövesilinjaan ruiskutusvesilinjan yhteen jälkeen tai sitten höyrylieriöön. Lauhdelinjaan voidaan syöttää myös ammoniakkia, amiinia tai vastaavia kemikaaleja, jos on tarpeellista lisäälkaloita lauhteita. (Karjunen 2002)

Fosfaattikäsittelyn tavoitteena on estää rikastuvien kovuussuolojen, kalsium- ja magnesiumuolojen, saostuminen kattilan putkistoihin. Fosfaatti-ioni saostaa kalsium- (Ca^{2+}) ja magnesiumionit (Mg^{2+}) hienoksi lietteeksi seuraavan reaktioyhtälöiden mukaisesti



Saostuneet suolat ovat suuripinta-alaisia flokkeja, jotka poistetaan kattilavedestä ulospuhalluksella. (Kiimalainen 2002)

Fosfaattisyötön pääasiallinen tarkoitus on säätää pysyvästi (ei haihtuva kemikaali) kattilaveden pH:ta. pH säädön ja kovuuden saostamisen lisäksi fosfaatti-ioni puskuroi vesiliuoksia voimakkaasti, eli se vastustaa kattilaveden pH:n äkillisiä muutoksia. Fosfaateilla on seuraavanlainen vaikutus vesiliuoksessa: Na_3PO_4 :n vesiliuos on alkalinen, Na_2HPO_4 :n vesiliuos on neutraali ja NaH_2PO_4 :n vesiliuos on hapan. Näiden eri fosfaattien annostelusuhteita muuttamalla säädetään tarpeen mukaan kattilaveden pH/ fosfaattitasapainoa. (Kiimalainen 2002)

Haihtuvaa alkalointikemikaalia, tavallisesti ammoniakkia, käytetään syöttöveden pH säätöön. Ammoniakkikäsittelyn käyttöä puoltaa sekä sen halpa hinta että ammoniakki ei muodosta haitallisia reaktio- ja hajoamistuotteita. Toisaalta ammoniakki syövyttää messinkiä ja kuparia. Ammoniakki siirtyy huonosti höyryfaasista vesifaasiin, jolloin kostean höyryn alueella ensimmäisten lauhdepararoiden pH jää alhaiseksi. Tämä voi johtaa eroosiokorroosioon turbiinin ja välitiolinjan matalapainepuolelle. (Huhtinen et al. 2000, Kurkela 1988)

Syöttövesisäiliöön johdettu vesi on suolavapaata ja kaasupoistettua lisä- ja lauhdevettä, jossa on happea liuenneena 5 – 10 ppb. Tämän jäännöshapen sitomiseen käytetään haihtuvia hapensidontakemikaaleja, kuten hydratsiinia, joka edistää metallipintoja suojaavan magnetiittikalvon muodostumista. Hydratsiinin haittapuolena ovat sen aiheuttama syöpävaara ja hajoamistuotteena syntyvän ammoniakin aiheuttama kuparin ja messingin korroosio. Lisäksi hydratsiini muodostaa pieniä pitoisuuksia haitallisia yhdisteitä, kuten vetykaasua, joka saattaa aiheuttaa kattilaolosuhteissa vetykorroosiota. (Kiimalainen 1992)

Kattilaveden pH säätöön voidaan käyttää myös orgaanisia amiineja. Kalvonmuodostaja-amiineihin perustuvassa ajotavassa kalvoa muodostavat polyamiinit muodostavat ohuen vettä hylkivän amiinikalvon veden kanssa kosketuksissa oleville metallipinnoille. (Kurkela 2002b)

Kalvoa muodostavista amiineiden käytöstä on sekä hyviä että huonoja kokemuksia. Varsinkin vanhoilla laitoksilla amiinit kaivautuvat vanhojen kerrostumien läpi ja pyrkivät tarttumaan aina puhtaaseen metallipintaan kemiallisin sidoksin. Tällöin putkien pinnalla olevat kerrostumat irtoavat helposti ja saattavat aiheuttaa pahoja tukkeutumia lauhdelinjoihin. Kalvoa muodostavat amiinit sekä häiritsevät kemiallisia analyyseja että kalvottavat jatkuvatoimisten analysaattoreiden anturit, jotka on tämän takia puhdistettava säännöllisin väliajoin. Lisäksi kalvoa muodostavat amiinit häiritsevät sekavaihtimen toimintaa muodostamalla ohuen kerroksen ioninvaihtohartsin pinnalle, jolloin amiini pidättäytyy irreversiibelisti ioninvaihtohartsiin. (Kurkela 2002a, 2002b)

Amiiniin perustuvan ajotavan lisäksi läpivirtauskattiloissa käytetään neutraali- ja kombi-vesikemiaa, joita ei kuitenkaan käytetä soodakattiloiden ajotapana, joten tässä työssä ei käsitellä niiden toimintaperiaatteita. Läpivirtauskattiloissa ei voi käyttää alkalista ajotapaa, jossa annostellaan haihtumattomia alkaleja (fosfaattia), koska läpivirtauskattiloiden syöttöveden on oltava erittäin puhdasta eikä kattilasta ole ajon aikana ulospuhallusmahdollisuutta.

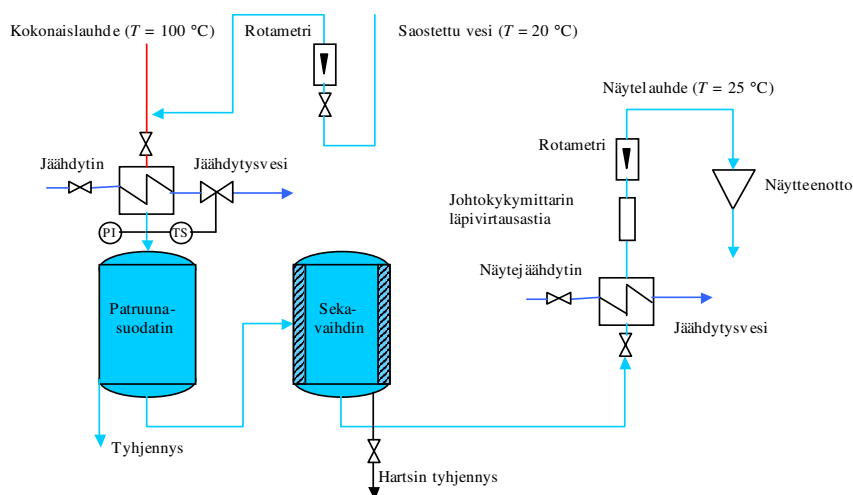
3 MITTAUSMENETELMÄT

3.1 Lämpökuorman vaikutus ioninvaihtohartseihin

Ioninvaihtoyksiköiden sisältämien kationi- ja anionihartsien pitkäaikaiseen lämpötila-kestävyyteen liittyvät kuormituskokeet suoritettiin Kotkan tehtaiden vedenkäsittelylaitoksella. Koeajettavaksi lauhteeksi valittiin kokonaislauhde, joka koostui paperitehtaan, sahan kuivaamon, haihduhtamon, kuitulinjojen ja soodakattilan lauhdeista. Kokonaislauhteen lämpötila oli noin 100 °C. Näytteenottoyhde sijaitsi vedenkäsittelylaitoksella lauhdepumpun painepuolella. Seuraavaksi on kuvattu, millaista koeajolaitteistoa käytettiin koejoissa.

3.1.1 Koeajolaitteisto

Kuormituskokeiden koeajolaitteisto muodostui pääpiirteittäin seuraavista komponenteista: näytteenottopisteeseen asennetusta yhteestä, näytelinjasta ja venttiileistä, patruunasuotimesta, sekavaihtimesta ja raakavesijäähdytteisistä näytejäähdyttimistä, joilla lauhdenäyte jäähdytettiin ennen patruunasuodatinta koeajolämpötilaan ja sekavaihtimen jälkeen näytteenottolämpötilaan. Kuvassa 11 on esitetty koeajolaitteisto, joka on suunniteltu erityisesti tämän diplomityön koeajoihin. Lisäksi liitteessä VII on kuvia koeajolaitteistosta ja ioninvaihtohartseista.



Kuva 11. Koeajolaitteisto

Lauhdenäyte johdettiin koeajolaitteistoon, jossa lauhteen lämpötilaa säädettiin kierukajähdyttimellä. Primäärilämmönvaihtimessa jäähdyttävänä nesteinä käytettiin raakavettä. Jäähdyttimen poistoputkeen oli asennettu termostaatti, jolla oli tarkoitus säätää jäähdytysveden magneettiventtiilin asentoa. Kuitenkaan koeajojen aikana magneettiventtiiliä ei käytetty lauhdenäytteen lämpötilan säädössä, koska magneettiventtiiliä ei voi käyttää säätöventtiilinä. Tämän vuoksi jäähdyttimien raakaveden virtausta säädettiin käsiventtiilien avulla. Koeajojen aikana lauhdenäytteen lämpötilat olivat 60 °C ja 80 °C sekavaihtimessa.

Ennen näytteenottoa lauhdenäyte oli puhdistettava. Koeajolaitteisto oli varustettu mekaanisella suotimella, jolla lauhdenäytteestä poistettiin kiintoainepartikkelit. Mekaanisena suotimena käytettiin patruunasuodinta. Mekaanisen suodatuksen jälkeen lauhde johdettiin lämpöeristettyyn sekavaihtimeen, joka sisälsi sekä vahvaa kationi- että anionihartsia. Koeajohartsit toimitti Rohm and Haas, joka myös analysoi hartsien kunnon koeajojen jälkeen.

Sekavaihtimen jälkeen oli asennettu näytejäähdytin, jossa lauhdenäytettä jäähdytettiin raakavedellä 25 °C:een tavoitelämpötilan saavuttamiseksi. Näytejäähdyttimen jälkeen lauhde johdettiin läpivirtausastiaan, johon oli kytketty sähkönjohtavuusmittarin anturi. Ennen näytteenottoa lauhdenäytteen virtausta voitiin seurata rotametristä.

3.1.2 Ioninvaihtohartsien analysointimenetelmät

Kuormituskokeissa käytetyt näyteioninvaihtohartsit analysoitiin Rohm and Haasin laboratoriossa. Harteista analysoitiin seuraavat kemialliset ominaisuudet: kokonaiskapasiteetti (tilavuus [eq/l] ja paino [eq/kg]), kosteuden pidätyskyky [%] ja paisuma [%]. Hartsien fyysisistä ominaisuuksista analysoitiin raekokojakauma [%].

3.1.3 Näytteiden analysointimenetelmät

Näytteenotossa edellytetään tiettyjä vaatimuksia koeajolaitteistolta ja tutkittavalta nesteeltä. Seuraavaksi on koottu ASTM:n (American society for Testing and Materials) standardin oleelliset ohjeet, jotka liittyvät näytteidenottoon. (Johnston 2002)

- Näytteen virtausnopeus on oltava välillä 1,5 – 2,1 m/s (jatkuva virtaus).
- Näyte on jäähdytettävä $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ennen näytteenottoa.
- Näytteet on analysoitava mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen, jotta ilman sisältämät epäpuhtaudet eivät pääse vaikuttamaan näytteeseen.
- Näytteenottolinjan on suunniteltava mahdollisimman lyhyeksi, jotta viipymä ei pääse vaikuttamaan tuloksiin.
- Näytteenottolinja ja apulaitteet on valmistettava joko ruostumattomasta teräksestä tai materiaalista, joka ei reagoi virtaavan nesteen kanssa.

Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden näytteet analysoitiin Kotkan tehtaiden laboratoriossa. Jokaisesta lauhdenäytteestä analysoitiin silikaatti ja kaliumpermanganaattikulutus. Myös näytelauhteen natrium- ja rauta-arvoja seurattiin viikoittain. Sekavaihtimen jälkeen mitattiin jatkuvatoimisella mittarilla lauhdenäytteen sähkönjohtavuus.

Silikaatti

Veden silikaattipitoisuuden analysointi perustuu ETY 15/85 ohjeeseen. Silikaattipitoisuus määritetään Perkin Elmer, Lambda 45 spektrometrillä, jossa fotometrimittauksissa käytetään 810 nm aallonpituutta. Analyyseissä käytetään seuraavia liuoksia: ammoniummolybdaattiliuosta, suolahappoa (1:1), oksaalihappoa ((COOH)₂) (väkevyys noin 10 %) ja aminohappoliuosta. Ammoniummolybdaatti muodostaa silikaatin kanssa pH 1,2 silikomolybdeenihapon, joka pelkistetään aminohapolla siniseksi. Oksaalihapon lisäyksellä eliminoidaan fosfaatin aiheuttama häiriö. (Kurkela 1985)

Kaliumpermanganaattikulutus

Veden kaliumpermanganaattikulutus määritetään käsin titraten. Analyyseissä käytetään seuraavia liuoksia: rikkihappoliuosta (1:2), 0,01 N kaliumpermanganaattia ja 0,01 N oksaalihappoa. Tietty määrä kaliumpermanganaattiliuosta lisätään kiehuvaan happamaan näytteeseen. Näytettä keitetään noin 10 minuuttia, jonka jälkeen näyte analysoidaan. Kaliumpermanganaattikulutus on suoraan verrannollinen näytteen orgaanisen aineen määrään. Oksaalihapolla kulutetaan ylimäärä permanganaatista. Keitossa hapetukseen kulunut kaliumpermanganaatti määritetään titraamalla. (Kurkela 1985)

Rauta

Veden rautapitoisuuden analysointi perustuu ETY 15/85 ohjeeseen. Vesinäytteeseen sekoitettu tioglykolihappo muuttaa kaiken 3-arvoisen raudan 2-arvoiseksi ja samalla rauta II-ioni muodostaa tioglykolihapon kanssa punavärisen kompleksin. Näytettä kuumentaessa vaikealiukoiset kolloidiset rautayhdisteet hajoavat tioglykolihapon vaikutuksesta ja tulevat mukaan tulokseen noin 80 prosenttisesti. Rautapitoisuuden määrittystä häiritsee etenkin höyryvoimalaitosten vesissä sulfiitti-ioni. (Kurkela 1985)

Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuuden mittauksessa käytetään Polymetronin vahvistinta 9125, johtokyky-anturia ja PT 100 lämpötila-anturia. Vahvistin 9125 on suunniteltu sähkönjohtavuuden ja resistiivisyyden jatkuvatoimiseen mittaamiseen teollisuusprosesseissa. Vahvistin on varustettu myös lämpötilamittauksella.

Natrium

Veden natriumpitoisuuden määrittäminen perustuu standardiin SFS 3044. Natriumpitoisuus määritetään vedestä kuumentamalla näyte typpihapon kanssa suljetussa astiassa paineen alaisena 120 °C:een lämpötilassa. Loppumäärittämisessä käytetään atomiabsorptiotekniikkaa, joka perustuu määritettävän aineen muuttamiseen atomeiksi. Atomipilven läpi johdetaan säteily, jonka aallonpituus on sama kuin kyseessä oleva resonanssiaallonpituus. Atomien virittäytyessä atomit absorboivat virityssäteilyä. Absorption perusteella nähdään suoraan tutkittavan aineen tässä tapauksessa natriumin pitoisuus. (Standardi SFS 3044 1980)

3.2 Taselaskennan teoria

3.2.1 Energia- ja massataseiden laskennassa käytetyt yhtälöt

Lauhteenpuhdistuslaitoksen energiataselaskelmat perustuvat termodynamiikan ensimmäiseen ja toiseen pääsääntöön. Energia- ja massataseyhtälöiden muodostaminen edellyttää prosessin rajaamista tiettyyn alueeseen eli taserajaan. Taseajattelussa lähtökohdana on, että taserajan ylittävät aineet ja energiavirrat merkitään positiivisina ja prosessista lähtevät energiavirrat negatiivisina.

Massatase saadaan muodostamalla taserajan ylittävien massavirtojen q_m summat, joka on sama kuin systeemissä olevan massan muutosnopeus

$$\sum_i^n q_{mi} = q_{m1} + q_{m2} + \dots + q_{mn} = \frac{dm}{dt}, \quad (6)$$

Yhtälön (6) vasemmalla puolella on taserajan ylittävien massavirtojen summa ja yhtälön oikea puoli kertoo, millä nopeudella systeemin massa muuttuu ajan suhteen.

Massataseen tavoin energiavirroille voidaan esittää taseyhtälöt. Taserajan ylittävillä massavirroilla on tietty energiasisältö, joka määritellään entalpian h avulla. Energiatase saadaan lisäämällä massavirtoihin energiasisältö

$$\sum_i^n q_{mi} h_i = q_{m1} h_1 + q_{m2} h_2 + \dots + q_{mn} h_n = 0. \quad (7)$$

Taserajan rajaamaan systeemiin voidaan tehdä myös mekaanista työtä tai antaa systeemin tehdä työtä. Jos oletetaan ettei systeemin energiamäärä muutu ajan funktiona, voidaan systeemille esittää seuraava energiatase

$$\sum_{i=1}^n q_{mi} h_i + \sum_{i=1}^n P_i + \sum_{i=1}^n \phi_i = 0, \quad (8)$$

missä P_i on systeemin energiavirtojen teho tilassa i ja ϕ_i on systeemin lämpövirtojen teho tilassa i .

Systeemin energiamäärää saadaan kertomalla teho ajalla

$$E_i = P_i t, \quad (9)$$

missä E_i on systeemin energiamäärä ja t on käyttöaika.

3.2.2 Kustannuslaskelmissa käytetyt yhtälöt

Kustannuslaskelmissa määritetään investoinnin tasasuuruinen vuotuismaksu. Annuiteettitekijä saadaan laskettua yhtälöstä

$$c_{\frac{n}{i}} = \frac{(1+i)^n i}{(1+i)^n - 1}, \quad (10)$$

missä $c_{\frac{n}{i}}$ on annuiteettitekijä, i on korkokanta ja n on takaisinmaksuaika.

Investoinnin vuotuinen kustannus saadaan määritettyä annuiteettitekijän avulla

$$S = \frac{(1+i)^n i}{(1+i)^n - 1} A, \quad (11)$$

missä S on investoinnin vuosittainen kustannus ja A on ajan hetkellä nolla sijoitettu rahamäärä.

4 KOKEELLINEN OSA

4.1 Ioninvaihtohartsien kuormituskokeet

Kuormituskokeiden päätavoitteena oli saada tietoja ioninvaihtohartsien pitkäaikaisesta lämpötilakestävydestä. Lisäksi kokeiden aikana otettiin lauhdenäytteitä sekavaihtimen jälkeen, jotta nähtiin lämpötilan vaikutus silikaatti-, natrium ja rautapitoisuuteen sekä kaliumpermanganaattikulutukseen. Kuormituskokeiden tuloksia voidaan hyödyntää esimerkiksi lauhteenpuhdistuslaitosten suunnittelussa.

4.1.1 Mittaussuunnitelma

Ennen kuormituskokeita otettiin 500 ml puhtaat näytteet molemmista koeajohartseista. Testinäytteitä käytettiin vertailupohjana kuormituskokeissa käytetyille hartseille. Hartsien ominaisuuksista on kerrottu tarkemmin kappaleessa: 4.1.2 Ioninvaihtohartsien ominaisuudet.

Lauhdenäytteen lämpötilat sekavaihtimessa olivat 60 °C ja 80 °C ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden aikana. Vastaavasti silikaattikoeajojen aikana lauhdenäytteen lämpötilat olivat 50 °C ja 60 °C. Jokainen koeajo aloitettiin puhtaalla hartilla. Ennen käyttöönottoa hartsit sekoitettiin ämpärissä, jotta saatiin mahdollisimman homogeeninen hartsiseos sekavaihtimeen. Kokeiden aikana ylimääräiset hartsit säilytettiin säkeissä, johon oli lisätty muutama litra suolatonta vettä hartsien kuivumisen estämiseksi..

Koeajojen aikana arkipäivinä otettiin käsinäyte, joka analysoitiin Kotkan tehtaan laboratoriossa. Lauhdenäytteestä laboratoriomittauksin määritettiin silikaatti, natrium, rauta ja kaliumpermanganaattikulutus. Lauhdenäytteen lämpötila ja virtaus säädettiin paikallinäyttöjen avulla ennen varsinaista koeajoa. Koeajolaitteisto oli varustettu myös jatkuvatoimisella sähkönjohtavuusmittauksella. Koeajolaitteistolle tulevan lauhteen ominaisuuksia ei mitattu erikseen, koska kokonaislauhteen jatkuvan mittauksen silikaatti-, sähkönjohtavuus- ja lämpötila-arvoja voitiin käyttää mittaustietoina koeajojen aikana.

4.1.2 Ioninvaihtohartsien ominaisuudet

Ioninvaihtohartsien valmistaja Rohm and Haas toimitti seuraavat koeajohartsit: Amberjet 9000 OH ja Amberjet 1600 H. Amberjet 9000 OH on tyypiltään makrohuokoinen vahva anioniharts, joka on erityisesti suunniteltu toimimaan vahvan kationihartsin Amberjet 1600 H kanssa lauhteen puhdistuksessa käytetyissä sekavaihtimissa. Amberjet 9000 OH:n suunnittelussa on erityisesti kiinnitetty huomiota kineettisiin ja hydraulisiin ominaisuuksiin. Amberjet 1600 H:lle on fyysisiltä ominaisuuksiltaan geelimäinen ioninvaihtoharts, jolle ominaista on korkea toimintakapasiteetti ja ristisidosten lukumäärä. Liitteissä VII ja VIII on esitetty sekä kuormituskokeissa käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuudet että hartsien analyysitulokset kuormituskokeiden jälkeen. (Anon 2001a, Anon. 2001b)

4.1.3 Kokonaislauhteen ominaisuudet

Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden aikana seurattiin kokonaislauhteiden ominaisuuksia. Kotkan tehtaan lauhteenpuhdistuslaitoksella lauhdesäiliön jälkeen on sijoitettu jatkuvatoimiset sähkönjohtavuus- ja silikaattimittarit. Myös prosesseista palautuviin lauhdelinjoihin on sijoitettu kyseiset jatkuvatoimiset mittarit. Ennen mekaanista puhdistusta kokonaislauhteesta määritetään sekä rauta- ja natriumpitoisuus että kaliumpermanganaattikulutus tehtaan laboratoriossa.

Liitteen IX kuvissa 1 - 3 on esitetty kokonaislauhteen ominaisuuksia kuormituskokeiden aikana. Yleisesti voidaan todeta Kotkan tehtaiden lauhteiden olevan erittäin puhtaita. Silikaattipitoisuus oli tavallisesti alle 0,01 mg/l ja lauhteen sähkönjohtavuus ennen lauhteen puhdistusta oli alle 0,6 mS/m. Lauhteiden puhtaus aiheutti tavallaan ongelman kuormituskokeiden aikana, koska alhainen kokonaislauhteen silikaattipitoisuus ei mahdollistanut seuraamaan, millainen vaikutus lämpötilalla on anionihartsin silikaattivuotoon.

4.1.4 Saostetun veden ominaisuudet

Kahden ensimmäisen koeajon (näytelauhteen lämpötilat 60 °C ja 80 °C) jälkeen rakennettiin koeajolaitteistoon lisäyhde, josta voitiin syöttää ”likaisempaa” vettä lauhdenäytteen sekaan. Kuvasta 11 nähdään, että lisäyhde sijaitsee ennen primäärilämmönvaih-dinta. Ensimmäisessä ja toisessa silikaattikoeajossa lauhteen sekaan syötettiin saostettua vettä (kemiallisesti puhdistettua vettä). Silikaattikoeajoissa näytelauhteen lämpötilat olivat 50 °C ja 60 °C ennen sekavaihdinta. Koeajojen tarkoituksena oli havainnollistaa, miten anionihartsin silikaattivuoto on riippuvainen lämpötilasta.

