



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Aktiivihiihlaattujen vertailu ja
aktiivihiihden toimintamekanismin
selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä**

JP Analysis

25.6.2012

Raportti 6/2012

16A0913-E0135



Rapporti 6/2012

AKTIIVIIHILILAATUJEN VERTAILU JA
AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN
SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ
- TUTKIMUSRAPORTTI



Tiivistelmä

Tämä tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja jatkoa aiemmalle tutkimukselle ”Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentämisessä”.¹ SKYREC-projektissa on tutkittu aktiivihiilen käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen poistossa vuosina 2009 – 2011. Aiheesta on valmistunut pro gradu –työ², raportti¹ jatkotutkimushankkeen tuloksista ja tieteellinen julkaisu³.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää aiemmissa tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä kuten aktiivihiilen tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiililaatujen väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiilisuodatusprosessin toiminnan seurannassa. Tutkimuksen tavoitteena on myös selvittää impregnoitun aktiivihiilen sekä otsonin ja vetyperoksidin käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Tutkimuksen kirjallisuusosassa käsitellään aktiivihiilen toimintamekanismia. Aktiivihiilen toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Tutkimuksen rahoitti Suomen Soodakattilayhdistys ry ja toteutti JP-analysis. Lisäksi yhteistyötahoina olivat Oulun yliopiston kemian laitos ja Stora Enso Oyj. Aktiivihiilet tutkimukseen saatiin Haarla Oy:ltä (Chemviron Carbon) ja Brenntag Nordic Oy:ltä (Norit). Tutkimusta tehtiin sekä Oulun yliopiston kemian laitoksella (laboratoriokokeet) että Stora Enson Nuottasaaren tehtaalla (pilot-kokeet).

Pilot-kokeiden tulosten perusteella kaikkien aktiivihiilten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta¹, jossa osoitettiin aktiivihiilisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Eri kaupallisten aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä. Pilot-kokeiden tulosten perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemättömää aktiivihiiltä happopestyn aktiivihiilen sijaan. Tehtyjen laboratoriokokeiden tulosten perusteella

impregnoidut aktiivihielet eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihieiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä. Impregnoidut aktiivihielet poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat.

Projektin yhteistyötahot:



SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

KIRJALLISUUSOSA: AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

1 Johdanto.....	6
2 Raakaveden orgaaninen aines.....	7
3 Yleistä aktiivihiihisiuodatksesta	7
4 Orgaanisen aineksen adsorptio aktiivihiiileen	8
5 Aktiivihiiilen reaktiomekanismi	9
6 Yhteenveto.....	9

KOKEELLINEN OSA: AKTIIVIIHIILILAATUJEN VERTAILU JA AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

7 Tutkimuksen tarkoitus.....	10
8 Pilot-mittakaavan kokeet.....	10
8.1 Aktiivihiiilen vertailu	10
8.2 Hapetus ja aktiivihiihisiuodatus	12
8.2.1 Otsoni.....	13
8.2.2 Vetyperoksidi	15
8.2.3 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	15
8.3 Aktiivihiiili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuina.....	16
9 Laboratoriokokeet	16
9.1 Aktiivihiiilen katalysointi	16
9.1.1 Hopeoitu aktiivihiiili.....	16
9.1.2 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidut aktiivihiiilet.....	17
10 Pilot-mittakaavan kokeiden tulokset	18
10.1 Aktiivihiiilen vertailukokeiden tulokset	18
10.1.1 TOC-tulokset	18
10.1.2 Johtokykytulokset	19
10.1.3 Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset.....	20

