
Soodakattilayhdistys

TOC-poistomenetelmät

Yhteenveto

Yleistä

TOC eli orgaaninen hiili syöttövedessä tai kattilavedessä on peräisin joko lisävedestä, käytettävistä orgaanisista kattilavesikemikaaleista tai lauhteen epäpuhtauksista. Kevään 2010 aikana valmistuneessa kirjallisuusselvityksessä paneuduttiin lisäveden orgaanisen aineen poistoon eri tekniikoilla. Kirjallisuustyö oli osa Soodakattilayhdistyksen projektia ”Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle”. Tässä yhteenvedossa on tuotu esille kirjallisuustyön päätulokset, havainnot eri menetelmien soveltuvuudesta sekä pohdintaa mahdollisiksi jatkotutkimushankkeiksi.

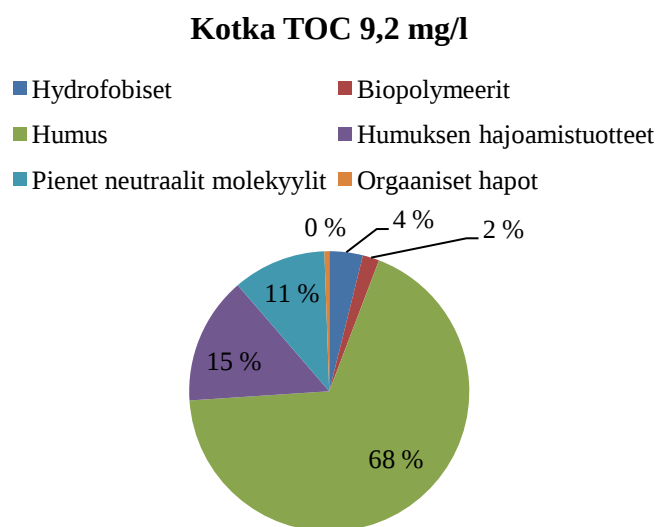
Orgaaninen aines lisävedessä

Soodakattiloiden lisävesi valmistetaan poikkeuksetta Suomen laitoksilla samalla tekniikalla. Ensimmäisenä vaiheena on kemiallinen saostus joko alumiini- tai rautapohjaisella kemikaalilla tai näiden yhdistelmällä. Saostuksessa poistetaan kiintoaine sekä luonnon orgaanisesta aineesta ”humuksesta” suuri osa. Näin puhdistettu kemiallinen vesi johdetaan ioninvaihtosarjoille, joissa suolanpoiston yhteydessä poistuu samanaikaisesti tehokkaasti myös orgaanista ainetta. Suomen laitoksilla orgaanisen aineen määrää on totuttu mittaamaan KMnO_4 -luvun avulla. Se kuvaa kemiallista hapenkulutusta ja kertoo suhdeluvun orgaanisen aineen määrästä ts. on se osa orgaanisesta aineesta, joka hapettuu KMnO_4 -liuoksen avulla. KMnO_4 -luvun sijaan käytetään myös TOC-mittausta, joka kertoo orgaanisen hiilen määrän vedessä, mg C/l. Kumpikaan näistä mittauksista ei kuitenkaan kuvaa sitä, millä tavalla orgaaninen aines jakautuu esim. eri molekyylikokoihin tai ovatko yhdisteet varauksellisia tai varauksettomia.

Työn yhteydessä teetettiin sekä Rauman (Botnia) että Kotkan (Laminating Papers) laitosten raakavedestä sekä eri vaiheista käsitellyistä vesistä orgaanisen aineen määrittäviä LC-OCD-menetelmällä. Analyysin avulla veden orgaaninen aines voidaan jakaa sekä molekyylitason että varauksen perusteella eri jakeisiin seuraavasti:

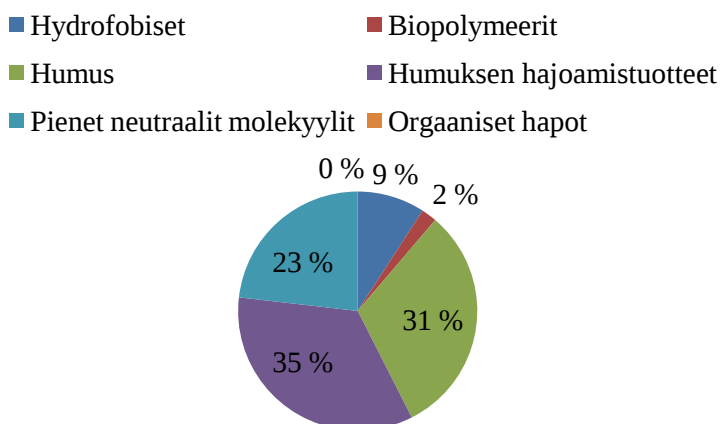
- Hydrofobinen orgaaninen aine
- Hyrdofiilinen orgaaninen aine, joka jakautuu edelleen
 - Biopolymeerit (varaukseton)
 - Humus (varauksellinen)
 - Humuksen hajoamistuotteet (varauksellinen)
 - Pienen molekyylipainon neutraalit orgaaniset yhdisteet (varaukseton)
 - Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot (varauksellinen)