Sekä ensimmäisessä että toisessa silikaattikoeajossa lauhdenäytteen kokonaisvirtaus oli 2,5 l/min, josta saostetun veden osuus oli noin 1 l/min ja lauhteen osuus oli 1,5 l/min. Koeajon aikana saostetun veden virtaus oli maksimissaan 1,4 l/min. Tarkoituksena oli nostaa lauhdenäytteen silikaattipitoisuutta ennen sekavaihdinta.

Liitteen X kuvissa 1 ja 2 on esitetty näytelauhteen (lauhteen ja saostetun veden sekoitus) ominaisuuksia silikaattikoeajojen aikana. Saostetun veden silikaattipitoisuus ja sähkönjohtavuus olivat noin 1,6 mg/l ja 10 mS/m koeajojen aikana. Saostetun veden kaliumpermanganaattikulutus oli välillä 6 - 8 mg/l. Liitteen X kuvien 1 ja 2 pylväistä havaitaan, että lauhdenäytteen silikaattipitoisuus ja sähkönjohtavuus olivat maksimissaan noin 0,9 mg/l ja 6 mS/m ennen sekavaihdinta koeajojen aikana.

4.1.5 Lauhdenäytteen ominaisuudet

Kuormituskoeajo 1. (60 °C)

Liitteen IX kuvissa 4 - 7 on esitetty ensimmäisen ja toisen ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden mittaustuloksia. Liitteessä esitetyistä kuvista havaitaan, että koeajolaitteiston patruunasuodatin ja sekavaihdin poistaa tehokkaasti kokonaislauhteen sisältämät epäpuhtaudet. Lauhdenäytteen epäpuhtauksien arvioinnissa käytettiin apuna liitteessä I esitettyjä ohjearvoja.

Lauhdenäytteen natrium arvoihin on suhtauduttava varauksella, koska korkeilla Na – pitoisuuksilla pitäisi olla vaikutusta myös sähkönjohtavuuteen. Mittaustuloksissa ei kuitenkaan ole havaittavissa tällaista yhteyttä. Kotkan tehtaiden laboratorion käyttämä natriumin analysointimenetelmän tarkkuus ei ole myöskään riittävä alle 0,02 mg/l pitoisuuksissa.

Lauhdenäytteen rauta-arvot pysyivät alhaisella tasolla lähes koko ensimmäisen kuormituskokeen. Kuitenkin osa kokonaislauhteen raudasta pääsi läpi sekä patruunasuodatimen että sekavaihtimen. Raudan on oltava joko ionittomassa tai erittäin hienojakoisessa muodossa, koska muuten sekavaihdin ja patruunasuodin poistaisivat kyseisen jakeen. Todennäköisesti kokonaislauhteen rauta sisältää magnetiittia, joka voi olla peräisin joko soodakattilan vesihöyrykierrosta tai koeajolaitteiston sisäpuolisilta metallipinnoilta.

Lauhdenäytteen sähkönjohtavuus (keskiarvopitoisuus 0,06 mS/m) pysyi melko vakiona ja alhaisella tasolla kuormituskokeiden aikana. Samoin kaliumpermanganaattikulutuksen keskiarvo (0,8 mg/l) oli suositusarvojen alapuolella. Lämpötilan vaikutusta silikaattivuotoon ei ensimmäisen kuormituskokeen aikana havaittu, koska kokonaislauhteen silikaattipitoisuus oli erittäin alhainen. Yleensä silikaatti varastoituu hartsiin, jolloin hartsin ehtyessä silikaattipitoisuus nousee nopeasti. Tässä kuormituskokeessa ei kyseistä ilmiötä ollut havaittavissa.

Kuormituskoeajo 2. (80 °C)

Liitteen IX kuvista 4 - 7 havaitaan, että näytteenottolaitteiston patruunasuodin ja sekavaihdin poistivat yhtä tehokkaasti kokonaislauhteen epäpuhtaudet kuin ensimmäisessä koeajossa. Näytelauhteen kaliumpermanganaattikulutus ja sähkönjohtavuus sekä natrium-, silikaatti- ja rauta-arvot olivat liitteessä I esitettyjen suositusarvojen alapuolella 20 päivän koeajon aikana. Koeajon aikana epäpuhtauksien pitoisuuksissa ei ollut havaittavissa nousua.

Silikaattikoeajo 1. (60 °C)

Liitteessä X on esitetty ensimmäisen ja toisen silikaattikoeajon mittaustuloksia. Liitteen X kuvista 3 ja 4 havaitaan, että silikaattikokeen alussa sekä lauhdenäytteen sähkönjohtavuus että silikaattipitoisuudet olivat alle ohjearvojen (0,03 mS/m ja 0,02 mg/l). Kun silikaattikoeajon alusta oli kulunut noin 22 tuntia, oli lauhdenäytteen sähkönjohtavuus noussut yli 15 mS/m ja vastaavasti silikaattipitoisuus oli noussut lähes 0,9 mg/l. Toisin sanoen sekavaihdin oli ehtynyt ja anionihartsin ei enää poistanut silikaattia.

Edellä esitettyjen havaintojen perusteella, päätettiin koeajoa jatkaa pelkästään lauhdeella. Kun koeajon alusta oli kulunut 24 tuntia, oli näytelaauhteen sähkönjohtavuus laskenut 0,9 mS/m. Silikaattipitoisuus oli enää 0,009 mg/l kyseisenä mittaushetkenä. Havaittavissa oli, että lauhde huuhteli sekavaihdinta.

Silikaattikoeajo 2. (50 °C)

Ensimmäisen silikaattikoeajon perusteella toisessa silikaattikoeajossa käytettiin sekavaihtimessa lämpötilaa 50 °C. Anionihartsin silikaatin poistossa kriittiset lämpötilat ovat juuri 50 °C ja 60 °C. Toisessa silikaattikoeajossa olosuhteet olivat käytännössä samanlaiset kuin ensimmäisessä silikaattikoeajossa. Ainoastaan sekavaihtimelle tulevan lauhdenäytteen lämpötila oli kymmenen astetta alhaisempi.

Liitteen X kuvista 3 ja 4 havaitaan, että silikaattikokeen alussa sekä näytelaauhteen sähkönjohtavuus että silikaattipitoisuudet olivat alle ohjearvojen (0,03 mS/m ja 0,02 mg/l). Kun silikaattikoeajon alusta oli kulunut 22 tuntia, oli lauhdenäytteen sähkönjohtavuus noussut yli 12 mS/m. Huomioitavaa oli, että silikaattipitoisuus oli noussut vain 0,010 mg/l ollen kyseisenä mittaushetkenä 0,016 mg/l eli hieman alle ohjearvon (0,02 mg/l). Silikaattipitoisuus oli merkittävästi alhaisempi kuin ensimmäisessä koeajossa, jossa kyseinen pitoisuus oli vastaavana mittaushetkenä 0,9 mg/l. Lisäksi toisen silikaattikoeajon aikana saostetun veden kaliumpermanganaattikulutus oli lähes 2 mg/l korkeampi kuin ensimmäisessä koeajossa. Etenkin sekavaihtimen vahva anionihartsin on herkkä orgaaniselle kuormitukselle.

Taulukkoon 5 on koottu silikaattikoeajojen mittaustuloksia ajanhetkellä 22 tuntia kokeiden alusta.

Taulukko 5. Silikaattikoeajojen mittaustuloksia 22 tuntia kokeiden alusta

Suureet	Yksikkö	Ennen sekavaihdinta		Sekavaihtimen jälkeen	
		50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
Sähkönjohtavuus	mS/m	5,6	5,4	12,1	15,7
Silikaatti	mg/l	0,60	0,85	0,02	0,85

Silikaattikoeajojen tuloksista voidaan yhteenvedona todeta, että silikaattivuoto on riippuvainen lämpötilasta. 60 °C:een lämpötilassa sekavaihtimen anionihartsin ei pystynyt poistamaan silikaattia. Koeajojen tuloksista voidaan myös todeta, että korkea sähkönjohtavuus on merkinä kationivaihtimen natriumvuodosta (anionivaihtimen jälkeen NaOH -muodossa). Kuitenkin on huomioitava, että koeajojen aikana olosuhteet eivät olleet täysin samanlaiset, koska näytteenottolaitteistossa virtaavan näytelauhteen ominaisuudet (epäpuhtauksien pitoisuudet) ovat suoraan riippuvaisia kokonaislauhteen ja saostetun veden ominaisuuksista.

4.1.6 Kokemuksia mittaustapahtumasta

Kuormituskoeajo 1. (60 °C)

Ensimmäinen ioninvaihtohartsien kuormituskoe aloitettiin säätämällä lauhdenäytteen lämpötila ennen sekavaihdinta 60 °C:een ja ennen näytteenottoa 25 °C:een. Ensimmäisen kuormituskokeen aikana oli havaittavissa, että varsinaisen lauhdepiirin painevaihtelut vaikuttivat myös koeajolaitteiston paineeseen. Etenkin precoat-suotimen ja sekavaihtimen elvytysten aikana lauhdepiirin virtaukset vaihtelivat voimakkaasti, mikä aiheutti paineen ja lämpötilan laskua koeajolaitteistossa. Myös tehtaan ajokatkoilla oli samanlainen vaikutus koeajolaitteiston toimintaan. Toisaalta lämpötilan muutokset korreloivat todellista tilannetta, koska käytännössä sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötila ei pysy täysin vakiona. Mittauskokemusten perusteella arvioitiin, että noin 70 % koeajasta sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötila oli 60 °C.

Kuormituskoeajo 2. (80 °C)

Ensimmäisen ioninvaihtohartsien kuormituskokeen mittaustulosten perustellaan arvioitiin, että toiseen kuormituskokeeseen oli järkevä nostaa lauhdenäytteen lämpötila 80 °C:een ennen sekavaihdinta. Toisen kuormituskokeen aikana paineenvaihteluja ja lämpötilan muutoksia koeajolaitteistossa ei esiintynyt yhtä paljon kuin ensimmäisen kuormituskokeen aikana, joten arvioitiin, että sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötila oli 80 °C noin 80 % koeajasta.

Silikaattikoeajo 1. (60 °C)

Koeajon aikana lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa vaihteli 58 °C:sta 61 °C:een olleen keskimäärin 59 °C. Myös kokonaislauhteen ja saostetun veden virtauksissa ei ollut havaittavissa merkittäviä paineenvaihteluja, joten ensimmäinen silikaattikoeajo onnistui suunnitelmien mukaan.

Silikaattikoeajo 2. (50 °C)

Koeajon aikana lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa vaihteli 48 °C:sta 54 °C:een olleen keskimäärin 50 °C. Lauhdenäytteen virtaukset ja paineet pysyivät melko stabiileina, kuten ensimmäisessä koeajossa.

4.2 Kytkevävaihtoehtojen energiataselaskenta

4.2.1 Energiataselaskelmat

Alkuarvot ja oletukset

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen energiataselaskelmissa tarkasteltiin sekä lauhteen jäähtymyksessä syntyvää energiahäviötä että lisäveden lämmityksessä tarvittavaa energian määrää. Kytkevävaihtoehtojen ja ulospuhalluksen talteenottoon liittyvien kustannuslaskelmien alkuarvot on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6. Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen ja ulospuhalluksen talteenoton alkuarvot

Suureet	Yksikkö	Määrä
Lämpötilat	°C	
• tuleva lauhde		100
• raakaveden lämpötila kesäkuukausina (K)		20
• raakaveden lämpötila talvikuukausina (T)		0,2
• lauhteen ja lisäveden maksimi lämpötila sekavaihtimelle		60
• syöttövesi		200
Lauhteen palautusprosentti	%	75
Käyttöaika	h/a	8520
Energian hinta	€/MWh	13
Takaisinmaksuaika	a	5
Korkoprosentti	%	10

Soodakattiloiden ominaisuudet

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen energiakustannukset laskettiin kuudelle eri soodakattilalaitokselle (Tehtaat A – F). Ulospuhalluksen talteenoton energiakustannukset laskettiin myös kuudelle soodakattilalle (Tehtaat A, B, E, F, G ja H). Taulukossa 7 on esitetty soodakattilalaitosten höyryvirta, tuorehöyryn paine, lämpötila ja laskennallinen kattilan hyötäteho, joka voidaan ratkaista yhtälöstä

$$P_{\text{hyöty}} = q_{\text{mth}} (h_2 - h_1), \quad (12)$$

missä q_{mth} on höyryvirta, h_2 on tuorehöyryn entalpia ja h_1 on syöttöveden entalpia. (Huhtinen et al. 2000)

Taulukko 7. Tehtaiden A – H soodakattiloiden toiminta-arvoja

Suure	Yksikkö	Tehtaat							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Höyryvirta	kg/s	37	67	85	126	140	180	30	80
Tuorehöyryn paine	MPa	7,6	7,6	9,2	9,5	9,2	10,2	7,8	8,2
Tuorehöyryn lämpötila	°C	476	476	490	490	490	505	480	475
Kattilan hyötäteho	MW	92	167	213	315	351	455	75	198

Taulukossa esitetyjen tehtaiden A, B ja G soodakattilat edustavat vanhaa kattilatyyppiä ja vastaavasti tehtaiden C, D, E ja H soodakattilat luokitellaan uusiin kattiloihin. Tehtaan F soodakattila on otettu käyttöön vuonna 2004, joten se voidaan luokitella moderniksi kattilaksi.

Lauhteen puhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen esittely

Kytkevävaihtoehtojen optimoinnissa käytettiin pohjana Kotkan ja Pietarsaaren tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitosten kytkentäratkaisuja. Kytkevävaihtoehtojen optimoinnin lähtökohtana oli, että sekavaihtimella tulevan veden lämpötila oli maksimissaan 60 °C. Tavoitteena oli selvittää taloudellisesti kannattavin kytkentä, jota voitaisiin soveltaa sekä käytössä oleviin soodakattilalaitoksiin että myös uusiin laitoksiin. Taulukossa 8 on esitetty mahdollisten soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitosten kytkentävaihtoehtojen A - J mekaanisen suodatuksen ja sekavaihtimen toimintalämpötilat sekä käytetyt jäähdytysmenetelmät.

Taulukko 8. Soodakattilan lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtoja, suotimien käyttölämpötiloja ja jäähdytysmenetelmiä

Suure	Yksikkö	Erilliset sekavaihtimet					Yhteiset sekavaihtimet				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Mekaanisen suodatuksen lämpötila	°C	50	50	50	50	55	50	50	54	60	100
Sekavaihtimen lämpötila	°C	35	45	35	45	55	35	42	45	50	52
Raakavesijäähdytys	-	X	X	X	X*	X*	X	X*	X*	X*	X*
Lisävesijäähdytys	-	-	-	X	X	X	-	X	X	X	X

* Raakavesijäähdytteinen apujäähdytin ei käytössä normaaliajossa

Taulukon 8 kytkentävaihtoehdoista voidaan todeta, että lauhteen lämpötilat mekaanisessa suodatuksessa vaihtelevat välillä 50 – 60 °C lukuun ottamatta kytkentävaihtoehtoa J. Vastaavasti lauhteen lämpötila sekavaihtimessa vaihteli välillä 35 – 55 °C kytkennästä ja jäähdytysmenetelmästä riippuen. Laskelmissa tarkasteltiin mahdollisuutta jäähdyttää lauhdetta lisävedellä, koska tällöin voitaisiin lauhteen jäähdytyksessä menetetty energia siirtää suoraan syöttöveteen. Lisäksi laskelmissa tutkittiin lauhteen jäähdytyksessä käytetyn raakaveden hyödyntämistä esimerkiksi saostetun veden esilämmittämisessä ajankohtana, jolloin raakaveden lämpötila oli 0,2 °C.

Taulukossa 8 esitettyjen kytkentävaihtoehtojen lisäksi tutkittiin mahdollisuutta puhdistaa sekä lisävesi että prosesseista palautuva lauhde yhteisellä suolanpoistolinjalla. Toisin sanoen vedenkäsittelylaitoksella olisi yhteiset kationi-, anioni- ja sekavaihtimet sekä lisävedelle että lauhteella. Kyseistä kytkentävaihtoehtoa on merkitty kirjaimella K.

Taseyhtälöt

Lauhteen puhdistuslaitokselle tulevat massavirrat muodostuvat kokonaislauhteesta, lisävedestä ja lauhteen jäähdytykseen käytetystä raakavedestä. Seuraavaksi on esitelty energiataselaskennassa käytetyt yhtälöt.

Lauhteen tehohäviö saadaan ratkaistua yhtälöstä

$$\Delta P_{l,häviö} = q_{ml} h'_{l,1} - q_{ml} h'_{l,2}, \quad (13)$$

missä q_{ml} on kokonaislauhteen massavirta, $h'_{l,1}$ on prosessista palautuvan kokonaislauhteen entalpia ja $h'_{l,2}$ on syöttövesisäiliöön johdetun kokonaislauhteen entalpia.

Vastaavasti voidaan ratkaista lisäveteen siirtynyt teho

$$\Delta P_{lv,talteen} = q_{mlv} h'_{lv,3} - q_{mlv} h'_{lv,4}, \quad (14)$$

missä q_{mlv} on lisäveden massavirta, $h'_{lv,3}$ on suolanpoistolaitokselta tulevan lisäveden entalpia ja $h'_{lv,4}$ on syöttövesisäiliöön johdetun lisäveden entalpia.

Lauhteenpuhdistuslaitoksen tehohäviö on lauhteen tehohäviön ja lisäveteen siirtyneen tehon erotus

$$\Delta P_{\text{lp,häviö}} = \Delta P_{\text{lv,häviö}} - \Delta P_{\text{lv,talteen}} \quad (15)$$

Lauhteenpuhdistuslaitoksen tehohäviötä voidaan vähentää hyödyntämällä lauhteen jäähdytyksessä käytetyn raakaveden energiasisältö esimerkiksi saostetun veden esilämityksessä.

Sekavaihtimen ioninvaihtohartsien ominaisuudet

Lauhteenpuhdistuslaitoksen sekavaihtimessa käytetään pääasiassa elvytettäviä anioni- ja kationihartseja, joiden käyttöikä on arvioitu viisi vuotta. Energiatase- ja kustannuslaskelmissa tarkasteltiin myös vaihtoehtoa, jossa elvytettävät hartsit korvattaisiin kertakäyttöhartsilla. Taulukkoon 9 on koottu laskelmissa käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuuksia.

Taulukko 9. Ioninvaihtohartsien ominaisuudet, käyttökohteet, arvioitu käyttöikä ja hinta (Äikäs 2004)

Hartsityyppi	Ominaisuus	Käyttökohteet	Käyttöikä [kk]	Hinta [€/l]
Ambersep 252 H	elvytettävä	suolanpoisto, sekavaihtimet	60	2,6
Ambersep 900 OH	elvytettävä	suolanpoisto, sekavaihtimet	60	4,8
Amberlite MB 9	kertakäyttöinen	suolanpoisto, laboratoriot, poliisisuotimet	3	3
Amberlite MB 20	elvytettävä	suolanpoisto, laboratoriot, poliisisuotimet	12	3
Amberlite IRN 150	kertakäyttöinen	ydinvoimaloiden primääripiirissä ja höyrygeneraattorin ulospuhalluksissa	6 – 15	6
Amberlite IRN 160	kertakäyttöinen	ydinvoimaloiden primääripiirissä ja höyrygeneraattorin ulospuhalluksissa	6 – 15	7
Amberlite IRN 9882	kertakäyttöinen	ydinvoimaloiden primääripiirissä ja höyrygeneraattorin ulospuhalluksissa	6 – 15	10

Taulukossa esitetyistä kertakäyttöhartsista Amberlite MB 9:llä oli halvimmat investointikustannukset, joten laskelmissa kyseistä hartsia merkittiin numerolla yksi ja vastaavasti kertakäyttöhartsista Amberlite IRN 9882:llä oli kalleimmat investointikustannukset, joten laskelmissa kyseistä hartsia merkittiin numerolla kaksi.

Investointikustannukset

Lauhteenpuhdistuslaitoksen investointikustannukset arvioitiin Kotkan tehtaiden vuoden 2001 vesiprojektin perusteella. Investointikustannuksissa huomioitiin hintatason muutokset (haponkestävän teräksen hinnan nousu ja yleisen hintatason vaikutukset), joten vuonna 2004 investointikustannukset olivat noin 25 % kalliimmat verrattuna vuoden 2001 tasoon.

Taulukossa 10 on esitetty lauhteen puhdistuslaitoksen (syöttöveden virtaus 60 kg/s) investointikustannukset kytkentävaihtoehdoille A – H. Lisäksi kyseisessä taulukossa on esitetty investointikustannukset kytkentävaihtoehdolle K. Investointilaskelmissa on oletettu, että ennen investointeja suolanpoistolaitoksella on ollut käytössä kolme suolanpoistolinjaa ja lauhteet on puhdistettu precoatsuotimella.

Taulukko 10. Lauhteen puhdistuslaitoksen (syöttöveden virtaus 60 kg/s) investointikustannukset kytkentävaihtoehdoille A – H ja K

Kytkevävaihtoehto	Investointi	Investointi [k€]	Investointi [k€/a]
A ja B	erilliset sekavaihtimet ja kaksi apujäähdytintä 1)	379	100
C, D ja E	erilliset sekavaihtimet ja kolme apujäähdytintä 1)	403	106
F, G ja H	yhteinen sekavaihdin ja kaksi apujäähdytintä 1)	327	86
K	2 kpl suolanpoistolinjoja (vahva kationivaihdin, heikko anionivaihdin ja vahva anionivaihdin) ja yhteinen sekavaihdin	946	249

1) Investointikustannuksiin sisältyvät putkitukset ja automaatio.

Taulukosta havaitaan, että kytkentävaihtoehtojen F, G ja H investointikustannukset ovat noin 19 % pienemmät kuin kytkentävaihtoehtojen C, D ja E. Toisin sanoen kytkentävaihtoehdon F, G ja H energia- ja ioninvaihtohartsienkustannukset voisivat olla 20 k€ suuremmat kuin kytkentävaihtoehdoissa C, D ja E, jotta molempien vaihtoehtojen vuotuiset kustannukset olisivat yhtä suuret.

Kytkevävaihtoehdon K suolanpoistolinja on mitoitettu 28 l/s (100 m³/h) virtaukselle, joten kahden suolanpoistolinjan kokonaisvirtaus on 56 l/s (200 m³/h). Kyseisessä kytkennässä kationivaihtimen jälkeen sarjaan kytketyt heikko ja vahva anionivaihdin on sijoitettu samaan säiliöön. Kytkevävaihtoehdon K investointikustannuksesta voidaan todeta, että yksi suolanpoistolinja vastaa investointikustannuksiltaan kytkentöjä F, G ja H, joissa lauhteet ja lisävesi puhdistetaan yhteisellä sekavaihtimella.

4.3 Jatkuvan ulospuhalluksen energiataselaskenta

4.3.1 Energiataselaskelmat

Alkuarvot ja oletukset

Energiataselaskelmat laadittiin kuudelle eri soodakattilalle (Tehtaat A, B, E, F, G ja H), joiden tekniset tiedot on esitetty taulukossa 7 ja energiataselaskelmat ja tasekuva liitteissä XV ja XVI. Käyttöönottoajankohdan, lieriön paineen ja tulistetun höyryn lämpötilan perusteella kattilat jaoteltiin vanhoihin, moderneihin ja uusiin soodakattiloihin.

Laskelmien perustana käytettiin kunkin soodakattilan kattilaveden laatuaroja, joiden pohjalta arvioitiin ulospuhallusvirtaus. Laskentaan osallistuvien soodakattiloiden ulospuhallusvirtausta säädetään pääasiassa kattilaveden sähkönjohtavuuden ja pH:n perusteella. Kuitenkin on huomioitava, että käyttökokemukset vaikuttavat merkittävästi kyseisen virtauksen säädössä.

Ulospuhallussäiliön paineeksi valittiin kaikissa laitosvaihtoehdoissa 0,39 MPa. Muut merkittävät alkuarvot olivat ulospuhallushöngän lämpötila 143 °C ja täyssuolanpoistolaitokselle johdetun lauhteen lämpötila 38 °C. Energiataselaskelmissa oletettiin myös, että lauhteen palautusprosentti oli 75.