10.1.4 LC-OCD-tulokset	21
10.1.5 LC-OCD ja TOC-tulosten vertailu	24
10.1.6 Ominaispinta-ala määritykset.....	26
10.1.7 Virtausnopeuden vaikutus mittaustuloksiin	26
10.2 Hapetus ja aktiivihiliisuodatuskokeiden tulokset.....	27
10.2.1 Otsoni.....	27
10.2.2 Vetyperoksidi	27
10.2.1 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	28
10.3 Aktiivihili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna kokeiden tulokset.....	29
11 Laboratoriokokeiden tulokset	30
11.1 Aktiivihilen katalysointikokeiden tulokset	30
11.1.1 Aktiivihilen huuhtelu	30
11.1.2 Hopeoitu aktiivihili.....	30
11.1.3 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoitunut aktiivihilet.....	33
12 Yhteenveto	38
12.1 Tehtaan kokeet	38
12.2 Laboratoriokokeet.....	38
13 Jatkotutkimuskohteet.....	39
14 Kirjallisuusluettelo	40
15 Liitteet.....	41

KIRJALLISUUSOSA: AKTIIVIIHIILEN REAKTIOMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESSISSÄ

1 Johdanto

Viimeisten kahdenkymmenen vuoden aikana on alettu kiinnittää enemmän huomiota kattilalaitosten vesi-höyry-kierrossa esiintyviin orgaanisiin epäpuhtauksiin.³ Orgaaniset epäpuhtaudet voivat jo pieninä pitoisuuksina aiheuttaa merkittäviä ongelmia vesi-höyry-kierrossa. Orgaanisten epäpuhtauksien lähteitä ovat raakavesi (suurin osa raakaveden orgaanisesta aineesta on peräisin luonnosta) ja orgaaniset kattilavesikemikaalit sekä epäpuhtaudet, kuten öljyt tai ioninvaihtohartsien hajoamistuotteet. Orgaaninen aines hajoaa vesi-höyry-kierron korkeassa lämpötilassa ja paineessa alhaisen molekyylipainon orgaanisiksi hapoiksi, ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi. Hiilidioksidi ja orgaaniset hapot voivat aiheuttaa vesi-höyry-kierrossa korroosioriskin.

2 Raakaveden orgaaninen aines

Suurin osa raakaveden orgaanisesta aineksesta on peräisin luonnosta.⁴ Luonnon orgaanista ainesta (NOM) syntyy mikrobien hajottaessa kasvien ja eläinten jätteitä. NOM voidaan luokitella LC-OCD-menetelmän avulla kuuteen ryhmään, jotka ovat biopolymeerit (polysakkaridit ja proteiinit), humusaineet, humusaineiden hajoamistuotteet, alhaisen molekyylipainon hapot, alhaisen molekyylipainon neutraalit yhdisteet ja hydrofobinen orgaaninen hiili.⁵

NOM koostuu pääosin humusaineista, jotka jaetaan liukoisuutensa perusteella kolmeen jakeeseen.⁶ Jakeiden osuudet voivat vaihdella vuodenaikojen mukaan. Fulvohappo liukenee veteen kaikissa pH-arvoissa. Humushapon liukoisuus veteen on suurempi emäksisissä olosuhteissa kuin happamissa. Humiini ei liukene veteen missään pH-olosuhteissa. Humusaineet käsittävät laajan valikoiman vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä eikä sille voida esittää yhtenäistä rakennekaavaa. Funktionaaliset ryhmät määräävät humuksen kemialliset ominaisuudet. Humuksen tyypillisimmät funktionaaliset ryhmät ovat karboksyyli-, fenoli-, hydroksyyli-, karbonyyli-, metoksi- ja kinoniryhmät. Luonnonvesissä humus on negatiivisesti varautunut johtuen fenoli- ja karboksyylihapporyhmien ionisaatiosta.