Kuvissa 1-3 on esimerkkitulokset (näytteenotto 27.11.2009) raakaveden analyysistä ja orgaanisen aineen jakautumisesta Kotkassa raakavedessä sekä kemiallisen saostuksen ja ioninvaihtosarjan jälkeen. Analyysistä nähdään, että perinteisen käsittelyn jälkeen veteen jää varauksettomia komponentteja, jotka eivät erotu kummassakaan prosessissa.



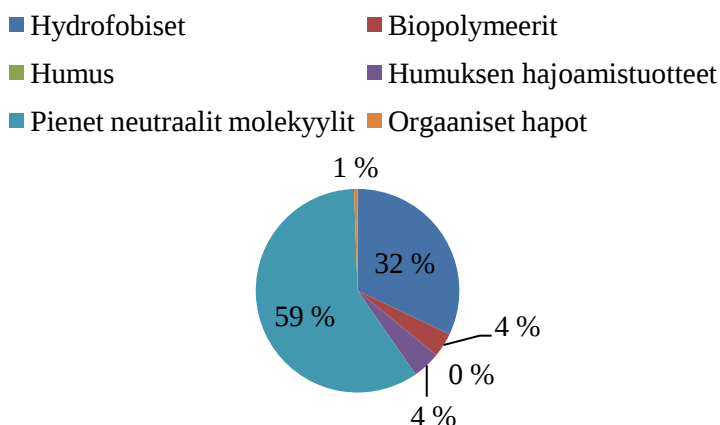
Kuva 1. Orgaanisen aineen jakautuminen raakavedessä

Kotka TOC 3,0 mg/l



Kuva 2. Orgaanisen aineen jakautuminen kemiallisesti käsitellyssä vedessä

Kotka TOC 0,18 mg/l



Kuva 3. Orgaanisen aineen jakautuminen ionivaihdetussa vedessä

Orgaaninen aines ja ioninvaihto

Ioninvaihdon osuus orgaanisen aineen poistossa vähäsuolaisilla pintavesillä on suuri. Kuvista 2 ja 3 voidaan nähdä, että ioninvaihdon poistettavaksi jää noin 30 % (3 mg/l) alkuperäisestä TOC-määrästä. Rauman kohdalla suhteellinen osuus on pienempi, noin 20 %, mutta kokonaismäärän ollessa kuitenkin suurempi (> 4 mg/l). Suolanpoistoon on siis löydettävä hartsit, jotka poistavat tehokkaasti orgaanista ainetta sekä suoloja ja samanaikaisesti sitä on suojeltava orgaaniselta likaantumiselta. Nämä voivat olla usein toistensa vastakohdat ja saatetaan löytää hyvä hartsit, jotka ei likaannu, mutta ei toisaalta poistakaan orgaanista ainetta. Vastaavasti vahva yleisesti käytetty styreenipohjainen geelihartsit voi olla ongelma, jos orgaaniselle aineelle ei anneta

elvytyksessä riittävästi aikaa poistua hartsista. Tämä näkyy erityisesti, kun verrataan uusia vastavirtaelvytetyjä prosesseja vanhoihin myötävirtaelvytettyihin prosesseihin. Uusissa prosesseissa kemikaalimäärät sekä kontaktiajat ovat aiempaa pienemmät ja hartsien elpyminen orgaanisesta aineesta ei ehdi tapahtua niin hyvin kuin aiemmin.

Harts- ja prosessivalinnalla on merkitystä siihen, miten ioninvaihto suhtautuu korkeaan ($> 3 \text{ mg TOC / l}$) orgaanisen aineen määrään. Perinteisesti heikkoa anionihartsia on täyssuolanpoistossa käytetty vahvan anionin edessä poistamaan mineraalihapot vedestä ennen vahvaa anionia. Vahvaksi anioniksi valitaan yleensä tyyppin I styreeniharts, jos heikot hapot (CO_2 ja SiO_2) muodostavat anionikuormasta yli 30 %. Jos veden koostumus on sellainen, että anioninvaihtimet keskittyvät käyttöjakson aikana lähinnä orgaanisen aineen poistoon epäorgaanisten anionien määrän jäädessä vähäiseksi, tulisi harts- ja prosessivalinta tehdä sen mukaisesti. Tällöin heikon anionimassan tilalle voidaan harkita vahvaa tyyppin II styreenihartsia (geeli), joka elpyy tehokkaammin ja poistaa tehokkaammin orgaanista kuin heikko anioniharts. Vedenlaadun takaaminen jäisi tässä tilanteessa edelleen tyyppin I styreenihartsille vahvassa anionivaihtimessa. Vaihtoehtoisesti heikko anioni voidaan valita niin, että sen orgaanisen aineen poistotehokkuus on mahdollisimman hyvä (suuren geelifaasin huokoisuuden makrohuokoinen akryyliharts esim. IRA35).