Energiataselaskenta

Seuraavaksi on esitetty liitteen XVI tasekuvan perusteella laaditut ulospuhalluksen taseyhtälöt. Soodakattilan lieriöstä poistetun kylläisen ulospuhallusveden sisältämä teho saadaan yhtälöstä

$$P_1 = q_{\text{mup}1} h_1', \quad (16)$$

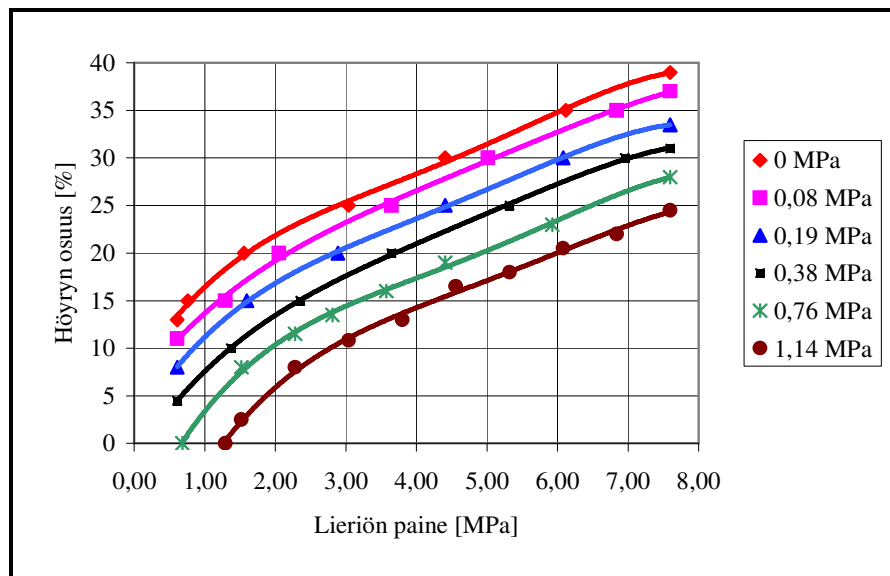
missä P_1 on ulospuhallusveden teho tilassa 1, $q_{\text{mup}1}$ on ulospuhallusveden massavirta tilassa 1 ja h_1' on kylläisen ulospuhallusveden entalpia tilassa 1.

Paineenalennusventtiilissä kylläinen ulospuhallusvesi paisutetaan ulospuhallussäiliön paineeseen. Paineen pudotessa osa kylläisestä vedestä höyrystyy kylläiseksi höyryksi, jonka prosentuaalinen osuus ulospuhallusvedestä voidaan ratkaista yhtälöstä

$$a = \frac{h_1' - h_3'}{l}, \quad (17)$$

missä a on kylläisen höyryn osuus ulospuhallusvedestä, h_3' on kylläisen ulospuhallusveden entalpia tilassa 3 ja l on veden höyrystymislämpö kyllästymistilassa. (Zeitz 1997)

Höyryn osuus ulospuhallusvedestä voidaan approksimoida myös kuvassa 12 esitettyjen ulospuhallussäiliön painekäyrien perusteella.



Kuva 12. Höyryn osuus lieriön paineen funktiona eri ulospuhallussäiliön paineille (Zeitz 1997)

Kuvasta havaitaan, että ulospuhalluksen ja lieriön välisen paine-eron kasvaessa myös höyryn suhteellinen osuus ulospuhallusvedestä kasvaa.

Ulospuhallussäiliössä höyrystyneen kylläisen höyryn teho saadaan yhtälöstä

$$P_2 = q_{mh2} h_2'' , \quad (18)$$

missä P_2 on kylläisen höyryn teho tilassa 2, q_{mh2} on kylläisen höyryn massavirta tilassa 2 ja h_2'' on kylläisen höyryn entalpia tilassa 2.

Lämmöntalteenottoon johdetun kylläisen ulospuhallusveden teho saadaan yhtälöstä

$$P_3 = q_{mup3} h_3' , \quad (19)$$

missä P_3 on ulospuhallusveden teho tilassa 3 ja q_{mup3} on ulospuhallusveden massavirta tilassa 3.

Lämmöntalteenotossa kylläinen ulospuhallusvesi lauhtuu lauhteeksi, jonka teho voidaan ratkaista yhtälöstä

$$P_4 = q_{mup3} h_4' , \quad (20)$$

missä P_4 on lauhteen teho tilassa 4 ja h_4' on kylläisen lauhteen entalpia tilassa 4.

Yhtälöitä (19) ja (20) soveltamalla saadaan ratkaistua lämmöntalteenotossa siirtynyt teho

$$\Delta P_5 = P_3 - P_4 . \quad (21)$$

4.3.2 Kustannuslaskelmat

Ulospuhallusveden lämmön talteenottoon tulevan kylläisen ulospuhallusveden energiasisältö voidaan hyödyntää esimerkiksi lisäveden esilämmityksessä. Lämmönvaihtimessa lauhtunut vesi johdetaan lisäveden valmistukseen ennen täyssuopistolaitosta, joten teoriassa ulospuhallusveden sisältämästä energiasta kaikki on mahdollisuus hyödyntää.

Valittujen kuuden eri tehtaan A, B, E, F, G ja H soodakattiloiden ulospuhalluksen energiakustannusten vertailun helpottamiseksi laadittiin kolme eri kytkentävaihtoehtoa:

- Vaihtoehto 1) Ulospuhallusveden lämmöntalteenotto ja lauhteen palautus lisäveden valmistukseen
- Vaihtoehto 2) Ulospuhallusveden lämmöntalteenotto ja ei lauhteen palautusta lisäveden valmistukseen
- Vaihtoehto 3) Ei ulospuhallusveden lämmöntalteenottoa ja ei lauhteen palautusta lisäveden valmistukseen

Yleensä soodakattilalaitoksilla on käytössä joko vaihtoehdon 2) tai vaihtoehdon 3) tyyppiset ulospuhallusjärjestelmät. Ulospuhallusvesi on tavallisesti johdettu joko jätevedenpuhdistamolle tai lämpöisten vesien keräilysäiliöön.

Ulospuhallusjärjestelmän kustannuslaskelmissa käytettiin energianhinnalle arvoa 13 €/MWh. Vuotuiseksi käyttöajaksi arvioitiin 8520 h. Energiakustannuslaskelmissa ei ole otettu huomioon mahdollisia lämpö- ja painehäviöitä, joita syntyy lämmönsiirrossa ja putkivedoissa.

4.3.3 Ulospuhallusveden epäpuhtauksien pitoisuudet

Raakavedestä puhdistetun lisäveden määrää voidaan vähentää johtamalla ulospuhallusvesi lisäveden valmistukseen ennen täyssuolanpoistolaitosta. Tällainen kytkentävaihtoehto edellyttää ulospuhallusveden laadun seurantaa, koska kattilaveden epäpuhtaudet ovat rikastuneet ulospuhallusveteen. Kuitenkin on muistettava, että suljetuissa järjestelmissä myös epäpuhtauksien pitoisuudet nousevat, joten aina tietty määrä vettä on ulospuhallettava vesi-höyrypiiristä. Suljetuissa järjestelmissä kaasumuotoisten epäpuhtauksien poisto tapahtuu syöttövesisäiliön kaasunpoistajassa, jossa epäpuhtaudet poistuvat hönkien mukana.

Prosesseista palautuvien lauhneiden mukana kulkeutuu lauhteen puhdistuslaitokselle kattilaveden jälkiannostelukemikaaleja ja niiden hajoamistuotteita. Jos soodakattilalaitoksella on käytössä ulospuhallusveden talteenottojärjestelmä, niin ulospuhallusveden mukana kulkeutuu jälkiannostelukemikaaleja myös lisäveden valmistukseen. Kuitenkin on huomioitava, että prosentuaalisesti ulospuhallusveden osuus kemiallisesti puhdistetusta vedestä jää alhaiseksi ja tällöin esimerkiksi sulfaatin ja fosfaatin prosentuaaliset osuudet jäävät huomattavasti pienemmiksi kemiallisesti puhdistetussa vedessä kuin ulospuhallusvedessä.

Ulospuhallusveden sisältämien epäpuhtauksien pitoisuudet arvioitiin kattilaveden laadun perusteella kuudelle eri kattilatyypille (Tehtaat A, B, E, F, G ja H). Kyseisten tehtaiden soodakattiloiden vesiarvot ja niihin liittyvien laskelmien arvot on esitetty liitteessä XVII. Jotta voitiin verrata kattilaveden epäpuhtauksien vaikutusta lisäveteen, oli tiedettävä kemiallisesti puhdistetun veden ominaisuudet ennen suolanpoistolaitosta. Ulospuhallusveden sisältämien epäpuhtauksien vaikutus kemiallisesti puhdistettuun veteen voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä

$$m_{\text{epäpuhtaus, lisäys}} = \frac{q_{\text{mup3}}}{q_{\text{mlv}}} m_{\text{epäpuhtaus, KV}} , \quad (22)$$

missä q_{mup3} on lisäveden valmistukseen johdetun ulospuhallusveden massavirta, q_{mlv} on lisäveden massavirta ja $m_{\text{epäpuhtaus, KV}}$ on epäpuhtauden pitoisuus kattilavedessä.

5 TULOSTEN ANALYSOINTI

5.1 Ioninvaihtohartsien lämpötilankestävyys

5.1.1 Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden tulokset

Ioninvaihtohartsien analysointitulokset on esitetty liitteessä VIII. Molempien kuormituskoeajojen (60 °C ja 80 °C) hartsinäytteet olivat likaisia ja sisälsivät joitakin rautaoksideja. Epäpuhtaudet poistettiin ilmahuuhtelulla, jota seurasi useaan kertaan suoritettu vastavirtapesu. Seuraavaksi on koottu lyhyt yhteenveto kuormituskokeiden tuloksista.

Kuormituskoeajo 1. (60 °C)

- Vahvan kationihartsin (Amberjet 1600H) ominaisuuksissa ei tapahtunut muutoksia koeajon aikana.
- Vahva anioniharts (Amberjet 9000OH) oli menettänyt kapasiteetistaan noin viisi prosenttia verrattuna puhtaaseen hartsinäytteeseen.
- Molemmat hartsit olivat ehtyneet noin 84 %. Kationihartsissa oli havaittavissa hieman rautayhdisteitä.

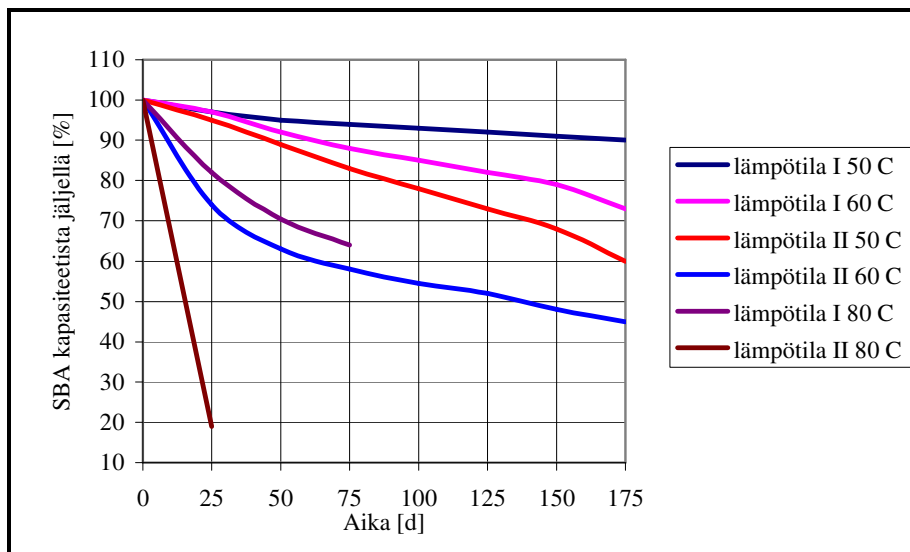
Kuormituskoeajo 2. (80 °C)

- Vahvan kationihartsin (Amberjet 1600H) ominaisuuksissa ei tapahtunut muutoksia koeajon aikana.
- Vahva anioniharts (Amberjet 9000OH) oli menettänyt kapasiteetistaan noin 10 % verrattuna puhtaaseen hartsinäytteeseen.
- Molemmat hartsit olivat ehtyneet noin 72 - 75 %. Kationihartsissa oli havaittavissa rautayhdisteitä, joiden pitoisuudet olivat samoja kuin 60 °C:een koeajon jälkeen.

Analysointituloksista oli havaittavissa, että 80 °C:een koeajon aikana anionihartsin kapasiteetista oli hävinnyt 10 %, kun vastaava arvo 60 °C:een koeajon jälkeen oli viisi prosenttia. Myös anionihartsin kosteuspitoisuus oli hieman korkeampi 80 °C:een koeajon jälkeen. Näiden edellä mainittujen ominaisuuksien muutokset voivat aiheutua sekä anionihartsin lämpötilakestävydestä (maksimi lämpötila 60 °C) että myös raudan läsnäolosta. Yhteenvetona voidaan todeta, että hartsit olivat hyvässä kunnossa molempien koeajojen jälkeen. (Jolly 2004)

5.1.1 Ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyys

Anionihartsin pitkäaikaista lämpötilakestävyyttä on tutkittu kuormituskokein, joissa hartseja on testattu kolmella eri lämpötilalla 50 °C, 60 °C ja 80 °C. Kuormituskokeet on suoritettu kahdelle eri anionihartsityypille: tyyppi 1:lle ja 2:lle. Kuvassa 13 on esitetty vahvojen anionihartsien tyyppi 1 (Amberlite IRA-400) ja tyyppi 2 (Amberlite IRA-410) kuormituskäyrät ajan funktiona. (Hoffman 2002)



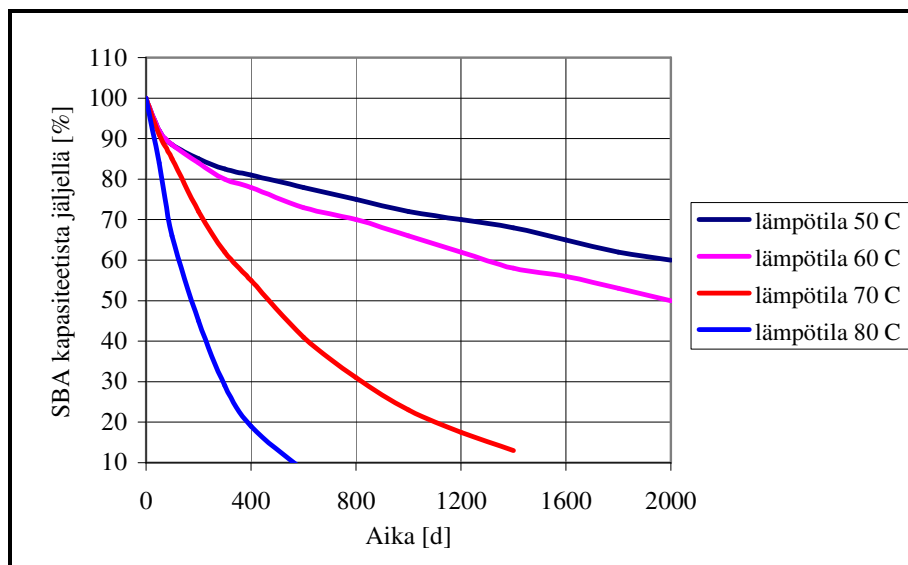
Kuva 13. Vahvan anionihartsin tyyppi 1 (Amberlite IRA-400) ja tyyppi 2 (Amberlite IRA-410) kuormituskäyrät ajan funktiona (Hoffman 2002)

Kuvasta nähdään, että kuormituskäyrien käyttäytyminen vahvistaa sen tosiasian, että tyyppi 1 ryhmään kuuluvat anionihartsit kestävät lämpötilakuormitusta paremmin kuin tyyppi 2 hartsit.

Jos vertailu lähtökohdaksi otetaan 75 päivää mittausten aloitushetkestä, niin kyseiseen ajankohtaan mennessä tyyppi 1 ryhmään kuuluva anioniharts on menettänyt kapasiteetistaan noin seitsemän prosenttia. Samana ajankohtana tyyppi 2 ryhmään kuuluva anioniharts on menettänyt noin 18 % kapasiteetistaan. Jos tarkastellaan tilannetta 60 °C:een lämpötilassa, niin vastaavat arvot ovat tyyppi 1:lle 11 % ja tyyppi 2:lle 42 %. 80 °C:een lämpötilassa tyyppi 1 kapasiteetista oli kulunut noin 35 %. Tyyppi 2 anioniharts on menettänyt täysin ioninvaihtokykynsä reilussa 30 päivässä, jos hartsia käytetään 80 °C:een lämpötilassa.

Ioninvaihtohartsien kuormituskokeissa sekavaihtimen toimintalämpötilat olivat 60 °C ja 80 °C. Kuvasta 13 nähdään, että noin 20 päivässä tyyppi 1 anioniharts (Amberlite IRA-400) oli menettänyt kapasiteetistaan noin viisi prosenttia, kun lämpötila oli 60 °C. Vastaava arvo kuormituskokeen anionihartsille (Amberjet 9000 OH) oli myös viisi prosenttia. 80 °C:een lämpötilassa vastaavat arvot ovat 15 % ja 10 %. Tämäkin vertailu osoittaa, että anionihartsin kapasiteetti alkaa heikentyä, kun lämpötila ylittää 60 °C.

Kuvassa 14 on esitetty tyyppi 1 ryhmään kuuluvan vahvan anionihartsin (Amberlite IRA-400 OH) kuormituskäyrät ajan funktiona.



Kuva 14. Vahvan anionihartsin tyyppi 1 (Amberlite IRA-400 Hydroksidi) kuormituskäyrät ajan funktiona (Hoffman 2002)

Kuvassa 14 esitetyistä kuormituskäyristä havaitaan lämpötilan vaikutus tyyppi 1 ryhmään kuuluvaan ioninvaihtohartsiin. Vielä 50 °C:een ja 60 °C:een lämpötiloissa anionihartsin kestäminen lämpötilakuormitusta jokseenkin hyvin, mutta lämpötilan noustessa 70 °C:een alkaa kapasiteetti heikentyä välittömästi.

Lauhteenpuhdistuksessa käytetyn sekavaihtimen ioninvaihtohartsien elinikä on keskimäärin noin neljä vuotta (1460 päivää). Kuvan 14 kuormituskäyrien mukaan tyyppi 1:een kuuluva vahva anionihartsin olisi menettänyt neljässä vuodessa täysin ioninvaihtokapasiteettinsa, jos sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötilat olisivat 70 °C tai 80 °C. Lauhteen lämpötilan ollessa 50 °C tai 60 °C ioninvaihtohartsin kapasiteetista olisi jäljellä noin 60 - 70 % neljän vuoden kuluttua. Kuitenkin on huomioitava, että anionihartsin ei pysty poistamaan silikaattia lauhteesta, jos lämpötila ylittää 60 °C.

5.2 Kytkevävaihtoehtojen taloudellinen optimointi

Kotkan tehtaiden vuoden 2001 vesiprojektin kustannustietoja soveltamalla arvioitiin lauhteenpuhdistuksen kustannukset tehtaalla B soodakattilalle. Liitteessä XI on esitelty soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkevävaihtoehdot ja liitteessä XII on esitelty tehtaalla B soodakattilan lauhteenpuhdistuksen kytkevävaihtoehtojen kustannusjakaumat. Liitteessä XI esitetyissä kytkevävaihtoehdoissa B1, B2, E1, E2, H1 ja H2 on sekavaihtimessa käytetty kertakäyttöisiä ioninvaihtohartseja. Kirjaimen perässä oleva numero yksi ilmoittaa minimikustannusta ja numero kaksi maksimikustannusta, kun käytetään kertakäyttöhartseja. Kytkevävaihtoehtojen A, C, D, E, F ja G sekavaihtimissa käytetään elvytettäviä hartseja. Suluissa oleva kirjain K tarkoittaa ajankohtaa, jolloin raakaveden lämpötila on 20 °C ja vastaavasti kytkevävaihtoehdossa esitelty kirjain T tarkoittaa ajankohtaa, jolloin raakaveden lämpötila on 0,2 °C. Kirjaimen perässä oleva numero ilmoittaa lauhteen ja lisäveden lämpötilan ennen lauhteenpuhdistuksessa käytettyä sekavaihtinta.

Liitteessä XII esitetyn kuvan kustannuspylväiden perusteella kertakäyttöhartsien käyttöä ei voi suositella käytettäväksi soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitoksen sekavaihtimessa. Vuotuiset käyttökustannukset nousevat 14 k€:sta 96 k€:een riippuen kytkentävaihtoehdosta. Kertakäyttöhartsien käyttöön liittyy myös seuraavia riskejä: 1) Sekavaihtimen ohitukset lisääntyvät, koska hartsit on vaihdettava jopa neljä kertaa vuodessa. 2) Vedenkäsittelyn jätekustannukset nousevat, koska hartsijätteiden määrä kasvaa. 3) Jos kertakäyttöhartsien kustannuksia kompensoidaan nostamalla sekavaihtimelle tulevaa veden lämpötilaa, niin samalla myös silikaattivuoto kasvaa ja sekavaihdin menettää merkityksensä poliisisuotimena.

Huomioimalla kytkentävaihtoehdon kustannukset ja sekavaihtimen ioninvaihtohartsien toimintarajat, niin parhaaksi kytkennäksi osoittautui vaihtoehto G(K,45), jonka vuotuiset kustannukset ovat 91 k€. Kytkentävaihtoehdossa G energiakustannukset ovat 0 k€/a, jos ei huomioida lämpöhäviöitä. Normaaliajossa, jolloin lauhteen palautus on 75 %, lisävedellä on mahdollista jäähdyttää lauhteen lämpötila 45 °C:een ennen sekavaihdinta. Jos lisäveden virtaus pienenee, tällöin lauhteen jäähdytys hoidetaan raakavedellä, jolla voidaan edelleen esilämmittää esimerkiksi saostettua vettä. Kytkennän G(K,45) investointikustannuksia voidaan pienentää nostamalla sekavaihtimelle johdetun lauhteen ja lisäveden lämpötilaa, koska tällöin apujäähdyttimet voidaan mitoittaa pienemmiksi. Lämpötilan nostoon liittyy riskejä, koska kuvan 9 perusteella 50 °C:een lämpötilassa silikaattivuoto on noin 17 % suurempi kuin 45 °C:een lämpötilassa.

Taulukosta 10 nähdään, että kytkentävaihtoehtoon K investointikustannukset ovat 163 k€ suuremmat kuin kytkentävaihtoehtoissa F, G ja H. Kytkevävaihtoehtossa K on huomioitava seuraavat rajoitukset: 1) Kemiallisesti puhdistetun veden epäpuhtauksien pitoisuus on suurempi verrattuna prosesseista palautuvien lauhdeiden kyseisiin pitoisuuksiin. Saostuslaitokselta tulevan kemiallisesti puhdistetun veden sähkönjohtavuus on yli 10 mS/m, kun lauhde vastaa arvo on alle 0,5 mS/m. Myös orgaanisen aineen määrä kemiallisesti puhdistetussa vedessä on 5 – 8 mg/l suurempi kuin lauhdeessa. Tällaisessa kytkennässä kemiallisesti puhdistettu vesi ”likaa” lauhde. 2) Suolanpoistolaitoksen virtausmäärät nousevat nelinkertaiseksi, koska lauhde osuu syöttövedestä on jopa 80 %. Tällöin ioninvaihtohartsien kemikaali- ja investointikustannukset nousevat suolanpoistolaitoksen kuormituksen kasvaessa. 3) Suolanpoistolaitoksen käyttölämpötila nousee 20 °C:sta 40 °C:een. Häiriötilanteissa lämpötila voi nousta suolanpoistolinjalla lähelle 50 °C, jolloin kuvan 9 mukaan anionihartsin silikaattivuoto on lähes kaksinkertainen verrattuna 20 °C:een lämpötilaan. Kytkevävaihtoehtoon K liittyvät rajoitukset ja taloudelliset näkökohdat huomioiden, kannattavampaa on investoida kytkentävaihtoehtoon, jossa lisävesi ja lauhde puhdistetaan yhteisessä sekavaihtimessa.