3 Yleistä aktiivihiiლისuodatkuksesta

Orgaanisen aineksen ominaisuudet kuten molekyylipaino, vesiliukoisuus, varaus ja kyky muodostaa vetysidoksia aktiivihiiლის pinnan kanssa, vaikuttavat orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiლისeen.⁷ Orgaanisen aineksen adsorptioon vaikuttavat myös aktiivihiiლისen fysikaaliset (pinta-ala sekä huokosten koko, muoto ja määrä) ja kemialliset ominaisuudet (pinnan funktionaalisten ryhmien varaus, tyyppi ja määrä). Lisäksi liuoksen pH, ionivahvuus ja kovuus vaikuttavat orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiლისeen. Johtuen monista vaikuttavista tekijöistä, orgaanisen aineksen adsorption nopeutta ja määrää aktiivihiiლისeen on vaikea arvioida.

4 Orgaanisen aineksen adsorptio aktiivihieleen

Orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihieleen vaikuttavat fysikaaliset vaikutukset sekä kemialliset ja elektrostaattiset vuorovaikutukset.⁷ Fysikaaliset vaikutukset vaikuttaisivat olevan tärkein orgaanisen aineksen adsorboitumiseen vaikuttava tekijä ja elektrostaattiset vuorovaikutukset toiseksi tärkein tekijä.

Fysikaaliset vaikutukset johtuvat pääasiassa orgaanisen aineksen molekyylipainojakauman ja aktiivihielen huokoskokojakauman suhteesta.⁷ Orgaanisen aineksen adsorptio tapahtuu pääasiassa aktiivihielen leveydeltään 1-2 nm ja 2-50 nm huokosissa. Adsorptiota ei juuri tapahdu aktiivihielen leveydeltään alle 1 nm huokosiin. Orgaanisesta aineksesta suuren molekyylipainon jae (molekyylipaino yli 10 000 g/mol) ei adsorboidu helposti. Aktiivihielisuodatus edeltävä koagulaatio poistaa kuitenkin yleensä hyvin tämän jakeen. Aktiivihielisuodatus poistaa hyvin orgaanisen aineksen keskitason molekyylipainon jakeen (molekyylipaino n. 500-4000 g/mol). Alhaisen molekyylipainon jakeen yhdisteet voivat olla melko hydrofiilisiä ja siten huomattavasti adsorboituvia, vaikka ne kokonsa puolesta voisivat olla aktiivihielisuodatuksella hyvin poistettavia.

Adsorbaatin, adsorbentin pinnan ja vesimatriisin ominaisuudet vaikuttavat kemiallisiin vuorovaikutuksiin.⁷ Aktiivihielen huokosten kokonaispintavaraus voi olla positiivinen, negatiivinen tai neutraali riippuen liuoksen pH:sta sekä aktiivihielen raaka-aineesta ja aktivointiprosessista.

Adsorbentin pinnan ja adsorbaatin väliset elektrostaattiset vuorovaikutukset voivat olla joko adsorptiota suosivia, mikäli adsorbentin pinta on positiivisesti varautunut tai adsorptiota vastustavia, mikäli aktiivihielen pinta on negatiivisesti varautunut.^{8,9} Aktiivihielen pinnan varausta voidaan muuttaa pH:ta muuttamalla. Adsorboituneiden NOM-molekyylien välillä esiintyvä lateraalinen elektrostaattinen repulsio vastustaa adsorptiota. Lisäksi aktiivihieleen adsorboituneen orgaanisen aineksen ja vedessä olevan orgaanisen aineksen välillä esiintyy adsorptiota vastustavaa repulsiota. Negatiivisesti varautuneen orgaanisen aineen adsorboituessa aktiivihielen pinnalle, pintaan kertyy varausta, jolloin kaksi jälkimmäistä vuorovaikutusta tulevat hallitseviksi elektrostaattisiksi vuorovaikutuksiksi.