Nykyistä enemmän huomiota tulisi lisäksi kohdistaa humus-/scavengersuodattimille. Oikealla hartsitäytöllä ja oikein käytettynä näillä vaihtimilla on mahdollisuus poistaa lähes kaikki vedessä poistettavissa oleva orgaaninen aine ennen täyssuolanpoistolaitosta tasolle alle 1 mg/l . Tämä parantaisi myös kationivaihtimien toimintaa, sillä osa humuksesta (humushapot) saostuu matalassa pH:ssa ja saattaa aiheuttaa kationivaihtimen mekaanista likaantumista.

TOC-poiston muut menetelmät

Analyysituloksista nähdään, että haluttaessa parantaa orgaanisen aineen poistoa on siihen käytettävä saostuksen ja ioninvaihdon lisäksi muita menetelmiä. Sekä ioninvaihdossa että saostuksessa epäpuhtauksien poisto perustuu niiden varaukseen. Lisäveden orgaanista kuormaa nostavat ioninvaihdon jälkeen varauksettomat pienemmät ja isommat molekyylit. Niidenkin tehokas poisto edellyttää joko muiden tekniikoiden ottamista käyttöön vanhojen rinnalle tai laitoksen uudistamista paremmin orgaanisen aineen poistoon soveltuvilla menetelmillä. Näitä menetelmiä ovat esimerkiksi UV-tekniikat yhdistettynä hapetuskemikaalien käyttöön, kalvotekniikat (käänteisosmoosi sekä nanosuodatus) sekä aktiivihiilisuodatus tai muut adsorptiotekniikat.

Taulukossa 1 on tuotu esille menetelmien eroja ja toimivuutta orgaanisten aineiden sekä suolanpoistossa.

Taulukko 1. TOC-poistomenetelmät

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

Johtopäätökset ja jatkotutkimusehdotukset

Pääsääntöisesti Suomen laitoksilla lisäveden laatu on hyvää. Prosessiteollisuudessa suhteellisesti enemmän orgaanista kuormaa aiheuttaa suuri lisäveden kulutus, kun paljon lauheteita jää palautumatta syöttövedeksi. Käyttöön otettu tekniikka saostuksella ja ioninvaihdolla on edelleen kustannustehokas ja toimiva ratkaisu lisäveden valmistamiseksi. Tarvittaessa laadun parantamiseksi on olemassa teknisesti toimivia vaihtoehtoja ja kullekin laitokselle paras ratkaisu ei välttämättä ole samaa tekniikkaa.

Tavoiteltaessa TOC-tasoa 0,2 mg/l suolattomalle lisävedelle tulee laitospäätöksellä tarkastella eri vaihtoehtoja tasapuolisesti:

- onko nykyisessä prosessissa vielä sellaisia komponentteja, jotka eivät toimi suunnitellulla tavalla? Humussuodatin? pH:n säätö tai kemikaalin syöttö saostuslaitoksella?
- voidaanko vastavirtaelvytteisten ioninvaihtimien orgaanisen aineen poistoa parantaa/likaantumista vähentää?
- parantaako heikon anionihartsin vaihtaminen vahvaan anionihartsin tilannetta?
- voidaanko humussuodattimen toimintaa parantamalla parantaa koko laitoksen lisäveden laatua?
- miten muut tekniikat vaikuttavat laitoksen kapasiteettiin tai veden laatuun yleensä?
- millaisen tilan laitteet tarvitsevat?
- mitä laitteet ja hartsit, aktiivihiilet, lamput sekä kalvot maksavat? mitä laitteiden käyttö maksaa?
- löytyykö laitoksille toimittajia?
- mitä ioninvaihtotekniikkaan perustuva lauhteenpuhdistus merkitsisi orgaanisen aineen kierrolle ja esimerkiksi lauhteen laadulle?
- miten ottaa TOC huomioon uutta laitosta suunniteltaessa?
- mitä muita hyötyjä paremmasta veden laadusta on ja miten parempi veden laatu vaikuttaa laitoksen muihin kustannuksiin mm. kemikaalien käyttö, korrosio ja peittaukset?