5.2.1 Optimikytkevävaihtoehto käytössä olevalle laitokselle

Suomessa vanhoilla soodakattilalaitoksilla lauhde puhdistetaan pääasiassa precoat-suotimella, joka toimii mekaanisena suotimena. Lisäveden valmistuksen suolanpoistolaitoksella on yleisesti käytössä sekavaihdin, joten tässä tapauksessa on kannattavaa investoida kytkentävaihtoehtoon, jossa lauhde puhdistetaan erillisellä sekavaihtimella.

Laskelmien perusteella taloudellisesti kannattavimmaksi kytkentävaihtoehtoksi osoitettiin kytkentä D(45), jossa lauhdeitä jäädytetään kolmella apujäädyttimellä (lauhde-lauhde, lisävesi-lauhde ja raakavesi-lauhde). Liitteessä XIII on esitetty kytkennän D(45) tasekuva, energiantarve ja energiakustannukset tehtaille A - F. Kyseisessä kytkennässä raakavesiapujäädytintä käytetään ainoastaan lisävesijäädyttimen tukena, jos lisäveden jäädytyskapasiteetti ei riitä. Jäädytysveteen sitoutunut energia voidaan hyödyntää esimerkiksi talvella raakaveden lämmityksessä, jolloin tuorehöyryn käyttöä voidaan vähentää. Kytkennän D(45) energiatalous paranee merkittävästi, jos saostuksessa käytetty tuorehöyry korvataan esimerkiksi lämpöisellä vedellä.

Kytkenässä D(45) saavutetaan seuraavia etuja verrattuna kytkentään G(45): 1) Sekavaihtimia kaksi kappaletta, joten elvytysten aikana ainakin toinen sekavaihdin on ajossa. 2) Lisäveden puhdistuksessa käytetyn sekavaihtimen ajokatkot eivät vaikuta suoraan lauhteen puhdistukseen. 3) Täyssuolanpoistolaitoksen mahdolliset ionivuodot eivät pääse likaamaan lauhteen puhdistuksessa käytetyn sekavaihtimen ioninvaihtohartseja. 4) Kytkenässä G(45) on rakennusmateriaalina käytettävä haponkestävää terästä, koska lisäveden mukana tulevalla hapella on korroosiota edistävä vaikutus.

5.2.2 Optimikytkevävaihtoehto uudelle laitokselle

Uusille soodakattiloille ja vanhoille laitoksille, joilla suolanpoistolaitoksella ei ole käytössä sekavaihdinta, on energiataloudellisinta investoida jo aiemmin esiteltyyn kytkentävaihtoehtoon G(45). Liitteessä XIV on esitetty kytkennän G(45) tasekuva, energiantarve ja energiakustannukset tehtaille A - F. Kyseisessä kytkennässä lisävesi ja lauhde puhdistetaan yhteisellä sekavaihtimella ja apujäähdyttimenä käytetään tarvittaessa raakavesijäähdytintä.

Kytkenässä G(45) saavutetaan seuraavia etuja verrattuna kytkentään D(45): 1) Investointikustannukset ovat keskimäärin 19 % pienemmät. 2) Ioninvaihtohartsien tarve on noin 30 % pienempi, joten myös elvytyskemikaaleja tarve on vähäisempi. 3) Tarvitaan vain yksi sekavaihdin, joten kunnossapitokustannukset ovat pienemmät ja automaation tarve on vähäisempi.

Taulukkoon 11 on yhteenvetona koottu eri kytkentävaihtoehtojen vuotuiset kustannukset, kun syöttöveden virtaus on 67 kg/s.

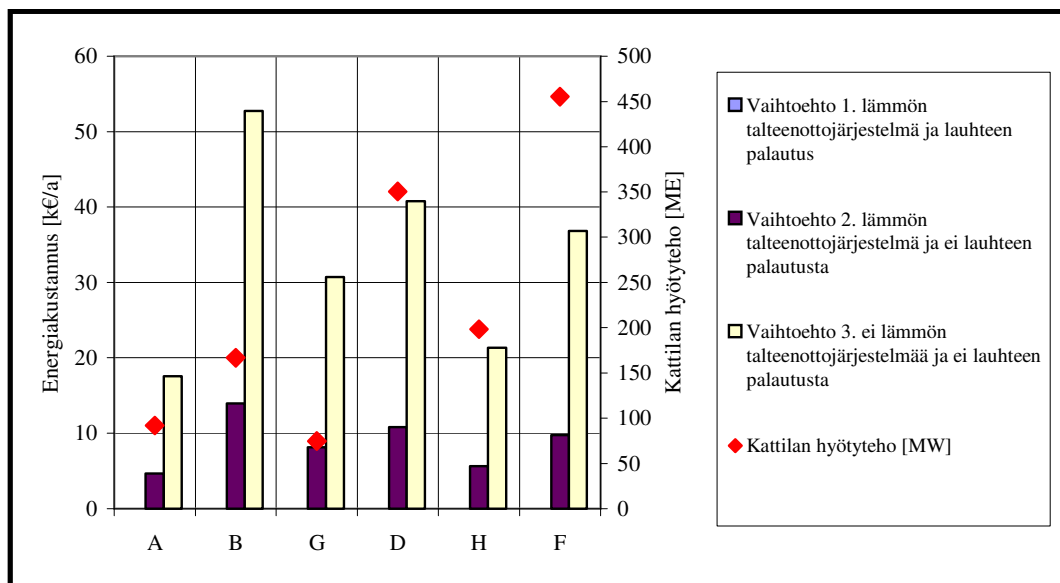
Taulukko 11. Kytkevävaihtoehtojen kustannukset

Kytkevävaihtoehto	Kustannus [k€/a]
A(K,35)	458
B1(K,45)	237
C(K,35)	347
D(K,45)	113
F(K,35)	324
G(K,45)	91
K	254

5.3 Jatkuvan ulospuhalluksen talteenottojärjestelmä

5.3.1 Energiatalous

Luvussa 4.3 esitettyjen oletuksien ja laskentaperusteiden mukaan on laadittu kuva 15, jossa on esitetty tehtaiden A, B, E, F, G ja H, soodakattiloiden ulospuhalluksen energiakustannukset kolmelle eri kytkentävaihtoehdolle ja soodakattiloiden hyötytehot.



Kuva 15. Soodakattiloiden ulospuhalluslämmöntalteenoton vuotuiset energiakustannukset kolmelle eri kytkentävaihtoehdolle ja soodakattiloiden hyötytehot

Kuvasta havaitaan, että kattilan hyötytehoon suhteutettuna tehtaan G soodakattilalla saadaan ulospuhalluksen talteenotolla merkittävimmät energiasäästöt, jos kaikilla laitoksilla olisi käytössä vaihtoehdon 2) tai 3) tyyppiset ulospuhallusjärjestelmät. Tehtaan G laitoksella on käytössä vaihtoehdon 2) tyyppinen järjestelmä, jolloin vuotuiset energiakustannukset ovat 8 k€. Laitoksella D on käytössä myös vaihtoehdon 2) tyyppinen ulospuhalluksen talteenottojärjestelmä, joten vuotuiset energiakustannukset ovat noin 11 k€.

Tehtaan G soodakattilan ulospuhalluksen määrä (3,3 % höyryvirrasta) on suhteellisen korkea verrattuna tehtaan D soodakattilan ulospuhalluksen määrään (1,0 % höyryvirrasta), vaikka kattilaveden laadussa ei ole merkittäviä eroja, kuten liitteen XVII kattilavesiarvoista nähdään.

Tehtaan F soodakattila edustaa modernia kattilatyyppejä ja myös tällä laitoksella on käytössä vaihtoehdon 2) tyyppinen ulospuhallusjärjestelmä, joten ulospuhalluksen vuotuiset energiakustannukset ovat 10 k€, eli kattilan hyötytehoon suhteutettuna kustannukset ovat kaikkein pienimmät.

Tehtaiden A ja B soodakattilalaitoksilla on käytössä vaihtoehdon 3) tyyppiset ulospuhallusjärjestelmät. Jos kyseisillä laitoksilla investoitaisiin vaihtoehdon 2) tyyppinen ulospuhallusjärjestelmä, niin vuotuiset energiakustannukset laskisivat 40 k€. Eli puhutaan merkittävästä kustannussäästöstä.

Taulukossa 12 on esitetty investointikustannus, jos tehtaiden A, B, G, D, H ja F soodakattilan nykyinen ulospuhallusjärjestelmä muutettaisiin vaihtoehdon 1) tyyppiseksi ulospuhallusjärjestelmäksi. Investointikustannukset on määritetty taulukossa 6 esitettyjen alkuarvojen perusteella.

Taulukko 12. Tehtaiden A, B, G, D, H ja F soodakattilan nykyinen ulospuhallusjärjestelmä ja investointikustannus, jos nykyinen ulospuhallusjärjestelmä muutettaisiin vaihtoehdon 1) tyyppiseksi

Suure	Yksikkö	Tehtaat					
		A	B	G	D	H	F
Nykyinen kytkentävaihtoehto		3	3	2	2	2	2
Energiasäästö (nykyinen → kytkentävaihtoehto 1)	k€/a	18	53	8	11	6	10
Investointi (nykyinen → kytkentävaihtoehto 1)	k€	68	200	30	42	23	38

Jos kaikille vertailuun osallistuneille tehtailla investoitaisiin vaihtoehdon 1) tyyppinen ulospuhalluksen talteenottojärjestelmä, niin vuotuiset energiakustannukset laskisivat 6 – 53 k€ laitoksesta riippuen. Etenkin laitoksilla, joilla on käytössä vaihtoehdon 3) tyyppinen järjestelmä, olisi kannattavaa investoida ainakin vaihtoehdon 2) tyyppinen ratkaisu.

Esimerkiksi tehtaan G soodakattilan ulospuhalluksen talteenottojärjestelmän investointikustannus saa olla maksimissaan 8 k€/a, jos laitokselle investoidaan vaihtoehdon 1) tyyppinen talteenottojärjestelmä. Tällöin investoinnin kokonaiskustannus voi olla maksimissaan 30 k€, jotta investointi on kannattava.

Taulukossa 13 on esitetty lämmöntalteenottovaihtoehto, jossa ulospuhallusveden energia hyödynnetään lisäveden esilämmityksessä ennen syöttövesisäiliötä.

Taulukko 13. Ulospuhalluslämmön hyödyntäminen lisäveden esilämmityksessä tilassa 5 ja ulospuhallusvedestä lisäveteen siirtynyt energia tilassa 4

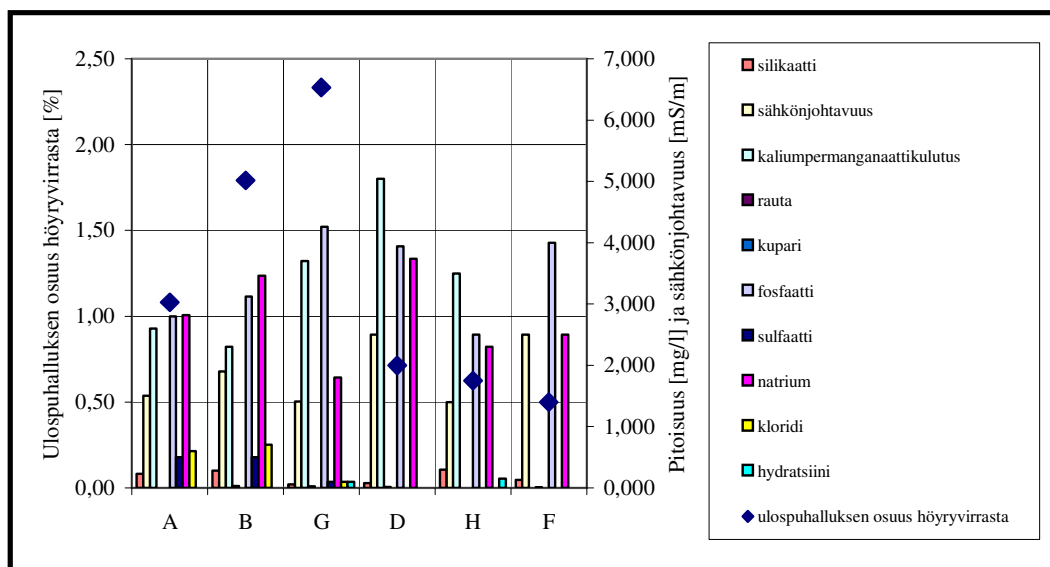
Suure	Yksikkö	Tehtaat					
		A	B	G	D	H	F
Ulospuhallusmäärä suhteutettuna höyryvirtaan	%	1,1	1,8	3,3	0,7	0,6	0,5
Lämmöntalteenotossa (tila 5) siirtynyt energia lisäveteen (lämmönvaihtimen koko)	MW	0,16	0,48	0,20	0,37	0,14	0,33
Ulospuhallusveden mukana siirtynyt energia lisäveteen vedenkäsittelylaitoksella (tila 4)	MW	0,04	0,13	0,07	0,10	0,05	0,09
Lisäveden lämpötila ennen esilämmitystä 1)	°C	35	35	35	35	35	35
Lisäveden lämpötila esilämmityksen jälkeen	°C	38	40	42	37	37	36

1) Lisäveden lämpötila otettu lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehdosta D(45)

Taulukosta 13 nähdään, että ulospuhalluslämmön talteenotossa voidaan lisävettä esilämmittää 1 °C:sta aina 7 °C:een riippuen ulospuhalluksen määrästä. Energiataloudellisesti tarkasteltuna ulospuhallusvesi sekä sen sisältämä energia kannattaa hyödyntää, jos ulospuhalluksen talteenottojärjestelmän investointikustannukset eivät nouse kohtuuttoman suuriksi. Talteenottojärjestelmän investointikustannuksiin vaikuttavat lämmönvaihtimen hankintakustannus ja siihen liittyvät automaatiojärjestelmät. Myös soodakatilan ulospuhallussäiliön ja vedenkäsittelylaitoksen välimatkalla on suuri merkitys investointikustannuksiin. Etenkin vanhoissa laitoksissa vedenkäsittelylaitos ja ulospuhallussäiliö sijaitsevat usein kauempana toisistaan kuin uudemmissa laitoksissa, joten putkilinjojen ja mahdollisten pumppausten kustannukset ovat tällöin ratkaisevassa asemassa tarkasteltaessa investoinnin kannattavuutta.

5.3.2 Ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin

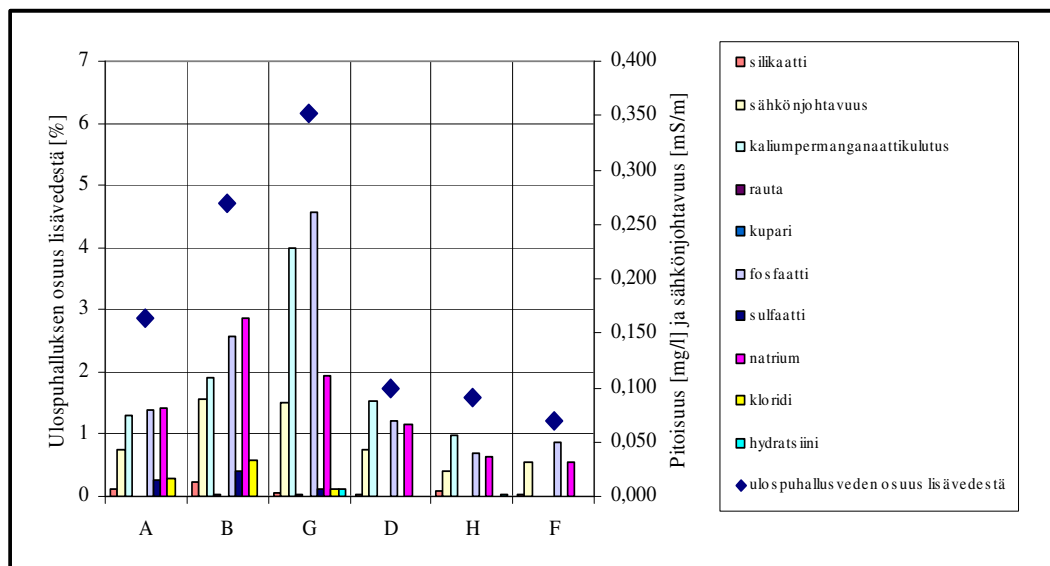
Kuvassa 16 on esitetty tehtaiden A, B, E, F, G ja H soodakattiloiden kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuudet ja jatkuvan ulospuhallusvirran osuus höyryvirrasta



Kuva 16. Tehtaiden A – F soodakattiloiden kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuudet ja jatkuvan ulospuhalluksen osuus höyryvirrasta

Kuvan 16 kattilavesiarvojen perusteella tehtaiden B ja G kattilaveden rauta-arvot olivat yli ohjearvon (0,2 mg/l). Muiden epäpuhtauksien pitoisuudet olivat taulukossa 1 esitettyjen ohjearvojen alapuolella.

Yhtälön (22) avulla ratkaistiin tehtaiden A, B, E, F, G ja H soodakattiloiden ulospuhallusveden epäpitoisuuksien vaikutukset kemiallisesti puhdistetun veden laatuun, eli kuinka paljon ulospuhallusvesi lisäisi kemiallisesti puhdistetun veden epäpuhtauksien pitoisuutta. Kuvassa 17 on esitetty edellä mainitut pitoisuudet.



Kuva 17. Soodakattiloiden ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus kemiallisesti puhdistetun veden epäpuhtauksien pitoisuuksiin ja ulospuhallusveden osuus lisävedestä

Kuvassa 17 esitettyjä ulospuhallusveden epäpuhtauksien pitoisuuksia verrattiin taulukossa 14 esitettyihin tehtaiden A, B, G, D, H ja F kemiallisesti puhdistetun veden ominaisuuksiin ennen suolanpoistolaitosta.

Taulukko 14. Kemiallisesti puhdistetun veden arvoja ennen suolanpoistolaitosta tehtaissa A, B, G, D, H ja F

Suureet	Yksikkö	Kemiallisesti puhdistetun veden laatu ennen suolanpoistolaitosta 1)
Silikaatti	mg/l	2
Sähkönjohtavuus	mS/m	10
Kaliumpermanganaattikulutus	mg/l	6
Vapaa kloori	mg/l	0,04
Jäännösrauta	mg/l	<0,05
Jäännösalumiini	mg/l	<0,2
Kloridi	mg/l	24

1) Arvioitu Tehtaiden A, B, G, D, H ja F kemiallisesti puhdistetun veden ominaisuuksien perusteella.

Kuvan 17 ja taulukon 14 vesi-arvojen perusteella voidaan arvioida prosentuaalisesti ulospuhallusveden vaikutus kemiallisesti puhdistettuun veteen. Kattilaveden sähkönjohtavuuden ja silikaatin pitoisuudet olivat kaikilla laitoksilla suhteellisen alhaiset, joten niiden osalta lisäveden valmistuksessa ei tule ongelmia.

Raudan ja kuparin osalta voidaan todeta, että kyseisten metalli-ionien vaikutus kemiallisesti puhdistetun veden laatuun on vähäinen. Raudan ja kuparin pitoisuudet lisääntyisivät maksimissaan 0,002 mg/l ja 0,001 mg/l kemiallisesti puhdistetussa vedessä. Jos täyssuolanpoistolaitokselle tulevassa vedessä on runsaasti metalli-ioneja, kuten rautaa ja alumiinia, niin ioninvaihtohartsien kapasiteetti heikkenee ja hartsit paakkuuntuvat, koska metalli-ionit tarttuvat tiukasti hartsin huokosiin muodostaen kerroksen hartsin pinnalle. Kyseiset metalli-ionit eivät poistu hartsista tavallisella rikkihappoelvytyksellä, joten tietyin väliajoin ioninvaihtohartseille on suoritettava kunnostuspesu suolahapolla.

Ulospuhallusveden orgaanisella aineella ei ole merkittävää vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden kyseiseen pitoisuuteen, koska kemiallisesti puhdistetun veden kaliumpermanganaattikulutus on keskimäärin 6 mg/l ja ulospuhallusvesi lisäisi kyseistä kulutusta maksimissaan 0,25 mg/l (4 %).

Kuvassa 16 esitettyjen soodakattiloiden ulospuhallusveden fosfaattipitoisuudet ovat keskimäärin 2 - 4 mg/l, joten ulospuhallusveden fosfaatti lisää lisäveden kyseistä pitoisuutta alle 0,3 mg/l. Fosfaatti voidaan poistaa vedestä ioninvaihtimilla.

Kattilaveden jälkiannostelukemikaalit, kuten fosfaatti, ammoniakki ja amiinit (ei kalvoa muodostavat amiinit) ja kovuussuolat, kuten magnesium- ja kalsiumionit, voidaan poistaa vedestä ioninvaihtimella. Etenkin magnesium- ja kalsiumionit saadaan tehokkaasti poistettua kationinvaihtimella. Natrium- ja kaliumionien osalta tilanne on huonompi, koska kyseiset ionit karkaavat helposti kationinvaihtimen läpi. Etenkin natriumvuoto aiheuttaa usein hankalia toimintahäiriöitä. (Bester 2004)

Kattilaveden jäännöshapen poistoon käytetty hydratsiini reagoi hapen kanssa muodostaen mm. vetyperoksidia (H_2O_2), joka saattaa vaikuttaa hartsien ioninvaihtokapasiteettiin. Vetyperoksidin vaikutus on kriittisin lauhteenpuhdistuslaitoksissa, joissa lauhteiden puhdistusaste on korkea. Vetyperoksidin kriittinen pitoisuusraja ioninvaihtohartsille on 1 µg/l. (Bester 2004)

Kattilan jälkiannostelukemikaaleihin liittyy joitakin ongelmia, jos ulospuhallusvesi otetaan talteen. Esimerkiksi hydratsiinipitoinen ulospuhallusvesi ei saa päästä kosketuksiin talousveden kanssa, koska hydratsiini on karsinogeeninen ja jo pieninä pitoisuuksina aiheuttaa terveysriskin.

5.3.3 Käyttökokemuksia

Ulospuhallusjärjestelmän käyttöön liittyy myös joitakin ongelmia. Ulospuhallussäiliössä höyryn joukkoon voi joutua vesipisaroita, jotka aiheuttavat paineiskuja putkistoihin. Joillakin laitoksilla on myös havaittu, että ulospuhallussäiliöstä poistettavien höyryjen epäpuhtaudet voivat heikentää syöttöveden laatua, jos paisuntasäiliö on liian pieni. Tällöin paisuntasäiliössä ei ehdi tapahtua höyryn erottumista. (Totura 2003)

Ulospuhallusveden epäpuhtaudet aiheuttavat ongelmia myös lämmönvaihtimen lämpöpinnoille. Epäpuhtauksien muodostamat kerrostumat heikentävät lämmönsiirtoa ulospuhallusveden ja lämmitettävän nesteen välillä. Erityisesti ne lämpöpinnat, jotka ovat kosketuksissa ulospuhallusveden kanssa, on puhdistettava tietyin väliajoin. Asentamalla lämpötila-anturit sekä lämmönvaihtimen primääri- että sekundääripuolelle, voidaan helposti havaita likaantumisen vaikutukset lämpötila-arvoihin. (Totura 2003, Harrell 2003)

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän diplomityön tärkeimpänä tavoitteena oli selvittää taloudelliset ja tekniset näkökohdat huomioiden kytkentävaihtoehtoja soodakattilan lauhteenpuhdistuslaitokselle. Lisäksi diplomityössä tarkasteltiin jatkuvan ulospuhalluksen veden talteenottoon liittyviä ratkaisuja.