5 Aktiivihiiilen reaktiomekanismi

Khraisheh *et al.*¹⁰ ovat tutkineet kineettisten mallien soveltamista kuvaamaan humuksen poistoa vedestä aktiivihiiiliadsorbentin avulla. Humuksen adsorption kinetiikka voidaan jakaa neljään vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on advektio, jossa veden virtauksen avulla humusaine siirtyy lähelle adsorbentin pintaa ja humusaineen konsentraatio pinnalla kasvaa suureksi. Toinen vaihe on ulkoinen diffuusio, jossa humusmolekyyli siirtyy diffuusiokalvon läpi. Kolmas vaihe on sisäinen diffuusio, joka sisältää huokosdiffuusion ja pintadiffuusion lopulliseen adsorptiopaikkaan. Neljännessä vaiheessa tapahtuu joko kemiallinen adsorptio eli kemisorptio tai fysikaalinen adsorptio eli fysisorptio. Neljäs vaihe on tyypillisesti nopein eikä se siis ole adsorption nopeuden määräävä vaihe. Khraisheh *et al.* ovat tutkineet humuksen adsorptiota aktiivihiiileen panoskokeiden avulla. Panoskokeissa liuosta sekoitetaan jatkuvasti, joten myöskään ensimmäinen vaihe ei määrää adsorption nopeutta. Khraisheh *et al.* ovatkin päättelleet adsorption nopeuden määräävän vaiheen olevan joko sisäinen tai ulkoinen diffuusio. Tutkimuksessaan Khraisheh *et al.* tulivat siihen johtopäätökseen, että sisäinen diffuusio on päämekanismi humuksen adsorptiossa aktiivihiiileen. Tosin aktiivihiiili sisältää paljon mikrohuokosia, jotka voivat tukkiutua suurista molekyyleistä, mikä vähentää tämän kineettisen mallin soveltamista.

6 Yhteenveto

Orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiileen vaikuttavat sekä orgaanisen aineksen ominaisuudet, aktiivihiiilen ominaisuudet että liuoksen ominaisuudet. Tämän kirjallisuusselvityksen tekohetkellä ei löytynyt yhtään tutkimusta aktiivihiiilen toimintamekanismin selvittämisestä ionivaihdetuissa vesissä. Tällä hetkellä aktiivihiiilen tarkkaa toimintamekanismia ionivaihdetuissa vesissä ei tunneta.

KOKEELLINEN OSA: AKTIIVIIHIILILAATUJEN VERTAILU JA AKTIIVIIHIILEN REAKTIOMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

7 Tutkimuksen tarkoitus

Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla eri aktiiviihiililaatuja orgaanisen aineksen poistossa soodakattilalaitoksen lisävedestä. Vertailua varten saatiin kolme happopestyä aktiiviihiiltä ja yksi happopesemätön aktiiviihiili (pilot-kokeet). Pilotkokeina testattiin myös hapettimen (otsoni, vetyperoksidi sekä otsoni ja vetyperoksidi yhdessä) vaikutusta aktiiviihiilisuodatuksen orgaanisen aineksen poistotehoon. Tutkimuksessa tutkittiin myös kaupallista hopealla impregnoitua aktiiviihiiltä sekä itsevalmistettuja raudalla impregnoituja aktiiviihiiliä (laboratoriokokeet).

8 Pilot-mittakaavan kokeet

8.1 Aktiiviihiilien vertailu

Aktiiviihiililaatujen välinen vertailu toteutettiin kuvan 1 mukaisella pilot-laitteistolla Stora Enson Nuottasaaren tehtaalla. Vertailukokeessa eri aktiiviihiililaaduilla $\frac{3}{4}$ täytettyihin ja tilavuudeltaan n. 5 litran pilot-suodattimiin johdettiin ylhäältä alaspäin täyssuolapoistettua vettä (TSP-vesi). Pilotointi toteutettiin kolmella eri happopestyllä aktiiviihiililaadulla (AQUACARB 607C, CPG-LF, GAC 1240 PLUS) ja yhdellä ei-happopestyllä aktiiviihiililaadulla (GCN 1240). Aktiiviihiilten tekniset tiedot on esitetty taulukossa 1. Yhtä aktiiviihiililaaduista (CPG-LF) laitettiin kahteen eri suodattimeen, jolloin saatiin rinnakkaisnäytteet. Aktiiviihiilisuodatinten jälkeen asennettiin tilavuudeltaan n. 5 litran sekavaihdin, josta täytettiin $\frac{1}{4}$ Purolite MB400-sekaioninvaihtomassalla. Samaa sekavaihdinta käytettiin vuorollaan eri aktiiviihiilisuodatinten jälkeen. Aktiiviihiilet laitettiin huuhteluun 2.3.2012 ja mittaukset aloitettiin 5.3.2012.

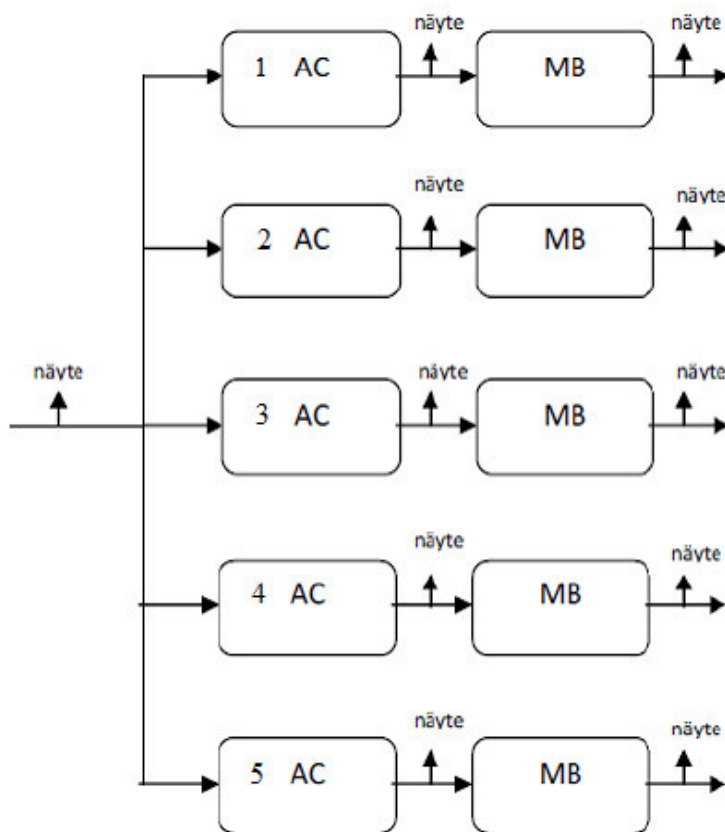


Kuva 1. Aktiivihiilien vertailukokeiden tutkimuslaitteisto. Käytetyt aktiivihiilet olivat 1. GAC 1240 PLUS, 2. CPG-LF 1, 3. AQUACARB 607C, 4. GCN 1240, 5. CPG-LF 2.

Taulukko 1. Aktiivihiilien vertailukokeissa käytettyjen aktiivihiilten tekniset tiedot.

	Norit GAC 1240 PLUS	CPG-LF 12X40	AQUACARB 607C 14X40	Norit GCN 1240
Valmistusmateriaali	Kivihiili	Kivihiili	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori
Partikkelikoko	0,425–2 mm	1,2–1,4 mm	0,425–1,40 mm	0,425–1,7 mm
Jodiluku	> 950 mg/g	> 950 mg/g	1100 mg/g	> 1000 mg/g
Tuhkapitoisuus	(ei ilmoitettu)	< 0,5 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)

Kokeita tehtiin kahdella eri virtausnopeudella, jotka olivat n. 9 l/h 2.3.2012-20.3.2012 ja n. 25 l/h 21.3.2012-30.4.2012. Aktiivihiilisuodatetuista ja sekavaihtimen jälkeisistä vesistä mitattiin silikaattipitoisuutta sekä kalsium, magnesium ja natrium pitoisuuksia ja jatkuvatoimisesti johtokykyä. Aktiivihiilistä otettiin näytteitä ominaispinta-alamäärityksiin. Kokeista otettiin myös kuvan 2 mukaisesti näytteitä TOC ja LC-OCD analyysyjä varten.