Ioninvaihtohartsien lämpötilankestävyyyteen liittyvät kuormituskokeet suoritettiin Kotkan tehtaiden vedenkäsittelylaitoksella. Koeajojen tavoitteena oli selvittää, millainen vaikutus lämpötilalla oli sekavaihtimessa käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuuksiin. Lisäksi koeajojen aikana seurattiin lauhteen epäpuhtauksien vaikutuksia ennen lauhteenpuhdistusta ja puhdistuksen jälkeen.

Ajan puutteen vuoksi ioninvaihtohartsien suodatusjaksot olivat ainoastaan 20 päivää. Jotta selkeämmin nähtäisiin lämpötilan vaikutus pitkällä aikavälillä ioninvaihtohartsien rakenteeseen, olisi koeajojen kesto oltava vähintään pari kuukautta. Lisäksi koeajolaitteistossa käytetty lauhteen virtausnopeus olisi saanut olla vähintään 5 l/min eli yli kaksi kertaa koeajoissa käytettyä suurempi. Suurentamalla virtausnopeutta saataisiin suodatusjakson aikana ajettua enemmän lauhdetta sekavaihtimen lävitse, jolloin myös ioninvaihtohartseihin kohdistuva kuormitus kasvaisi. Erittäin mielenkiintoista olisi ollut tutkia myös, miten elvytykset olisivat vaikuttaneet hartsien lämpötilakestävyyyteen. Ajan puutteen vuoksi ei ollut mahdollista suorittaa elvytystä ja toista suodatusjaksoa koeajettaville hartseille.

Koeajon tuloksista oli havaittavissa, että anionihartsi oli menettänyt 10 % kapasiteetistaan 80 °C:een koeajossa. Vastaavasti 60 °C:een koeajossa anionihartsi oli menettänyt kapasiteetistaan puolet vähemmän eli 5 %. Kationihartsin ominaisuuksissa ei havaittu selkeitä muutoksia koeajojen aikana. Kun koeajojen tuloksia verrattiin aikaisempiin tutkimuksiin, niin selkeä yhtäläisyys oli havaittavissa sekä anioni- että kationihartsin lämpötilakestävyyydessä. Anionihartsin ioninvaihtokapasiteetti ja kestoikä alkaa heikentyä voimakkaasti lämpötilan ollessa yli 60 °C.

Ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyys lisäksi silikaattipitoisuus on tärkeässä asemassa suunnitelmassa lauhteen puhdistuslaitoksia. Silikaattikoeajoissa lauhteen silikaattipitoisuutta nostettiin syöttämällä sekaan kemiallisesti puhdistettua vettä. Kokeissa nähtiin selkeästi lämpötilan vaikutus anionihartsin silikaattivuotoon. 60 °C:een lämpötilassa anioniharts ei pysty poistamaan silikaattia lauhteesta. 50 °C:ssa anioniharts pystyi poistamaan suurimman osan sekavaihtimelle tulevan lauhteen silikaatista. Silikaattikoeajojen tulokset noudattavat aikaisempien tutkimusten tuloksia. Jos lauhteesta halutaan poistaa silikaatti, niin tällöin ehdoton lämpötilaraja anionihartsille on 60 °C.

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen optimoinnissa hyödynnettiin sekä Kotkan ja Pietarsaaren tehtaiden lauhteenpuhdistuslaitosten teknisiä ratkaisuja ja käytökokemuksia että edellä esitettyjen koeajojen tuloksia. Kustannuslaskelmissa tarkasteltiin kuutta eri laitostekoa. Kytkentävaihtoehtoiksi valittiin Kotkan ja Pietarsaaren ratkaisut: Lauhteen ja lisäveden puhdistus erillisissä sekavaihtimissa ja lauhteen ja lisäveden puhdistus yhteisessä sekavaihtimessa. Molemmissa kytkentävaihtoehtoissa lauhteenpuhdistuslaitokselle tulevaa lauhdetta jäähdytetään sekavaihtimelta tulevalla jäähtyneellä lauhteella ja raakavedellä. Edellä esitettyjen kytkentävaihtoehtojen lisäksi tutkittiin mahdollisuutta puhdistaa sekä lauhde että lisävesi yhteisellä suolanpoistosarjalla, joka käsittäisi kationi-, anioni- ja sekavaihtimet.

Kotkan laitoksen vuoden 2001 vedenkäsittelyprojektin kustannustietoja hyödyntämällä selvitettiin investointikustannukset kullekin kytkentävaihtoehdolle. Taloudellisesti kannattavimmaksi vaihtoehdoksi osoittautui Pietarsaaressa käytettävä kytkentävaihtoehto eli yhteiset sekavaihtimet lauhteelle ja lisävedelle. Hyödyntämällä ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyysliittymien koeajojen tuloksia ja aikaisemmin tehtyjä kirjallisuustutkimuksia mitoitettiin sekavaihtimelle tulevan lauhteen tai lisäveden lämpötilaksi 45 °C nykyisen 40 °C:een sijaan. Lämpötilan nostolla saavutettaisiin seuraavia etuja verrattuna nykyiseen ratkaisuun: 1) Lisäveden jäähdytysteho riittäisi lauhteen jäähdyttämiseen, jos sekä lauhteen palautusprosentti olisi 75 että lisäveden lämpötila 20 °C ja lauhteen lämpötila 100 °C. 2) 45 °C:een lämpötilassa hartsit kestävät hyvin lämpötilakuormitusta ja anioniharts pystyisi poistamaan silikaatin lauhteesta. Tämä Pietarsaaren malli soveltuisi hyvin sekä uusiin lauhteenpuhdistuslaitoksiin että vanhoihin laitoksiin, joissa ei ole käytössä lisäveden puhdistuksessa sekavaihtinta.

Kotkan tehtaan lauhteenpuhdistuksen kytkentävaihtoehdon energiakustannuksia voitaisiin pienentää asentamalla lisävesijäähdytin raakavesijäähdyttimen eteen ja nostamalla sekavaihtimelle tulevan lauhteen lämpötila 35 °C:sta 45 °C:een. Tällä ratkaisulla vähennettäisiin raakaveden käyttöä lauhteen jäähdytyksessä. Tätä edellä esitettyä optimoitua Kotkan mallia voitaisiin hyödyntää lauhteenpuhdistuslaitoksissa, joissa lisäveden puhdistuksessa on käytetty sekavaihdinta ja lauhteet on puhdistettu ainoastaan mekaanisella suotimella.

Yhteinen suolanpoistolinja lisävedelle ja lauhteelle osoittautui investointikustannuksiltaan yli puolet kalliimmaksi verrattuna edellä esitettyihin kytkentävaihtoehtoihin. Lisäksi lauhde ja kemiallisesti puhdistettu vesi ovat ominaisuuksiltaan erilaisia vesiä, joten niitä ei kannata sekoittaa ennen suolanpoistosarjoja. Myös kertakäyttöhartsien käyttö osoittautui suuressa mittakaavassa kannattamattomaksi. Kertakäyttöhartsien lämpötilakestävyyttä voitaisiin tutkia samantyyppisillä hartsikoeajoilla, joita tässä työssä suoritettiin.

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen optimointi osoittautui haasteelliseksi tehtäväksi, koska useissa tapauksissa jäähdytysvesiin siirtynyt energia voidaan hyödyntää sellutehtaalla erilaisten prosessien lämmityksessä. Raakaveden lämpötilalla on merkittävä vaikutus lauhteenpuhdistuksen energiakustannuksiin, koska etenkin talvella on mahdollista hyödyntää lauhteen jäähdytyksessä lämmennyt raakavesi saostetun veden esilämmityksessä. Tällöin lämpöisellä raakavedellä korvataan tuorehöyryä. Lauhteenpuhdistuslaitoksen energiataseiden laadinnassa on huomioitava koko sellutehtaan vesitaseet. Tässä työssä esitettyjä kytkentämalleja voidaan käyttää pohjana suunnitellussa lauhteenpuhdistuslaitoksia.

Yhteenvedona ioninvaihtohartsien koeajoista ja lauhteenpuhdistuksen kytkentävaihtoehtojen optimoinnista on todettavissa, että laitoksien, joiden prosesseista palautuvassa lauhteissa on epäpuhtauksia, etenkin silikaattia, kannattaa selvittää investointi lauhteiden suolanpoistoon. Tietysti on tärkeää selvittää, mistä epäpuhtaudet ovat lähtöisin. Eliminoimalla mahdollinen epäpuhtauden aiheuttaja voidaan vähentää sekä lisäveden tarvetta että lauhteenpuhdistuslaitoksen kuormitusta. Etenkin laitoksissa, joissa tuorehöyryn lämpötilaa säädetään syöttöveden ruiskutuksella, on tärkeää huolehtia syöttöveden laadusta, johon myös lauhteen puhtaudella on merkittävä vaikutus.

Diplomityössä tutkittiin myös jatkuvan ulospuhalluksen talteenottoon liittyviä asioita. Lähtökohtana oli, että soodakattilan lieriöstä ulospuhallettu vesi palautetaan lämmöntalteenoton jälkeen lisäveden valmistukseen ennen suolanpoistosarjoja. Kuudelta eri tehtaalta kerättiin kattilaveden arvot ja ulospuhalluksen määrät, joiden pohjalta arvioitiin lisäveden valmistukseen päätyvät ulospuhallusveden määrät ja epäpuhtauksien pitoisuudet. Todellisuudessa ulospuhallusveden epäpuhtauspitoisuudet ovat hieman korkeammat kuin kattilavedessä, joten tältä osin tuloksiin tulee virhettä.

Vertailuun osallistuneissa kattiloissa ulospuhallusmäärät olivat pienet (alle 2,3 % höyryvirrasta). Myös kattilaveden laatu täytti DENÅ:n ja CEN vesisuositukset, joten ulospuhalluksen epäpuhtauksien ja jälkiannostelukemikaalien vaikutus kemiallisesti puhdistetun veden laatuun ennen suolanpoistolaitosta jäi jokaisella laitoksella pieneksi. Tutkimus osoitti, että ulospuhallusveden epäpuhtauksilla ja jälkiannostelukemikaaleilla ei ole merkittävää vaikutusta ioninvaihtohartsien vanhenemiseen. Kuitenkin tässä kohdalla on huomioitava, että ulospuhallusveden mukana voi kulkeutua lisävedeen vähäisiä määriä liuenneita yhdisteitä, jotka saattavat läpäistä täyssuolanpoistolaitoksen ja päätyä suoraan syöttövesisäiliöön. Jos käynnin aikana on havaittavissa kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuuksissa nousua, tällöin on järkevää ohjata ulospuhallusvesi esimerkiksi keräilysäiliöön.

Ulospuhallusveden lämmöntalteenottojärjestelmän investointikustannukset muodostuvat pääasiassa lämmönvaihtimesta ja putkilinjoista. Uusissa laitoksissa, joissa vedenkäsittelylaitos sijaitsee lähellä varsinaista kattilalaitosta, on kannattavaa johtaa ulospuhallusvesi lisäveden valmistukseen. Vanhoissa laitoksissa tilanne on selvittävä erikseen.

Pelkästään ulospuhallusveden talteenotolla ei välttämättä saavuteta merkittäviä taloudellisia voittoja, mutta jokaisen vesijakeen hyödyntämisellä ollaan lähempänä suljettua vesi-höyrypiiriä. Ulospuhallukseen talteenottoon liittyvät ratkaisut synnyttävät varmasti keskustelua tehtailla, koska monet pelkäävät epäpuhtauksien rikastumista vesi-höyrypiiriin. Kuitenkin on muistettava, että ulospuhalluksen määrät ovat pieniä ja oikein mitoitettulla suolanpoistosarjalla voidaan lähes kaikki ulospuhallusveden mukana tulevat epäpuhtaudet poistaa. Aina on selvittävä vesi-höyrykiertoon käytettyjen kemikaalien vaikutus.

Tämän diplomityön tuloksia voidaan hyödyntää suunnitellessa soodakattiloiden lauhteen puhdistuslaitoksia ja ulospuhalluksen talteenottojärjestelmiä. Tutkimus osoitti, että Kotkassa ja Pietarsaaressa käytetyt lauhteenpuhdistuksen kytkentävaihtoehdot ovat osoittaneet toimivuutensa lyhyen käyttöhistorian aikana, joten näiden laitosten kokeuksia kannattaa hyödyntää lauhteenpuhdistuslaitoksen suunnittelussa.

LÄHDELUETTELO

Kirjallisuuslähteet:

Abrams I. 1989. *The Asme Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems: Principles of Ion Exchange*. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 1081 – 1125 s. ISBN 0-7918-0300-7.

Anon. 1977. *Thermal Stability and Decline in Performance During Use of Strong Base Ion Exchange Resins*. Dia-prosim. Ranska. 6 s.

Anon. 2001a. *Amberjet 9000 OH Macroreticular Strong Base Anion Exchange Resin*. Preliminary product data sheet. Rohm and Haas company. Pariisi. 2 s.

Anon 2001b. *Amberjet 1600 H Industrial Grade High Capacity Gel Cation Exchange Resin*. Product data sheet. Rohm and Haas company. Pariisi. 2 s.

Bester J. 2004. *Condensate Study*. [Sähköpostiviesti] Vastaanottaja Ari Mikkela. [lähetetty 14.7.2004].

Dardel de F. 1999. *IX News issue 05*. Rohm And Haas. Pariisi. 2 s.

Derdel F., Arden T. 2001. *Ion Exchange Principles and Applications*. 6. painos. Pariisi. Rohm and Haas Company.

DeSilva R. 1994. *The Ion Exchange Deal: Trading off Ionic Contaminants Ultrapure Process Water*. Chemical Engineering. nidos 101, numero 7. 66 – 69 s.

Durham E. 1991. *High-purity boiler condensate can save energy, reduce costs*. Virginia. nidos 65, numero 1. Pulp and paper. 87 - 91 s.

Elmiger S. 1989. *The Asme Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems: In-Cycle Processing Principles and Equipment*. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 1181 – 1236 s. ISBN 0-7918-0300-7.

Harrell G. 2003. *Boiler Blowdown Energy Recovery*. The University of Tennessee Energy. Energy Matters. U.S. Department of Energy

Saatavissa: http://www.oit.doe.gov/bestpractices/energymatters/wint2003_boiler.shtml

Hoffman B. 2002. *Sodaboiler Condensate Treatment and Anion Temperature Resistance*. [Sähköpostiviesti] Vastaanottaja Ari Mikkeli. [lähetetty 27.5.2004].

Huhtinen M., Kettunen A., Nurminen P., Pakkanen H. 2000. *Höyrykattilatekniikka*. 5. uusittu painos. Helsinki. Oy Edita Ab. 379 s. ISBN 951-37-3360-2.

Isoaho S., Valve M. 1986. *Vesikemian perusteet*. Helsinki. Otakustantamo. 264 s. + liit. 9 s. ISBN 951-671-392-0.

Jenkins B. 1984. *Troubleshooting and Optimizing the Condensate System*. Nalco Chemical Company. Pima. 31-35 s.

Johnston N., Webb J., Arnston J., Bodman G., Goose J., Horvath J., Mason R., Robinson J., Williamson J., Yorgiadis S. 2000. *Water Quality and Monitoring Requirements For Paper Mill Boilers Operating on High Purity Water*. Atlanta. Tappi Engineering Conference.

Johnston N. 2002. *Water Quality Guidelines and Monitoring Requirements for Paper mill Boilers Operating with Softened Makeup Water*. Tappi Fall Technical Conference and Trade Fair. San Diego. S. 21-39

Jolly M. 2004. *Ion Exchange Resins Analysis Report*. Rohm and Haas. Ranska S.A.S. Pariisi. 5 s.

Jonas O. 1989. *The Asme Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems: Transport of Chemicals in the Steam Cycle*. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 1321 – 1370 s. ISBN 0-7918-0300-7.

Karjunen T. *Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit*. 2002. [Suomen soodakattilayhdistyksen sivuilla] [viitattu 6.7.2004]

Saatavissa: http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/tutkimusrap_2002.html

Karjunen T. Vesianalyysivertailu 2003: *Kattilaveden laatu vertailuun osallistuneissa kattiloissa*. 19 s. Boildec Oy.

Kiimalainen J. 1992. *Laminating Papers Oy Vedenkäsittelykoulutus*. Tampereen Prosessi-insinöörit Oy.

Kiimalainen J. 2000. *Kattilaveden käsittely I Ioninvaihto*. POHTO. 20 s.

Kurkela S. 1985. *Raportti 15/1985 Keskipainoisten höyryvoimalaitosten vesikemian valvonta ja analyysiohjeet*. Ekono Oy. Helsinki.

Kurkela S. 1988. *Korroosiokäsikirja, Höyry- ja lauhdevesi, turbiini*. Suomen Korroosioyhdistys SKY. Hanko. 6. julkaisu. 247 – 302 s. ISBN 951-99916-7-0.

Kurkela S. 2002a. *Soodakattilaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit, veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot*. [Suomen soodakattilayhdistyksen sivuilla] [viitattu 6.7.2004]

Saatavissa: http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/tutkimusrap_2002.html

Kurkela S. 2002b. *Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa*. [Suomen soodakattilayhdistyksen sivuilla] [viitattu 6.7.2004]

Saatavissa: http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/tutkimusrap_2002.html

Monod J. 1991. *Water Treatment Handbook volume 1*. 6. painos. Pariisi. 592 s. ISBN 2.9503984.1.3.

Ryti H. 1975. *Tekniikan Käsikirja osa 5, Syöttöveden käsittely*. Jyväskylä. 8. painos. 77 – 111 s. ISBN 951-20-1078-X.

Suomen Standardisoimisliitto. 1980. Standardi SFS 3044. *Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Yleisiä periaatteita ja ohjeita*. Vesihallitus 8 s. UDK 543.3.

Totura G. 2003. *Energy Conservation in a Paper Mill Power House*. Ondeo Nalco Company. Fall Technical conference, Chicago. 25 – 48 s.

Young N. 1989. *The Asme Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems: Steam Generators, Superheaters, Reheaters and Desuperheaters*, Economizers. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 41 – 112 s. ISBN 0-7918-0300-7.

Zeitz R. 1997. *Energy Efficiency Handbook, Appendic B: Savings Possible through Heat Recovery on Continuous Blowdown and Improved Blowdown Control*. Burke, Council of Industrial Boiler Owners (CIBO). [pdf-tallenne] [viitattu 21.09.2004]
Saataavissa: <http://www.oit.doe.gov/bestpractices/steam/pdfs/steamhandbook.pdf/>

Äikäs M. 2004. *Kertakäyttöhartseista*. [Sähköpostiviesti] Vastaanottaja Ari Mikkela. [lähetetty 22.6.2004].

Tehdasvierailut ja käytetty materiaali:

Oy Metsä-Botnia Ab Joutseno, tehdasvierailu 23.7.2004: *haastattelu* (ylikonemestari Jorma Viinikainen); *Soodakattilan ja vesilaitoksen vesiarvot*.

UPM-Kymmene Oyj Kymi, tehdasvierailu 16.7.2004: *haastattelu* (tuotantopäällikkö Matti Tikka); *Soodakattilan ja vesilaitoksen vesiarvot*.

UPM-Kymmene Oyj Pietarsaari, tehdasvierailu 16.7.2004: *haastattelut* (ylikonemestari Lauri Mattila, Terhi Oksanen); *Ohjausjärjestelmän kuvat; Soodakattilan ja vesilaitoksen vesiarvot; Lauhteen sekavaihdin käyttö ja huolto-ohjeet*. Hankintasopimus 810097/2003 Vesi-Pauli Oy, UPM-Kymmene Wisa 800 REC-projekti.

Stora Enso Fine Papers Oy Oulu, tehdasvierailu 15.9.2004: *haastattelu* (osastomies Timo Paloniemi); *Soodakattilan ja vesilaitoksen vesiarvot*.

Stora-Enso Laminating Papers Oy Kotka, 15.5 – 3.11.2004: *haastattelut* (tuotantopäällikkö Eero Ristola, ylikonemestari Matti Takala, päivämestari Jarmo Latva): *Ohjausjärjestelmän kuvat; Soodakattilan ja vesilaitoksen vesiarvot; Vesihöyrykierron ohjeet versio B*. Stora Enso Laminating Papers Oy Kotka, Sellutehdas ja kombivoimalaitos. Latva J. 2003; *Kattilaveden parantaminen, sekaioninvaihtimet*. Hankintasopimus 78133988 Vesi-Pauli Oy, Stora Enso Laminating Papers Oy Kotka vesiprojekti 2001.