Kuva 2. Näytteenottopisteet aktiivihiilien vertailukokeissa. Kuvassa AC = aktiivihiili ja MB = sekavaihdin.

8.2 Hapetus ja aktiivihiilisuodatus

Tutkimuksessa testattiin myös hapettimen käyttöä ennen aktiivihiilisuodatusta orgaanisten yhdisteiden poistossa täyssuolapoistetusta vedestä. Hapettimina käytettiin vetyperoksidia ja otsonia.

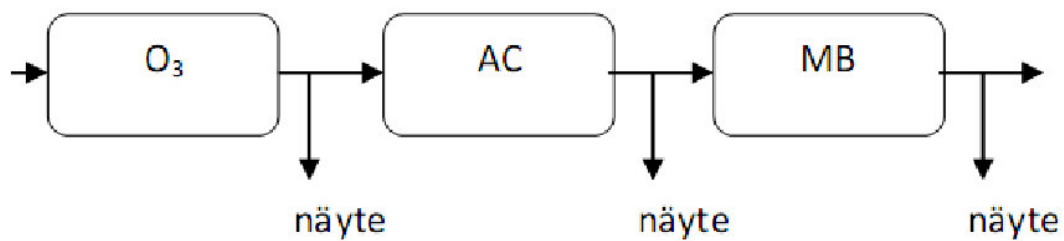
8.2.1 Otsoni

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

Otsonointi- ja vetyperoksidikokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Otsoni tuotettiin pilot-kokoisella otsonaattorilla (Hermann LO-50-1) hapestaa. Tuotetun otsonin määrää on mahdollista säätää hapen virtaamaa ja jännitettä muuttamalla. Tässä tutkimuksessa hapen virtaama oli 40 l/h ja jännite 220 V, jolloin tuotetun otsonin määrä oli n. 54,73 mg O₃/min. Tuotettu otsoni johdettiin otsonointikolonnein (tilavuus n. 45 l), jossa se reagoi täyssuolapoistetun veden kanssa noin 40 minuuttia. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). Kokeissa otettiin näytteitä tunnin otsonoinnin jälkeen kuvan 4 mukaisesti TOC-määrityksiä varten.



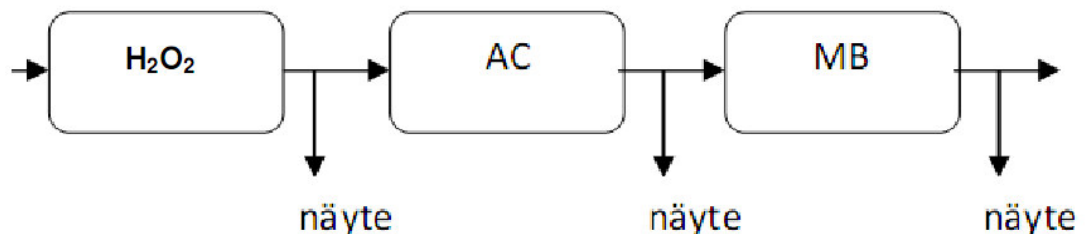
Kuva 3. Pilot-mittakaavan hapetus ja aktiivihiilisuodatuskokeiden laitteisto. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.



Kuva 4. Näytteenottopisteet otsonointikokeissa. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.

8.2.2 Vetyperoksidi

Vetyperoksidikokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Vetyperoksidin annostelu toteutettiin pumpun avulla. Vetyperoksidin annostus oli 1 ppm. Vetyperoksidi annosteltiin 45 l:n kolonniin, jossa sen annettiin vaikuttaa n. 40 minuutin ajan. Tämän jälkeen vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). TOC-analyysyä varten näytteet otettiin ennen vetyperoksidiannostelua ja tunti vetyperoksidin annostelun jälkeen. Näytteidenottokohdat kokeessa on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Vetyperoksidikokeiden näytteenottokohdat. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.

8.2.3 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus

Lisäksi testattiin vetyperoksidin ja otsonin yhteisvaikutusta humuksen pilkkoutumiseen. Yhteisvaikutuskokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Otsoni tuotettiin pilot-kokoisella otsonaattorilla (Hermann LO-50-1) hapesta. Tuotettu otsoni johdettiin otsonointikolonnein (tilavuus n. 45 l), johon annosteltiin myös vetyperoksidi. Vetyperoksidin annostus oli 1 ppm. Otsoni ja vetyperoksidi reagoivat täyssuolapoistetun veden kanssa noin 40 minuuttia. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). Yhteisvaikutuskokeissa otettiin näytteitä TOC-määrittäystä varten vastaavasti kuin otsonointi- ja vetyperoksidikokeissa.

8.3 Aktiivihiihi ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna

Aiemmassa tutkimuksessa havaitun perusteella arveltiin aktiivihiihen ja sekaioninvaihtomassan sekoitettuna samaan suodattimeen toimivan jopa paremmin kuin erillisissä suodattimissa. Tehtiin koe, jossa aktiivihiihiltä sekoitettiin sekaioninvaihtomassan (Purolite MB400) kanssa tilavuudeltaan n. 5 litran suodattimeen. Kokeesta otettiin ennen ja jälkeen suodattimen näytteet TOC-mittausta varten.