LIITELUETTELO

LIITE I	DENÅ:n ja CEN syöttövesisuositukset
LIITE II	Kotkan tehtaan lauhteenpuhdistuslaitos
LIITE III	Pietarsaaren tehtaan lauhteenpuhdistuslaitos
LIITE IV	Lauhteiden käsittelymenetelmät ja syöttö- ja kattilaveden arvot tehdasvierailukohteissa
LIITE V	Hartsien reaktioyhtälöt
LIITE VI	Kuvia koeajolaitteistosta
LIITE VII	Ioninvaihtohartsien Amberjet 9000 OH ja Amberjet 1600 H ominaisuudet
LIITE VIII	Ioninvaihtohartsien analyysit
LIITE IX	Ioninvaihtohartsien kuormituskoeajon tulokset
LIITE X	Ioninvaihtohartsien silikaattikoeajojen tulokset
LIITE XI	Soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen esittely
LIITE XII	Tehtaan B soodakattilan (67 kg/s ja 76 bar) lauhteenpuhdistuslaitok- sen kytkentävaihtoehtojen kustannusten vertailu
LIITE XIII	Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehdon D tasekuva, energiatarve ja energiakustannukset
LIITE XIV	Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehdon G tasekuva, energiatarve ja energiakustannukset
LIITE XV	Soodakattiloiden jatkuvan ulospuhalluksen energiatalous
LIITE XVI	Soodakattiloiden jatkuvan ulospuhalluksen tasekuva
LIITE XVII	Soodakattiloiden jatkuvan ulospuhalluksen epäpuhtauksien pitoisuuksien vaikutukset lisäveden laatuun

DENÅ:N JA CEN SYÖTTÖVESISUOSITUKSET

Taulukko 1. DENÅ:n syöttövesisuosituksien vuodelta 1985

Valvottavat suureet	Yksikkö	Lieriöpaine (ylipaine bar)	
		<67	>67
pH (25 °C)		8,5 – 9,5 (9,2 jos järjestelmässä on kuparimetalleja)	
Happipitoisuus (O ₂)	mg/kg	<0,01	<0,01
Kovuus (Mg + Ca)	mmol/kg	<0,0015	<0,0005
Kokonaisrauta (Fe)	mg/kg	<0,05	<0,02
Kokonaiskupari (Cu)	mg/kg	<0,01	<0,003
KMnO ₄ -kulutus, silikaatti, natrium kalium ja johtokyky		Kattilavesivaatimukset huomioon ottaen	
Öljy, liete, vaahtoaineet		Ei osoitettavissa	

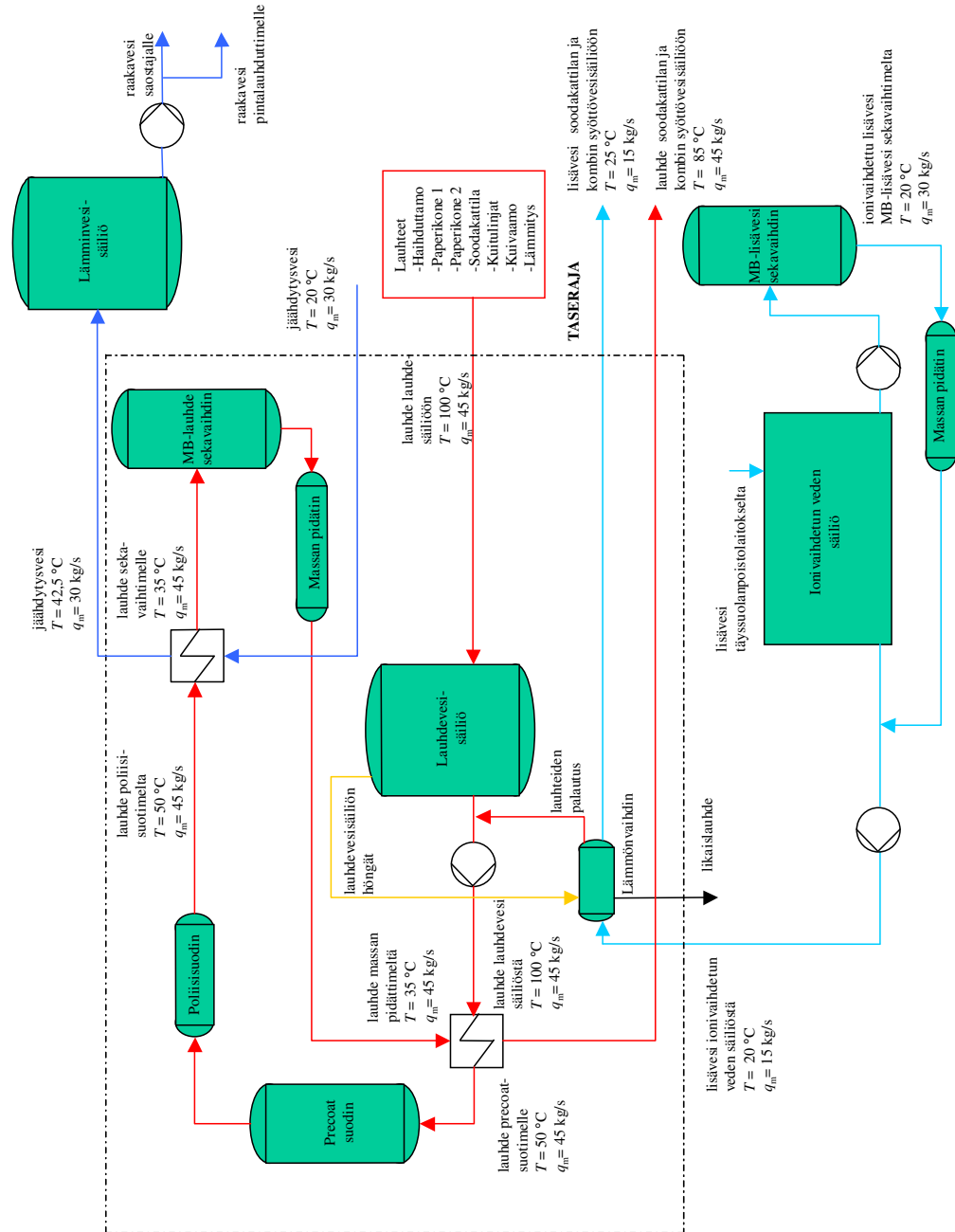
Taulukko 2. CEN:n syöttövesisuositus EN-12952-12 (luonnos) kattiloille, joiden käyttöpaine on yli 60 bar

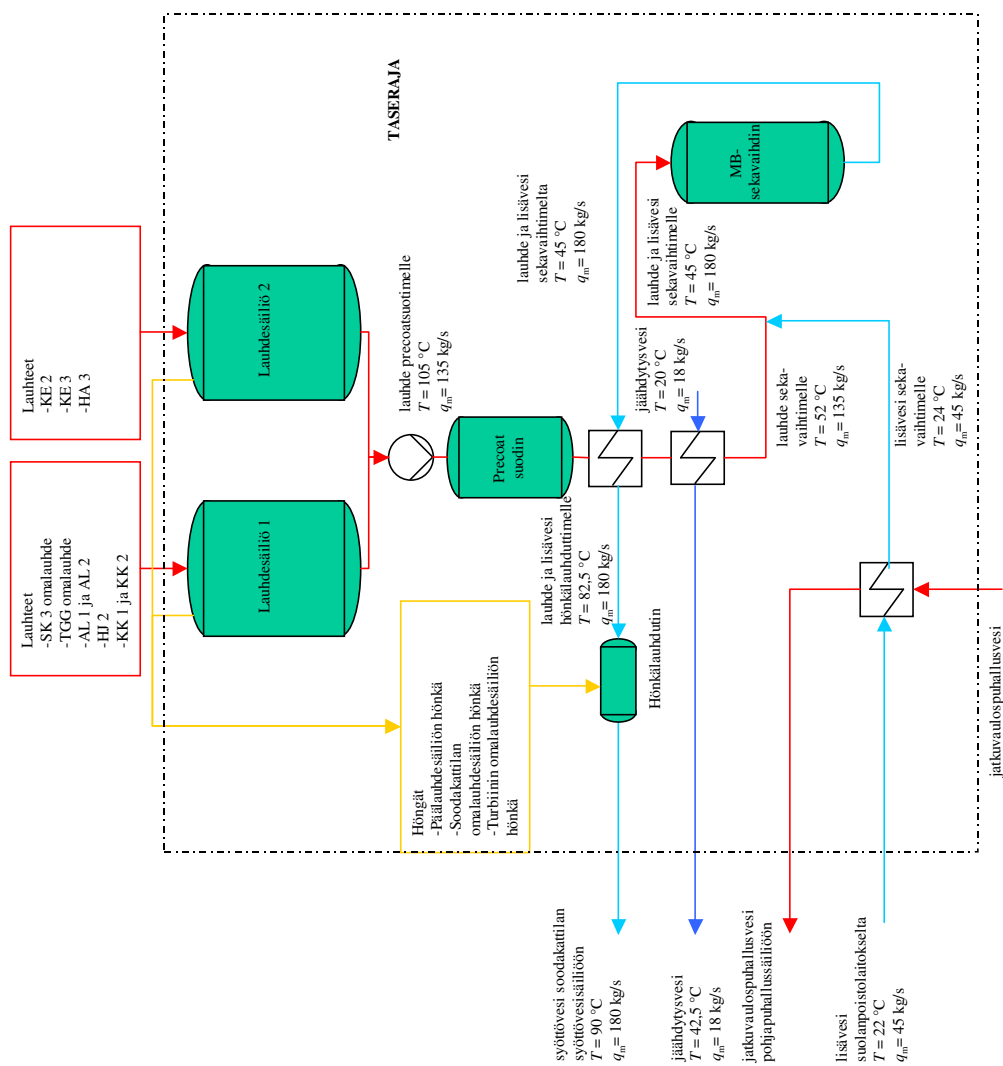
Suureet	Yksikkö	Syöttövesi, jossa mukana liuenneita suoloja	Täyssuolanpoistettu syöttövesi
		60 -100 bar	kaikki
pH (25 °C)*	-	>9,2	>9,2
Sähkönjohtavuus (25 °C)	mS/m	-	-
Natrium- ja kalium (Na, K)	mg/l	ei määritetty	<0,010
Silikaatti (SiO ₂)	mg/l	määritetty erikseen	<0,020
Kaliumpermanganaattikulutus	mg/l	3	5
Happipitoisuus (O ₂)	mg/kg	<0,020	<0,1
Kovuus (Mg + Ca)	mmol/kg	<0,005	ei osoitettavissa
Kokonaisrauta (Fe)	mg/kg	<0,02	<0,02
Kokonaiskupari (Cu)	mg/kg	<0,003	<0,003
Orgaaniset aineet (TOC)	mg/l	<0,2	<0,2
Öljy ja rasvat	mg/l	<0,5	<0,5

* Jos vesi-höyrypiirissä on kuparia, tulee syöttöveden pH:n olla alueella 8,7-9,2.

Lähteet: Huhtinen et al. 2000, s. 301; Karjunen 2002, s. 31

KOTKAN TEHTAAN LAUHTEENPUHDISTUSLAITOS





LAUhteiden Käsittelymenetelmät ja Syöttö- ja Kattilaveden arvot tehdasvierailukohteissa

Tehdas	Yksikkö	Tehdas H 5)	Tehdas B 4)	Tehdas A 4)	Tehdas D 3)	Tehdas F 2)	Tehdas G 1)
Lauhteen puhdistuksessa käytetyt suotimet				precoatsuodin ja patruunasuodin (mekaaniset massat)	precoatsuodin (mekaaninen massa) ja kuivaamon lauhdet puhdistetaan kationivaihtimella	precoatsuodin (mekaaninen massa ja ioninvaihtohartsit) ja sekavahdin (yhenteinen sekavahdin lisävedelle ja lauhteelle)	precoatsuodin (mekaaninen massa) ja sekavahdin (erilliset sekavaihtimet lisävedelle ja lauhteelle)
	Syöttövesiarvo						
	pH	8,5	8,6	8,5	9,1	8,7	8,5
	sähkönjohtavuus	0,20	0,18	0,17	0,17	0,15	0,11
	silikaatti	-	-	-	0,007	0,005	0,000
	KmNO ₄	1,0	-	0,4	1,4	-	3,0
Kattilavesiarvo	Na	-	-	-	0,020	0,001	-
	Fe	-	0,078	-	0,013	0,007	0,020
	pH	9,0	9,5	9,5	9,5	9,5	9,3
	sähkönjohtavuus	1,4	1,9	1,5	2,5	2,0	1,5
	Silikaatti	0,300	0,280	0,230	0,080	0,100	0,040
	KmNO ₄	3,5	2,3	2,6	5,0	-	3,3
	Na	2,50	3,46	2,82	3,74	3,00	-
	Fe	-	0,03	<0,1	0,01	0,01	0,00

1) Tehtaan G vesiarvot on keskimääräisiä arvoja heinä- ja elokuulta 2004.

2) Tehtaan F vesiarvot keskimääräisiä arvoja mittausjaksolta huhtikuu 2004 – heinäkuu 2004. Tehtaan käynnistyksen vaikutukset on huomioitu vesiarvoissa.

3) Tehtaan D vesiarvot on koottu Boildec Oy:n tekemästä vesianalysivertailusta vuodelta 2003.

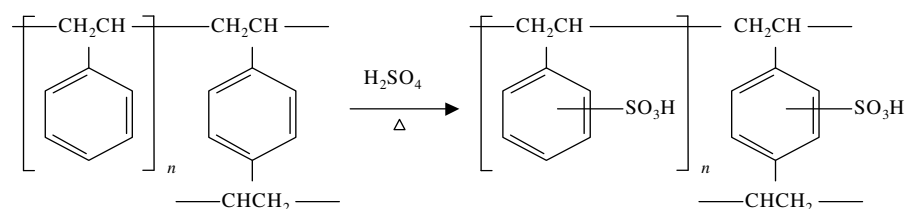
4) Tehtaiden A ja B (SK1 ja SK2) vesiarvot on koottu Boildec Oy:n tekemästä vesianalysivertailusta vuodelta 2003. Osa vesiarvoista on keskimääräisiä arvoja elokuulta 2004.

5) Tehtaan H vesiarvot ovat keskimääräisiä arvoja syyskuulta 2004.

HARTSIEN REAKTIOYHTÄLÖT

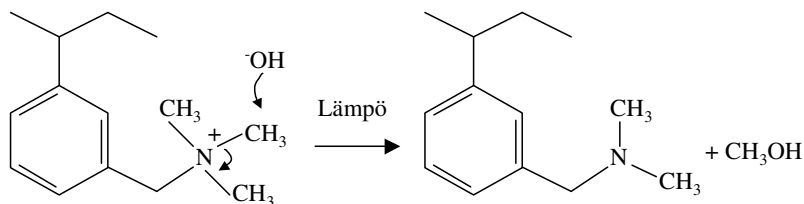
Kationihartsin väkevöinti rikkihapolla

Väkevöintireaktio rikkihapolla voidaan esittää seuraavalla reaktioyhtälöllä.

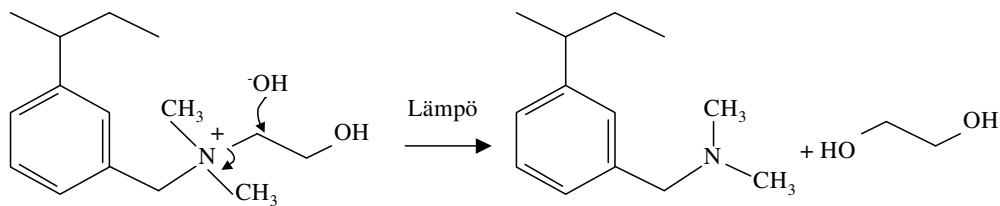


Lämpötilan vaikutus anionihartsien tyyppi 1 ja tyyppi 2 rakenteeseen

Lämpökuorman vaikutus tyyppi 1:n anionihartsiin nähdään seuraavasta reaktioyhtälöstä.



Tyyppi 1:n anionihartsit kestävät lämpökuormitusta paremmin kuin tyyppi 2:n hartsit, koska lämmön vaikutuksesta syntynyt hydroksietyyლისidos heikentää tyyppi 2:n rakennetta lämpötilan ollessa yli 50 °C. Lämpökuorman vaikutus tyyppi 2:n anionihartsiin nähdään seuraavasta reaktioyhtälöstä.



Lähteet: Derdel et al. 2001, s. 10-11

KUVIA KOEAJOLAITTEISTOSTA

Kuvissa 1 - 3 esitettyjen numeroiden selitykset:

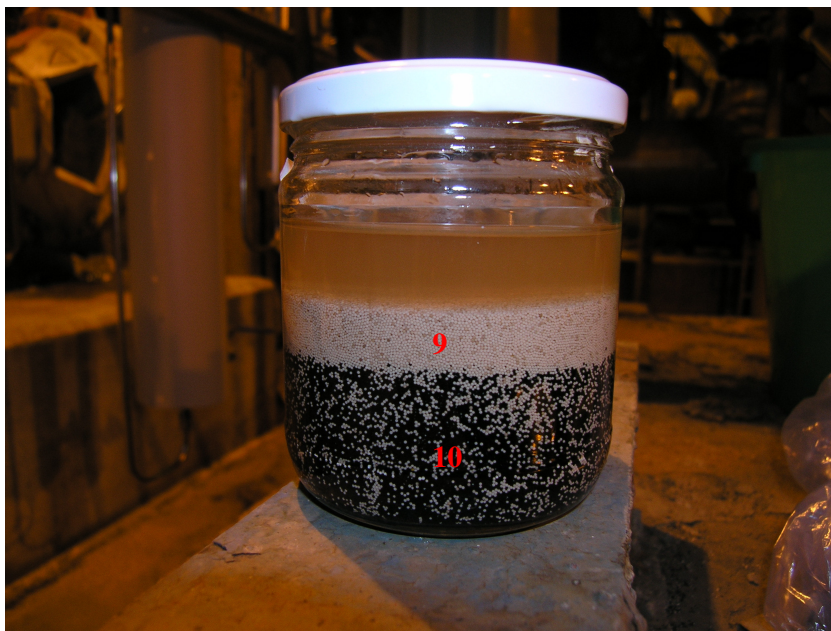
1. Näytelaauhteen jäähdyttimet
2. Patruunasuodin
3. Sekavaihdin
4. Sähkönjohtavuusmittarin läpivirtaustasku
5. Näytelaauhteen rotametri
6. Kemiallisesti puhdistetun veden rotametri
7. Sähkönjohtavuusmittari
8. Kokonaislauhdeyhde
9. Vahva anioniharts
10. Vahva kationiharts



Kuva 1. Koeajolaitteisto edestä



Kuva 2. Koeajolaitteisto sivulta



Kuva 3. Vahva kationi- ja anionihartsinäytteenottoastiassa

IONINVAIHTOHARTSIEN AMBERJET 9000 OH JA AMBERJET 1600 H OMINAISUUDET

Taulukko 1. Ioninvaihtohartsien ominaisuuksia

Ominaisuus	Yksikkö	Amberjet 9000 OH	Amberjet 1600 H
Toiminnallinen ryhmä		kvadraalinen ammonium	sulfonihappo
OH ⁻ /H ⁺ konversio	%	93 (minimi)	99 (minimi)
Kokonaiskapasiteetti	eq/l	≥ 0,8 (OH ⁻)	≥ 2,4 (H ⁺)
Kosteuden pito kapasiteetti	%	66 – 75	37 – 43
Toimituspaino	g/l	660	840
Harmooninen keskikoko	mm	0,58 – 0,70	0,60 – 0,70
Yhdenmukaisuuskerroin		≤1,25	≤1,20
Hienoaineen pitoisuus	%	<0,425 (1 % maksimi)	<0,425 (0,5 % maksimi)
Karkean aineen pitoisuus	mm	> 0,850 (5 % maksimi)	>0,850 (10 % maksimi)
Toimintalämpötila	°C	15 – 60	15 – 60
Lineaarinen nopeus	m/h	120 (maksimi)	120
Elvytyskemikaali		NaOH	H ₂ SO ₄ tai HCl
Elvytyskemikaalin annostelu	g/l	120 – 240	120 – 320
Elvytyskemikaalin virtausnopeus	BV*/h	2 – 4	2 – 4
Elvytyskemikaalin pitoisuus	%	4 – 6	4 – 8
Hidas huuhtelunopeus	BV*	1 - 2	1 - 2
Nopea huuhtelunopeus	BV*	4 – 8	4 – 8

$$* 1BV = 1 \frac{m_{liuos}^3}{m_{hartsi}^3}$$

Lähteet: Anon 2001a, s. 2; Anon 2001b, s. 2 (Alkuperäinen versio englanninkielinen)

IONINVAIHTOHARTSIEN ANALYYSIT

Merkinnät:

Hartsin nimi	Amberjet 1600H		
Hartsin tyyppi	Vahva kationi		
Referenssi	Vertailu	Testi 60 °C	Testi 80 °C

Kemialliset ominaisuudet:

Konaiskapasiteetti (tilavuus) %	2.46 eq/l H	2.43 eq/l H	2.42 eq/l H
	2.56 eq/l Na	2.52 eq/l Na	2.51 eq/l Na
Kokonaiskapasiteetti (paino) %	4.75 eq/kg H	4.79 eq/kg H	4.74 eq/kg H
Kosteuden pidätyskyky %	36.6 % H	36.6 % H	37.2 % H
Paisuma %	4.0 % Na-H	3.7 % Na-H	3.7% Na-H

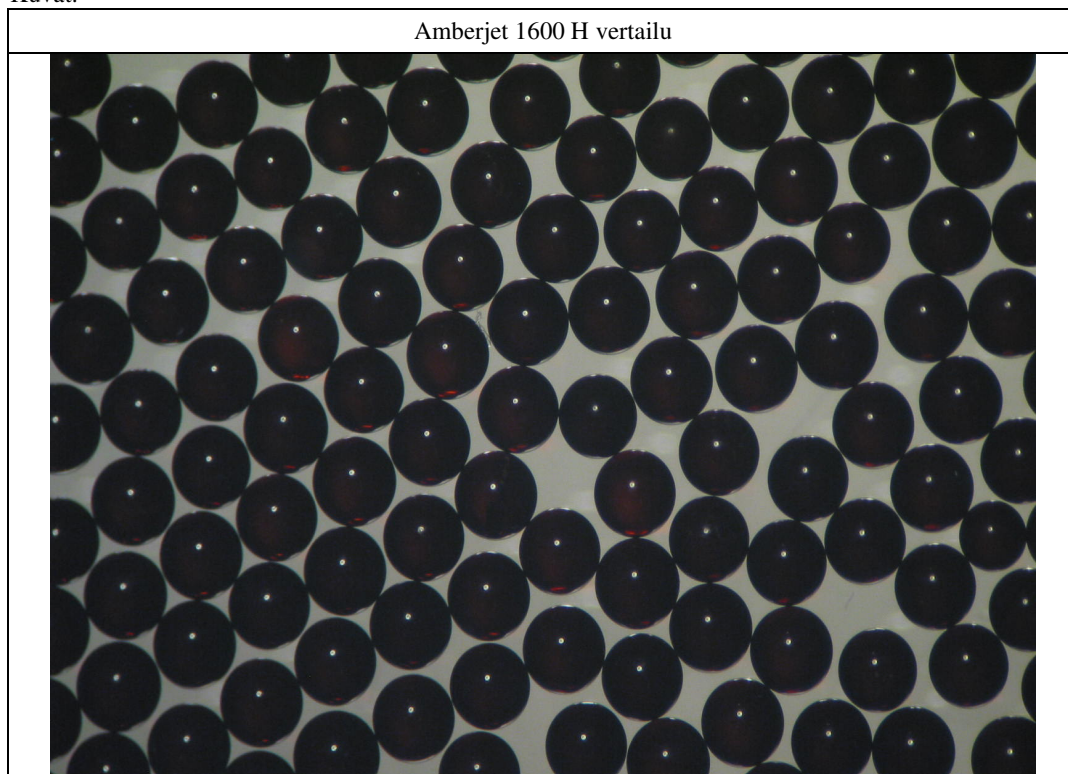
Fyysiset ominaisuudet:

Täydelliset pallot %	100	99	99
Murtuneet pallot %	0	0	1
Rikkoutuneet pallot %	0	1	0

Muut ominaisuudet:

Tilavuus % sekavaihtimessa	-	47 %	43 %
Elvytys % (H ⁺)	>99 %	84 %	72 %
Rauta mg Fe /l	0	65	62

Kuvat:



Merkinnät:

Hartsin nimi	Amberjet 9000 OH		
Hartsin tyyppi	Vahva anioni		
Referenssi	Vertailu	Testi 60 °C	Testi 80 °C

Kemialliset ominaisuudet:

Kokonaiskapasiteetti (tilavuus) %	0.80 eq/l OH	0.73 eq/l OH	0.69 eq/l OH
	0.95 eq/l Cl	0.89 eq/l Cl	0.84 eq/l Cl
Kokonaiskapasiteetti (paino) %	3.96 eq/kg Cl	3.74 eq/kg Cl	3.72 eq/kg Cl
Kosteuden pidätyskyky %	64.4 % l	64.9 % Cl	66.0 % Cl
Vahva emäs kapasiteetti %	100 %	100 %	100 %
Paisuma %	18,8 % Cl-OH	17,2 % Cl-OH	22,2 % Cl-OH

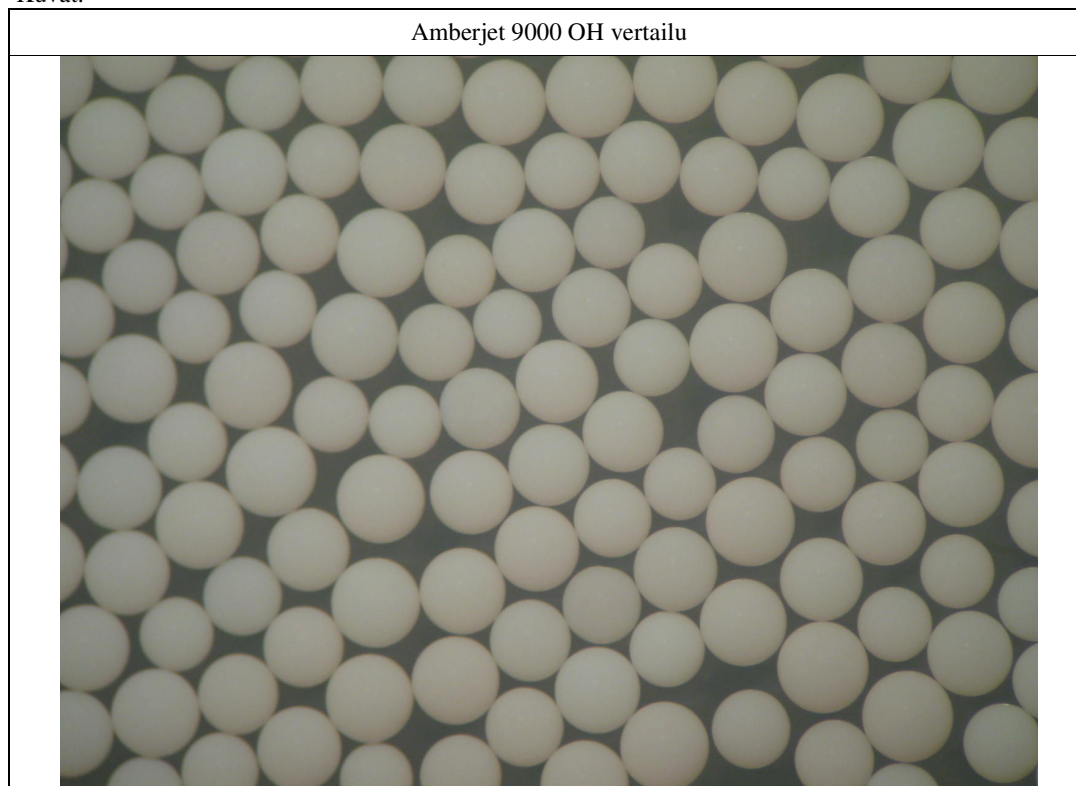
Fyysiset ominaisuudet:

Täydelliset pallot %	100	99	99
Murtuneet pallot %	0	0	0
Rikkoutuneet pallot %	0	1	1

Muut ominaisuudet:

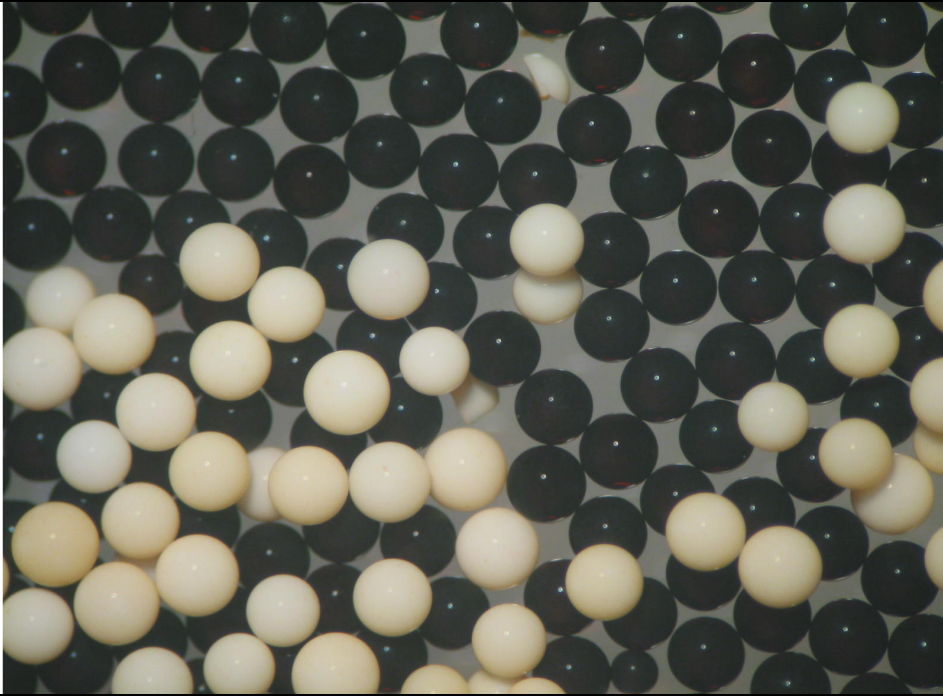
Tilavuus % sekavaihtimessa	-	53 %	57 %
Elvytys % (H ⁺)	>95 %	84 %	75 %
Rauta mg Fe /l	0	8	11

Kuvat:

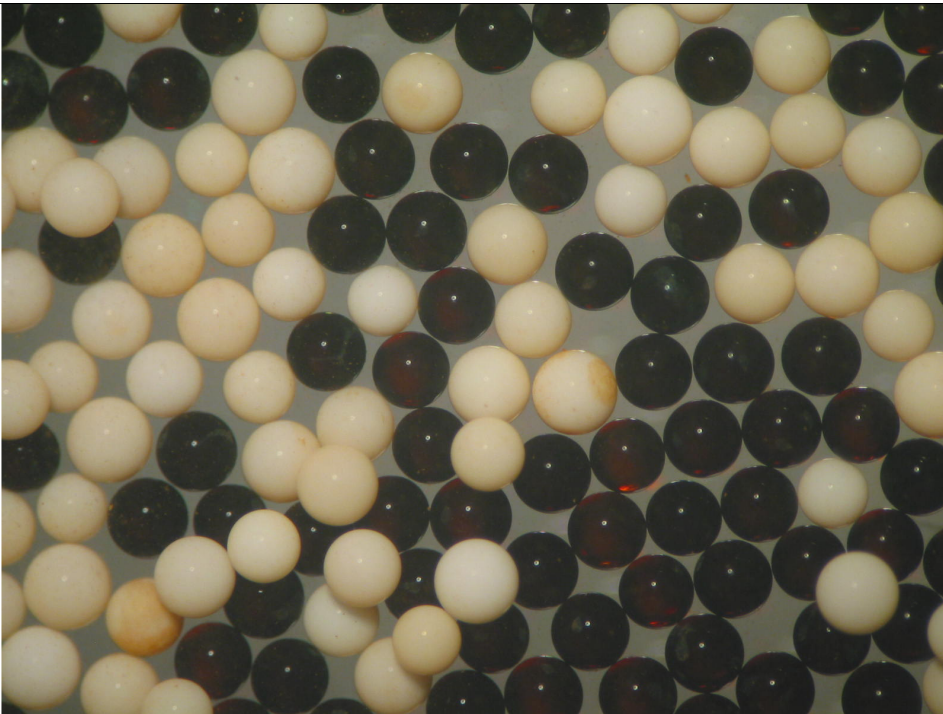


Muut kuvat:

Sekavaihdin: testi 60 °C

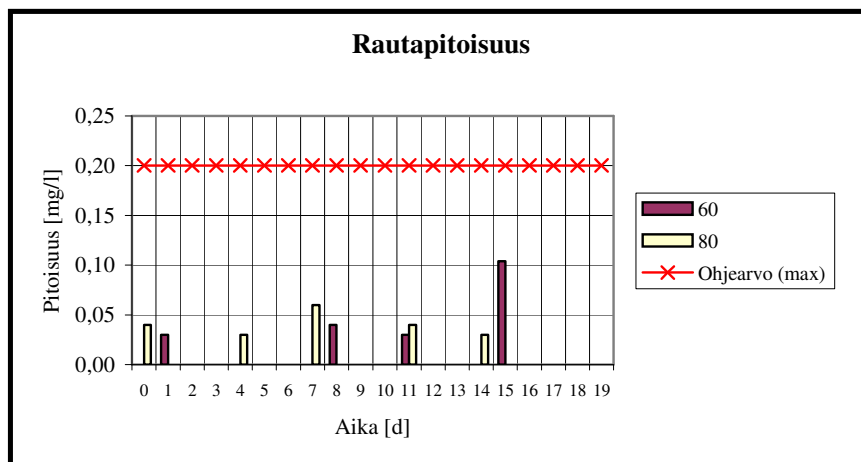


Sekavaihdin: testi 80 °C

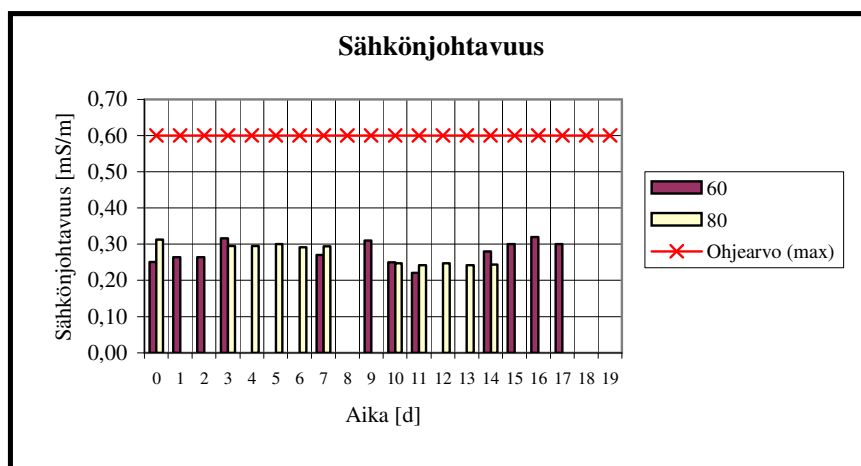


Lähteet: Jolly 2004, s. 1 – 5 (Alkuperäinen versio englanninkielinen)

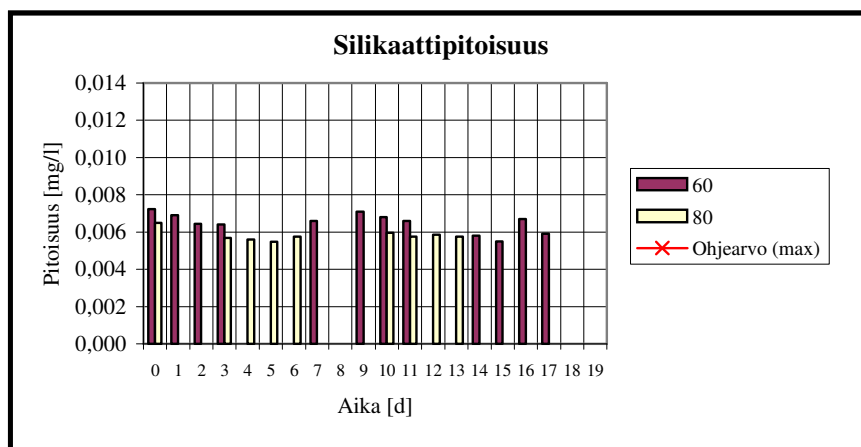
IONINVAIHTOHARTSIEN KUORMITUSKOEAJOJEN TULOKSET



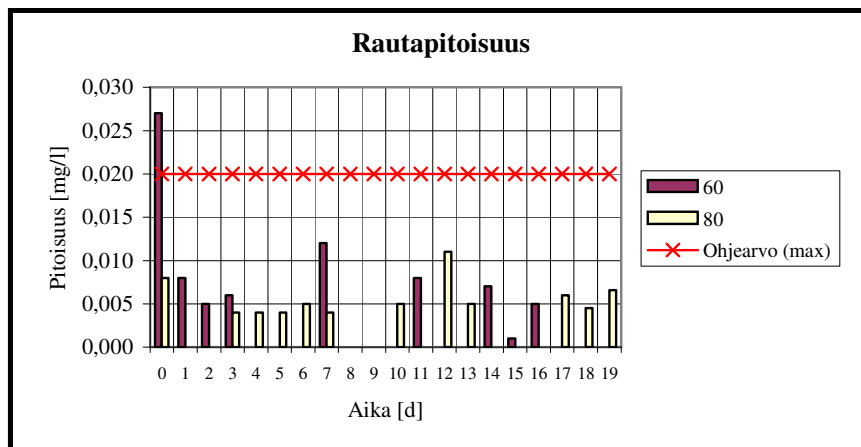
Kuva 18. Kokonaislauhteen rautapitoisuus kuormituskokeiden aikana



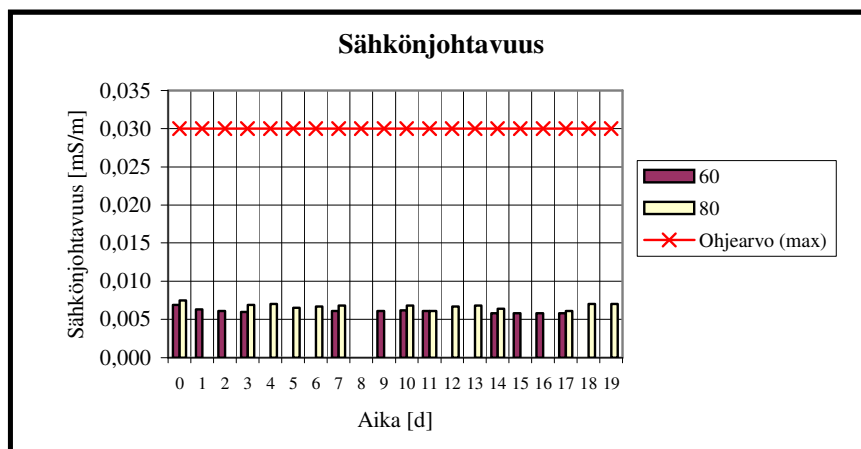
Kuva 19. Kokonaislauhteen sähkönjohtavuus kuormituskokeiden aikana



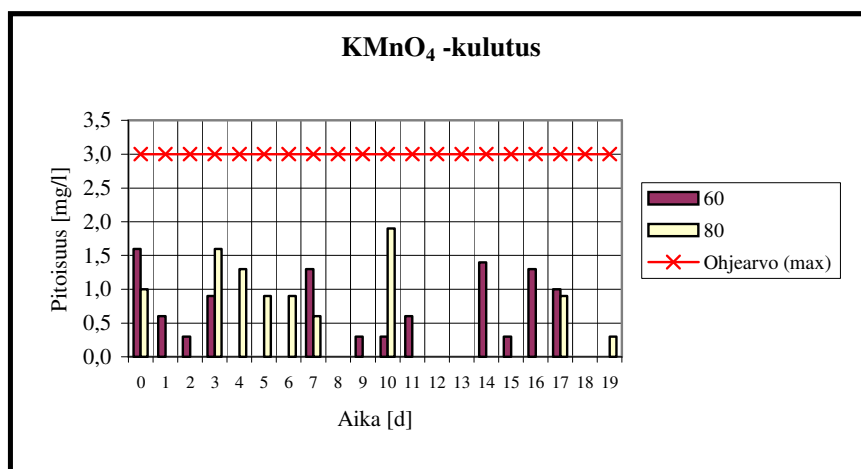
Kuva 3. Kokonaislauhteen silikaattipitoisuus kuormituskokeiden aikana



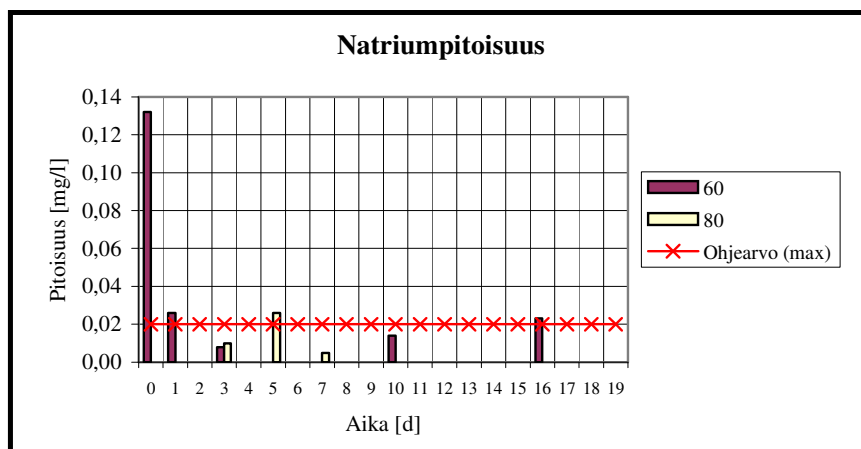
Kuva 4. Näytelauhteen rautapitoisuus kuormituskokeiden aikana



Kuva 5. Näytelauhteen sähkönjohtavuus kuormituskokeiden aikana

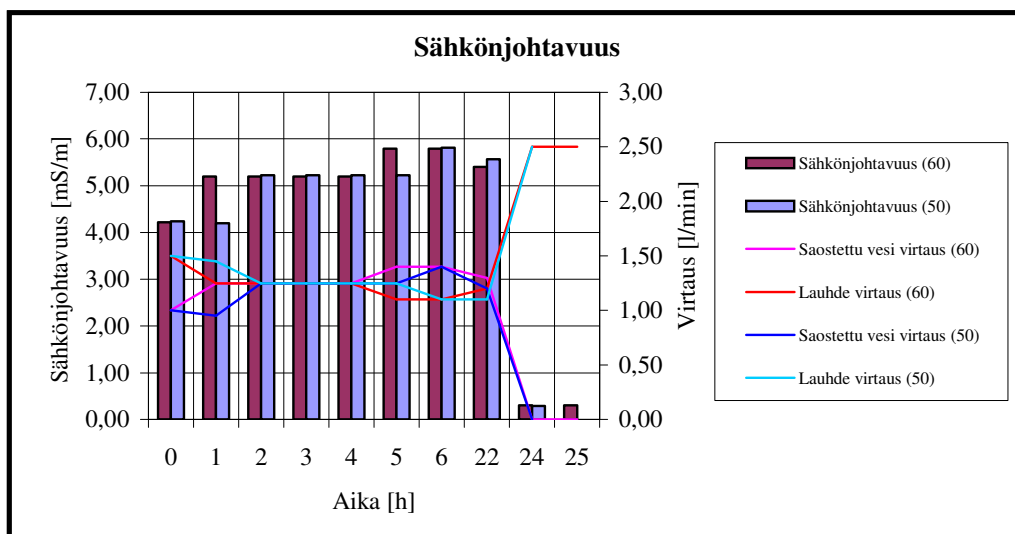


Kuva 6. Näytelauhteen kaliumpermanganaattikulutus kuormituskokeiden aikana

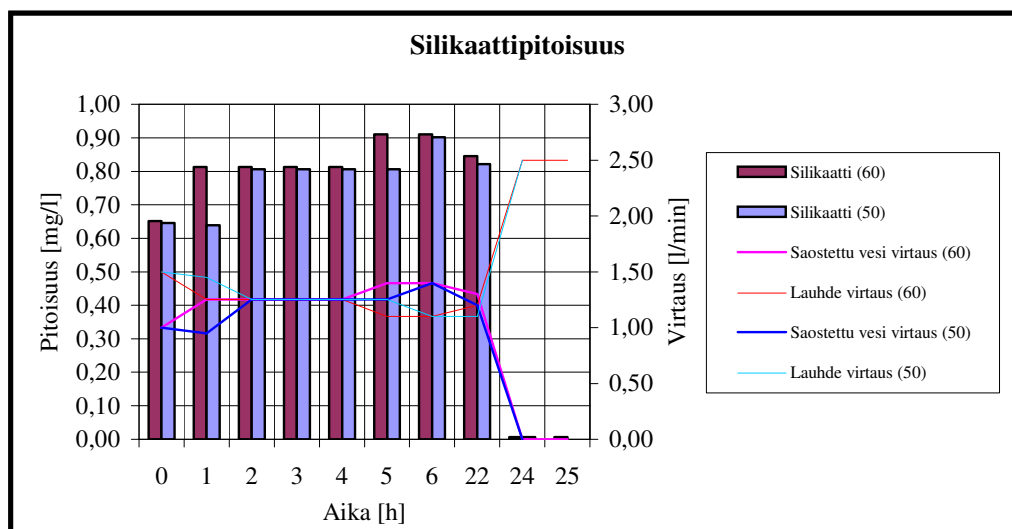


Kuva 7. Näytelauhteen natriumpitoisuus kuormituskokeiden aikana

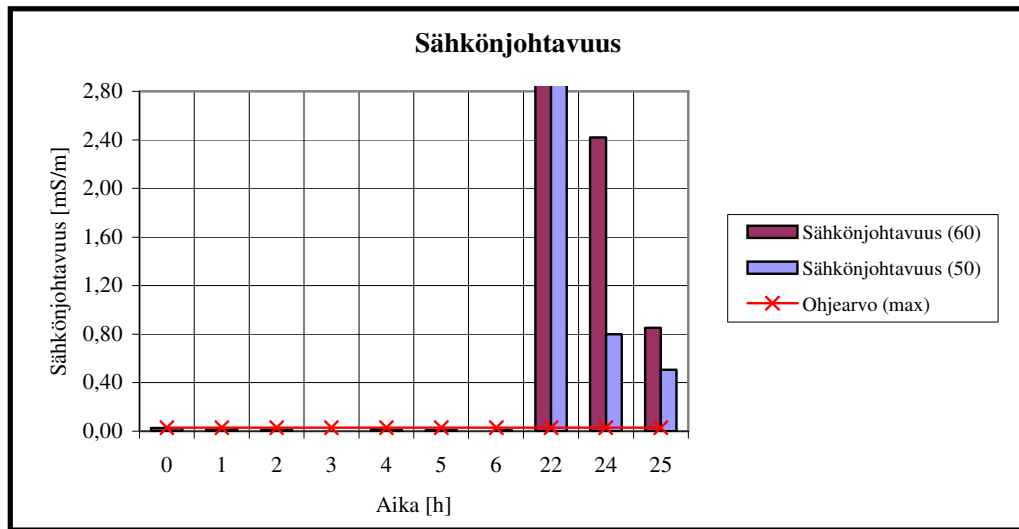
IONINVAIHTOHARTSIEN SILIKAATTIKOEAJOJEN TULOKSET



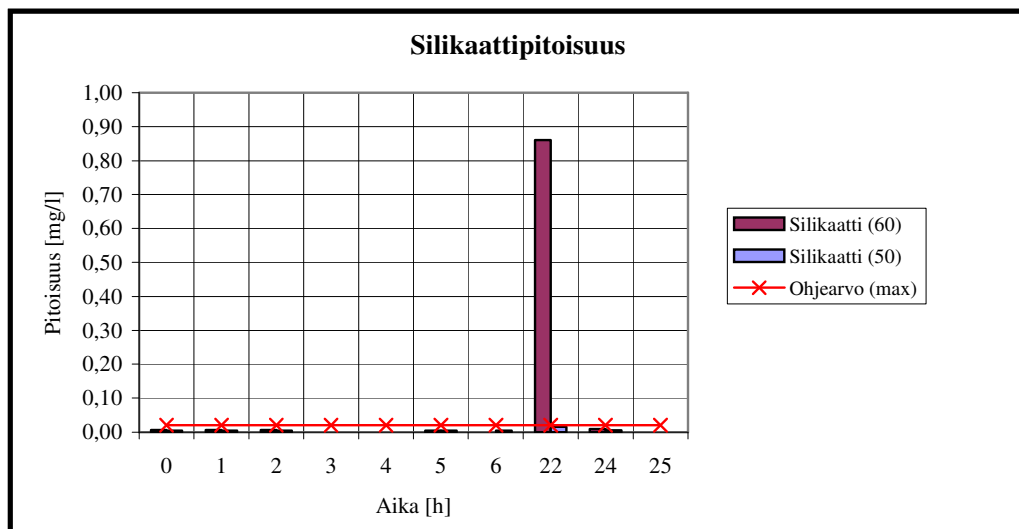
Kuva 1. Näytelauhteen sähkönjohtavuus kokonaislauhteen ja saostetun veden sekoituksen jälkeen



Kuva 2. Näytelauhteen silikaattipitoisuus kokonaislauhteen ja saostetun veden sekoituksen jälkeen



Kuva 3. Näytelahteen sähkönjohtavuus sekavaihtimen jälkeen



Kuva 4. Näytelahteen silikaattipitoisuus sekavaihtimen jälkeen

SOODAKATTILAN LAUHTENPUHDISTUSLAITOKSEN KYTKENTÄ- VAIHTOEHTOJEN ESITTELY

Taulukko 1. Kytkevävaihtoehtojen ominaisuudet erilliset sekavaihtimet

	Erilliset sekavaihtimet									
	A(K,35)	A(T,35)	B1(K,45)	B1(K,45)	C(K,35)	C(T,35)	D(K,45)	E(K,55)	E1(K,55)	E2(K,55)
Kesäaika	X	-	X	X	X	-	X	X	X	X
Talviaika	-	X	-	-	-	X	-	-	-	-
Raakavesi-jäähdytys	X	X	X	X	X	X	X*	X*	X*	X*
Lisävesijäähdytys	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X
Kertakäyttö-hartsit	-	-	X	X	-	-	-	-	X	X
Elvytettävät hartsit	X	X	-	-	X	X	X	X	-	-

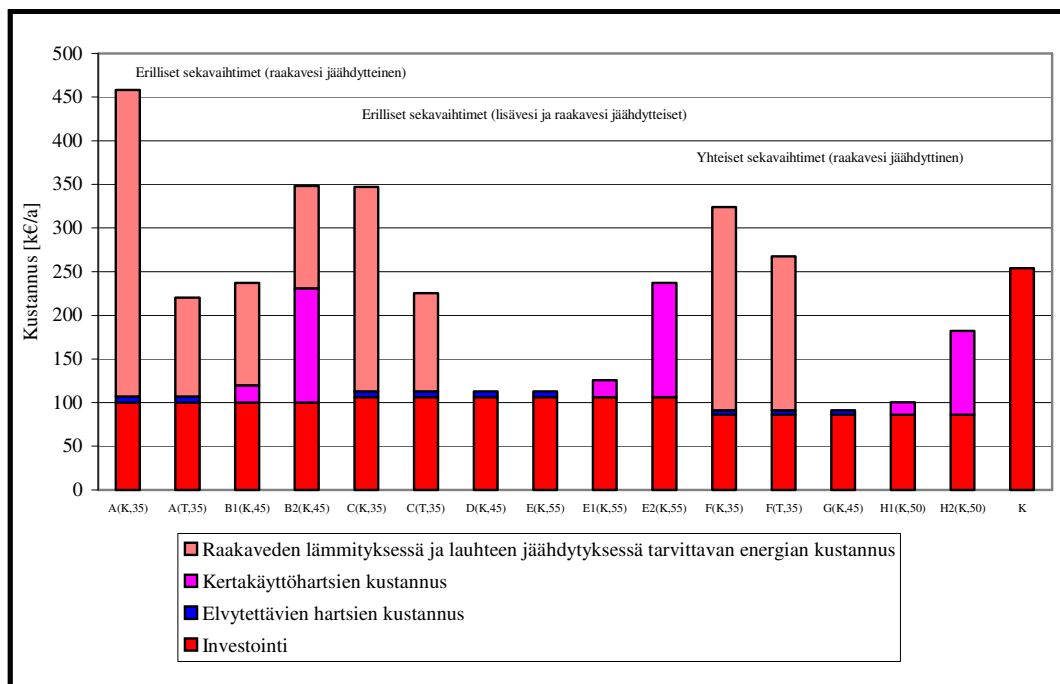
* Raakavesijäähdyteen apujäädytin ei käytössä normaali ajossa

Taulukko 2. Kytkevävaihtoehtojen ominaisuudet yhteiset sekavaihtimet

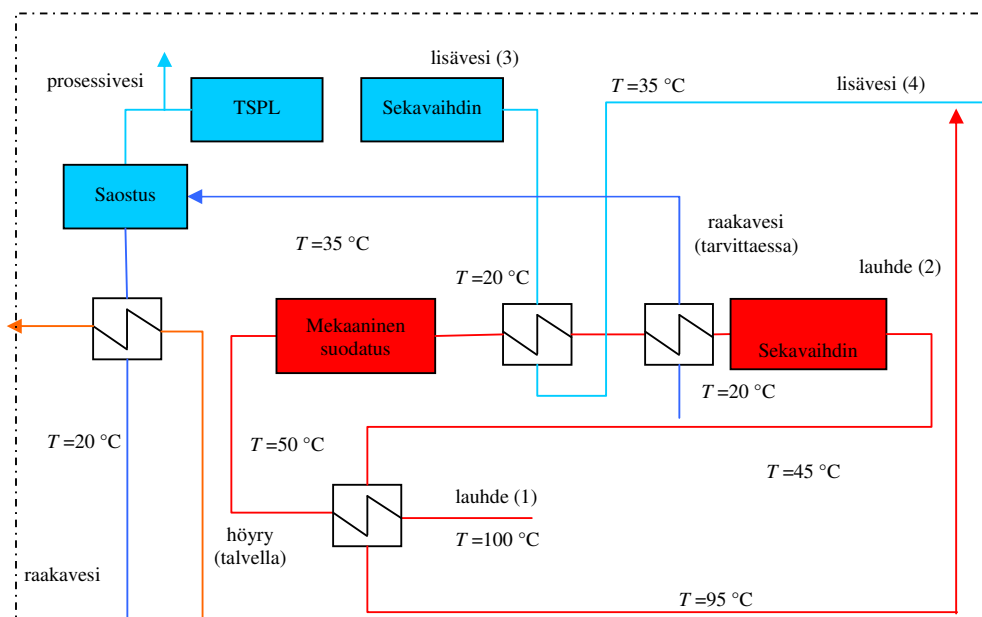
	Yhteiset sekavaihtimet				
	F(K,35)	F(T,35)	G(K,45)	H1(K,50)	H2(K,50)
Kesäaika	X	-	X	X	X
Talviaika	-	X	-	-	-
Raakavesi-jäähdytys	X	X	X*	X*	X*
Lisävesijäähdytys	X	X	X	X	X
Kertakäyttö-hartsit	-	-	-	X	X
Elvytettävät hartsit	X	X	X	-	-

* Raakavesijäähdyteen apujäädytin ei käytössä normaali ajossa

**TEHTAAN B SOODAKATTILOJEN (67 kg/s ja 76 bar) LAUHTENPUHDISTUS-
LAITOKSEN KYTKENTÄVAIHTOEHTOJEN KUSTANNUSTEN VERTAILU**



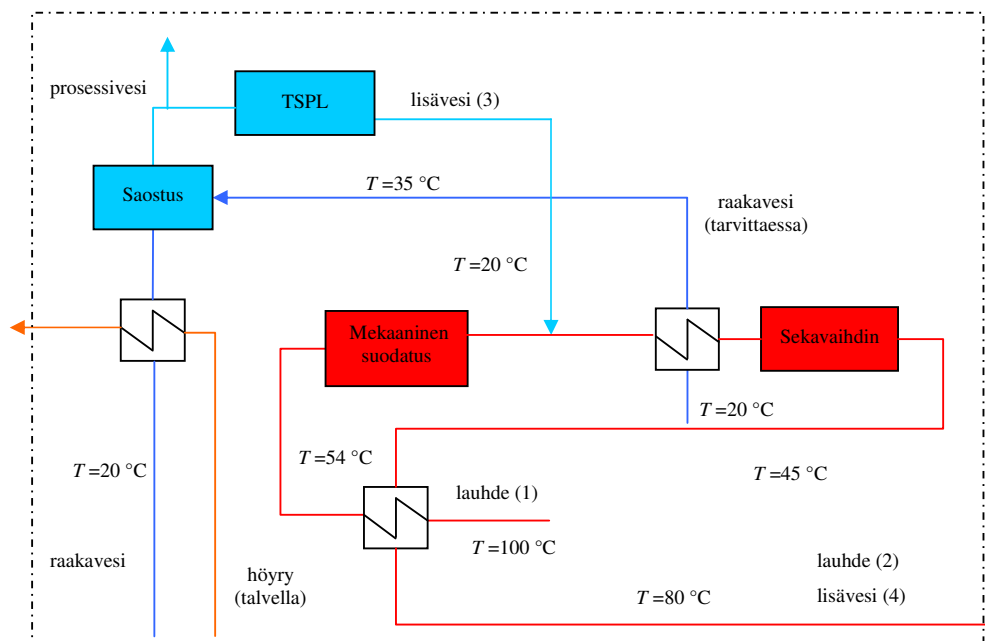
**LAUHTENPUHDISTUSLAITOKSEN KYTKENTÄVAIHTOEHDON D(45)
TASEKUVA, ENERGIATARVE JA ENERGIAKUSTANNUKSET**



Taulukko 1. Tehtaiden A - F soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehdon D(45) energiataseet ja -kustannukset (kesällä, normaaliolosuhteissa)

	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C	Tehdas D	Tehdas E	Tehdas F
Energiatase							
Lauhteen mukana tullut teho (1)	MW	11,6	21,1	26,7	39,6	44,0	56,6
Lauhteen mukana lähtevä teho (2)	MW	-11,0	-20,0	-25,4	-37,6	-41,8	-53,7
Lauhteen energiahäviö	MW	0,6	1,1	1,3	2,0	2,2	2,8
Lisäveden mukana tuleva teho (3)	MW	0,8	1,4	1,8	2,6	2,9	3,8
Lisäveden mukana lähtevä teho (4)	MW	-1,4	-2,5	-3,1	-4,6	-5,1	-6,6
Energia lisäveten	MW	-0,6	-1,1	-1,3	-2,0	-2,2	-2,8
Energiantarve yhteensä	MW	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Energiakustannukset							
Lauhteen energiahäviö	k€/a	65	117	149	221	245	315
Lisäveden esilämmitys lauhteella	k€/a	-65	-117	-149	-221	-245	-315
Kustannukset yhteensä	k€/a	0	0	0	0	0	0

**LAUHTENPUHDISTUSLAITOKSEN KYTKENTÄVAIHTOEHDON G(45)
TASEKUVA, ENERGIATARVE JA ENERGIAKUSTANNUKSET**



Taulukko 1. Tehtaiden A - F soodakattiloiden lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehdon G(45) energiataseet ja -kustannukset (kesällä, normaaliolosuhteissa)

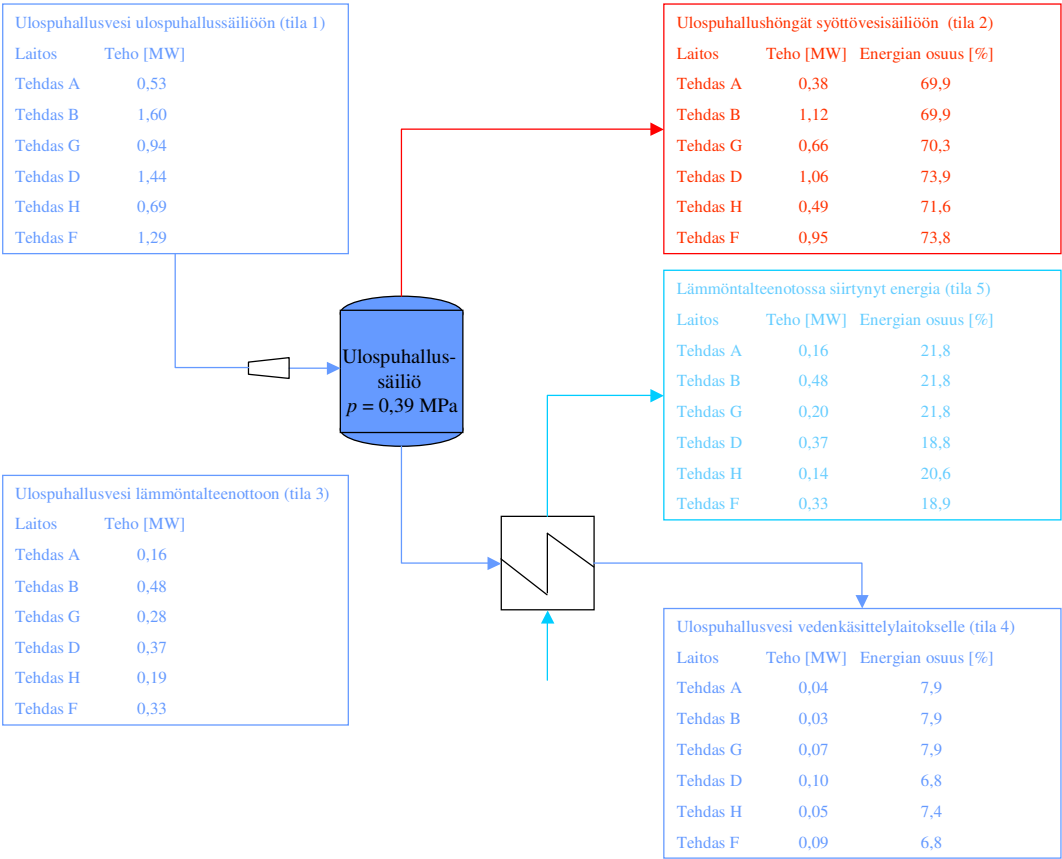
	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C	Tehdas D	Tehdas E	Tehdas F
Energiatase							
Lauhteen mukana tullut teho (1)	MW	11,6	21,1	26,7	39,6	44,0	56,6
Lauhteen mukana lähtevä teho (2)	MW	-9,3	-16,8	-21,4	-31,7	-35,2	-45,3
Lauhteen energiahäviö	MW	2,3	4,2	5,3	7,9	8,8	11,3
Lisäveden mukana tuleva teho (3)	MW	0,8	1,4	1,8	2,6	2,9	3,8
Lisäveden mukana lähtevä teho (4)	MW	-3,1	-5,6	-7,1	-10,6	-11,7	-15,1
Energia lisäveteen	MW	-2,3	-4,2	-5,3	-7,9	-8,8	-11,3
Energiantarve yhteensä	MW	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Energiakustannukset							
Lauhteen energiahäviö	k€/a	258	466	592	877	975	1253
Lisäveden esilämmitys lauhteella	k€/a	-258	-466	-592	-877	-975	-1253
Kustannukset yhteensä	k€/a	0	0	0	0	0	0

	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas G	Tehdas D	Tehdas H	Tehdas F
kattilan luokitus		Vanha kattila	Vanha kattila	Vanha kattila	Moderni kattila	Moderni kattila	Uusi kattila
mitoitusravot		37 kg/s 67 bar	67 kg/s 76 bar	30 kg/s 76 bar	140 kg/s 92 bar	80 kg/s 82 bar	180 kg/s 102 bar
lauhteenpuhdistuslaitos		mekaaninen	mekaaninen	mekaaninen+ suolanpoisto	mekaaninen	mekaaninen	mekaaninen+ suolanpoisto
Kattilan toiminta-arvot							
syöttöveden johtokyky	mS/m	0,17	0,18	0,11	0,17	0,22	0,15
kattilaveden johtokyky	mS/m	1,50	1,90	1,50	2,50	1,4	2,00
syöttöveden suolapitoisuus	mg/kg	1,7	1,8	1,1	1,7	2,2	1,5
kattilaveden suolapitoisuus	mg/kg	15	19	15	26	14	23
ulospuhallusvirran suhde höyryvirtaan (laskennallinen)	%	11,33	9,47	7,33	6,54	15,71	6,52
ulospuhallusvirran suhde höyryvirtaan (todellinen)	%	1,08	1,79	3,33	0,71	0,63	0,50
höyryvirran suuruus	kg/s	37	67	30	140	80	180
ulospuhallettavan veden määrä	kg/s	0,40	1,20	1,00	1,00	0,50	0,90
kattilaveden lämpötila (kyläinen vesi)	°C	283	298	298	316	306	340
lieriön paine	MPa	8,4	8,4	8,4	10,7	9,3	10,6
Vakioarvoja							
käyttöaika	h/a	8520	8520	8520	8520	8520	8520
lämmön hinta	€/MWh	13	13	13	13	13	13
lämmöntalteenottoon siirtyneen ulospuhallusveden osuus	%	0,66	0,66	0,66	0,61	0,64	0,61
Ulospuhallusvesi ulospuhallussäiliöön tila 1							
ulospuhallusveden virtaus	kg/s	0,40	1,20	0,70	1,00	0,50	0,90
ulospuhallusveden lämpötila	°C	298	298	298	316	306	340
lieriön paine ennen ulospuhalluksen paineen pudotusta	MPa	8,4	8,4	8,4	10,7	9,3	10,6
ulospuhallusveden ominaisentalpia	kJ/kg	1336	1336	1336	1438	1377	1434
ulospuhallusvirran mukana tehoa	kW	534	1603	935	1438	689	1290
ulospuhallusvirran mukana energiaa	MWh	4553	13660	7968	12249	5867	10992
ulospuhallusvirran mukana tulevan energian kustannus	k€/a	59	178	104	159	76	143

	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas G	Tehdas D	Tehdas H	Tehdas F
Ulospuhallushöngät syöttövesisäiliöön tila 2							
ulospuhallushöngän virtaus	kg/s	0,14	0,41	0,24	0,39	0,18	0,35
ulospuhallushöngän lämpötila	°C	143	143	143	143	143	143
lieriön ja ulospuhallussäiliön paine-ero	MPa	8,01	8,01	8,01	10,31	8,91	10,21
ulospuhallussäiliön paine	MPa	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
ulospuhallushöngän ominaisentalpia	kJ/kg	2737	2737	2737	2737	2737	2737
ulospuhallushöngän höyrystymislämpö	kJ/kg	2152	2152	2152	2152	2152	2152
ulospuhallushöngän mukana tehoa	kW	373	1121	658	1063	493	952
ulospuhalluksen energiasta syöttövesisäiliöön	%	69,9	69,9	70,3	73,9	71,6	73,8
ulospuhallushöngän energia	MWh	3182	9547	5602	9058	4201	8111
Syöttövesisäiliöön menevän energian kustannus	k€/a	41	124	73	118	55	105
Ulospuhallusvesi lämmöntalteenottoon tila 3							
ulospuhallusveden virtaus	kg/s	0,26	0,79	0,46	0,61	0,32	0,55
ulospuhallusveden lämpötila	°C	138	138	138	138	138	138
ulospuhallusveden paine lämmöntalteenottoon	MPa	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
ulospuhallusveden ominaisentalpia	kJ/kg	602	602	602	602	602	602
ulospuhallusvirran mukana tehoa	kW	159	476	278	368	193	332
ulospuhallusvirran mukana energiaa	MWh	1352	4056	2366	3137	1641	2833
lämmöntalteenottoon tulevan ulospuhallusveden kustannus	k€/a	18	53	31	41	21	37
Ulospuhallusvesi vedenkäsittelylaitokselle tila 4							
lauhteen virtaus	kg/s	0,26	0,79	0,46	0,61	0,32	0,55
lauhteen lämpötila	°C	38	38	38	38	38	38
lauhteen paine	MPa	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
lauhteen ominaisentalpia	kJ/kg	160	160	160	160	160	160
lauhteen mukana tehoa	kW	42	126	74	98	51	88
ulospuhallusveden energiasta vedenkäsittelyyn	%	7,9	7,9	7,9	6,8	7,4	6,8
lauhteen mukana energiaa	MWh	358	1075	627	831	435	751
lauhteen mukana menevän energian kustannus	k€/a	5	14	8	11	6	10

	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas G	Tehdas D	Tehdas H	Tehdas F
Lämmöntalteenotossa siirtynyt energia tila 5							
lämmöntalteenotossa siirtynyt teho	kW	117	350	292	271	142	244
energian osuus ulospuhalluksen energiasta	%	21,8	21,8	21,8	18,8	20,6	18,9
lämmöntalteenotossa energiasta talteen	MWh	994	2981	1739	2306	1206	2082
lämmöntalteenotossa siirtyvän energian kustannus	k€/a	13	39	23	30	16	27
Yhteenveto ulospuhallusjärjestelmän energiataloudesta							
Vaihtoehto 1. lämmön talteenottojärjestelmä ja lauhteen palautus							
Tehohäviöt	kW	0	0	0	0	0	0
Energiakustannukset	k€/a	0	0	0	0	0	0
Vaihtoehto 2. lämmön talteenottojärjestelmä ja ei lauhteen palautusta							
Tehohäviöt	kW	42	126	105	98	51	88
Energiakustannukset	k€/a	5	14	8	11	6	10
Vaihtoehto 3. ei lämmön talteenottojärjestelmää ja ei lauhteen palautusta							
Tehohäviöt	kW	159	476	397	368	193	332
Energiakustannukset	k€/a	18	53	31	41	21	37

SOODAKATTILOIDEN JATKUVAN ULOSPUHALLUKSEN TASEKUVA



SOODAKATTILOIDEN JATKUVAN ULOSPUIHALUKSEN EPÄPUHTAUK-
SIEN PITOISUUKSIEN VAIKUTUKSET LISÄVEDEN LAATUUN

	yksikkö	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas G	Tehdas D	Tehdas H	Tehdas F
lauhteen palautusprosentti	%	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
lisäveden virtaus	kg/s	9	17	8	35	20	45
ulospuhallusveden virtaus vedenkäsittelyyn	kg/s	0,26	0,79	0,46	0,61	0,32	0,55
ulospuhallusveden osuus lisävedestä	%	3	5	6	2	2	1
Kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuudet							
silikaatti	mg/l	0,230	0,280	0,060	0,080	0,300	0,130
sähkönjohtavuus	mS/m	1,500	1,900	1,410	2,500	1,400	2,500
kaliumpermanganaattikulutus	mg/l	2,600	2,300	3,700	5,040	3,500	
rauta	mg/l	-	0,028	0,025	0,013	-	0,010
kupari	mg/l	-	-	-	0,000	-	-
fosfaatti	mg/l	2,800	3,120	4,260	3,942	2,500	4,000
sulfaatti	mg/l	0,500	0,500	0,100	-	-	-
natrium	mg/l	2,820	3,460	1,800	3,740	2,300	2,500
kloridi	mg/l	0,600	0,700	0,100	-	-	-
hydratsiini	mg/l	-	-	0,100	-	0,150	-
kovuus	mmol/l	-	-	0,000	0,000	-	-
Ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus kemiallisesti puhdistetun veden laatuun							
silikaatti	mg/l	0,007	0,013	0,004	0,001	0,005	0,002
sähkönjohtavuus	mS/m	0,043	0,090	0,087	0,044	0,022	0,031
kaliumpermanganaattikulutus	mg/l	0,074	0,109	0,228	0,088	0,056	0,000
rauta	mg/l	-	0,001	0,002	0,000	-	0,000
kupari	mg/l	-	-	-	0,000	-	-
fosfaatti	mg/l	0,080	0,147	0,262	0,069	0,040	0,049
sulfaatti	mg/l	0,014	0,024	0,006	-	-	-
natrium	mg/l	0,080	0,163	0,111	0,065	0,037	0,031
kloridi	mg/l	0,017	0,033	0,006	-	-	-
hydratsiini	mg/l	-	-	0,006	-	0,002	-
kovuus	mmol/l	-	-	0,000	0,000	-	-

Filename: Diplomityö_valmis.doc
Directory: Z:\data\documents\Diplomityö\Teoriaosa
Template: Z:\mikkear\parameters\settings\application
data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: PATRUUNASUODATUS
Subject:
Author: Testusr1
Keywords:
Comments:
Creation Date: 11/11/2004 9:20 AM
Change Number: 18
Last Saved On: 11/11/2004 1:05 PM
Last Saved By: mikkear
Total Editing Time: 114 Minutes
Last Printed On: 11/11/2004 2:21 PM
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 121
Number of Words: 27 114 (approx.)
Number of Characters: 154 554 (approx.)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY RAPORTTISARJA

- 1/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2003, esitelmät
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulun tehdas
23.1.2003 (16A0913-E0047)
- 2/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle
KCL/Klaus Niemelä
18.2.2003 (16A0913-E0048)
- 3/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
EPER – päätöksen vaikutukset soodakattiloiden päästöjen raportoinnissa
KCL/ Esko Talka, Simo-Pekka Vanninen
18.2.2003 (16A0913-E0049)
- 4/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
18.3.2003 (16A0913-E0046)
- 5/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suopaselvitys
Urho Räsänen, Elektrowatt- Ekono Oy, Jaakko Pöyry Group
24.3.2003 (16A0913-E0050)
- 6/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 27.3.2003, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Pöytäkirja (16A0913-E0051)
- 7/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
OKA-hankkeen loppuraportti
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.9.2003 (16A0913-E0053)
- 8/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 16.10.2003
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0054)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)
- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)
- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)
- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)
- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)
- 6/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vaaran arviointi ja riskin vähennyksen riittävyys soodakattilalaitokseen”
Mika Kaijanen, Electrowatt-Ekono Oy
4.11.2004 (16A0913-E0062)
- 7/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa”
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.12.2004 (16A0913-E0063)
- 8/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella
Ari Mikkela
10.12.2004 (16A0913-E0064)