9 Laboratoriokokeet

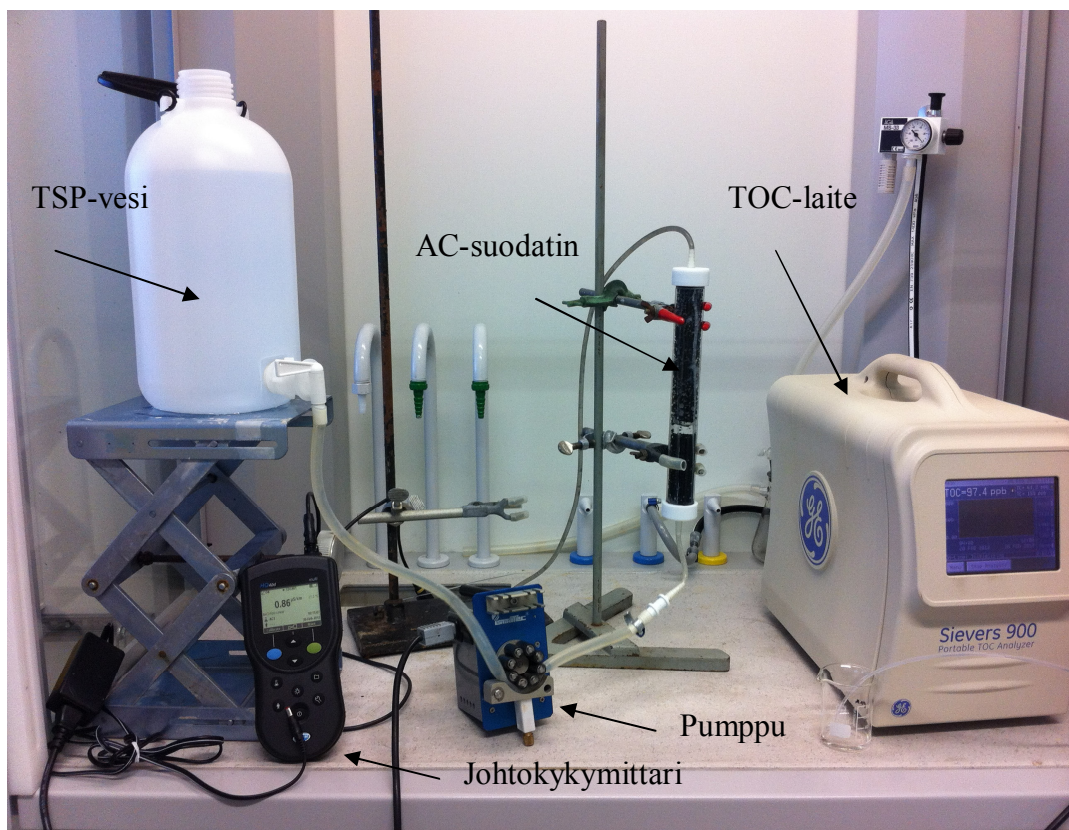
9.1 Aktiivihiihen katalysointi

Aktiivihiihen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisäaineistuksella eli impregnoinnilla. Aktiivihiihen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiilen massaan nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suojoja. Tutkimuksessa selvitettiin myös onko orgaanisen aineen poistoa soodakattilalaitoksen lisävedestä mahdollista tehostaa impregnoitua aktiivihiihiltä käyttämällä. Tutkimuksessa testattiin kaupallista hopealla impregnoitua aktiivihiihiltä sekä märkäimpregnoinnilla valmistettuja rauta(III)- ja rauta(VI)aktiivihiihiä.

9.1.1 Hopeoitu aktiivihiihi

Aktiivihiihen katalysointikokeissa verrattiin kookospohjaista aktiivihiihiltä (AQUACARB 607C 14x40) kaupalliseen hopealla impregnoituun kookospohjaiseen aktiivihiihen (AQUACARB AGC 12x30), jonka hopeapitoisuus oli 0,1 m-%. Aktiivihiihet huuhdeltiin ennen käyttöä. Kokeissa käytettiin kuvan 6 mukaista laitteistoa. Kolonnikokeet suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml aktiivihiihiltä ja säätämällä pumpun avulla veden virtaukseksi n. 4 l/h (virtaussuunta alhaalta ylöspäin).

Tutkittavana vetenä käytettiin tehtaan täyssuolapoistettua vettä (TSP), jonka TOC~320 ppb sekä deionisoitua vettä, jonka TOC-pitoisuus oli päivästä riippuen välillä ~170-250 ppb. Vedestä mitattiin kokeiden ajan jatkuvatoimisesti TOC-pitoisuutta ja johtokykyä.



Kuva 6. Laboratoriokokeiden aktiivihiiisuodatuslaitteisto. Kuvassa AC = aktiivihiihi.

9.1.2 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoitut aktiivihiiilet

Kookospohjaista aktiivihiiiltä (AQUACARB 607C 14x40) impregnoitiin rautakloridi (Fe^{3+}) ja kaliumferraatti-prekursorisuolalla (Fe^{6+}). Aktiivihiiilet huuhdeltiin ennen käyttöä deionisoidulla vedellä. Kokeissa käytettiin kuvan 6 mukaista laitteistoa.

Aktiivihiiilen impregnointi aloitettiin laskemalla prekursorisuolan tarve, kun haluttiin 1 m-% rautapitoisuus aktiivihiiilelle. Prekursorisuoloista rauta(III)kloridi liuotettiin milli-Q-veteen, kun taas kaliumferraatti NaOH-liuokseen. Liuos kaadettiin tukiaineena toimivan aktiivihiiilen sekaan ja annettiin seoksen impregnoitua yön yli, jotta rauta

kiinnittyisi tukiaineen pintaan. Impregnoinnin jälkeen katalyytti kuivattiin 105 °C lämpötilassa yön yli. Kuivauksen jälkeen katalyyttiä pestiin yön yli kolonnissa deionisoidulla vedellä ja katalyytti kuivattiin uudelleen 105 °C lämpötilassa yön yli. Aktiivihiihen huuhtelu suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml aktiivihiihtä ja säätämällä deionisoidun veden virtaus sopivaksi. Huuhtelun ajan mitattiin jatkuvatoimisesti johtokykyä. Aktiivihiihiä pestiin noin 24 h.

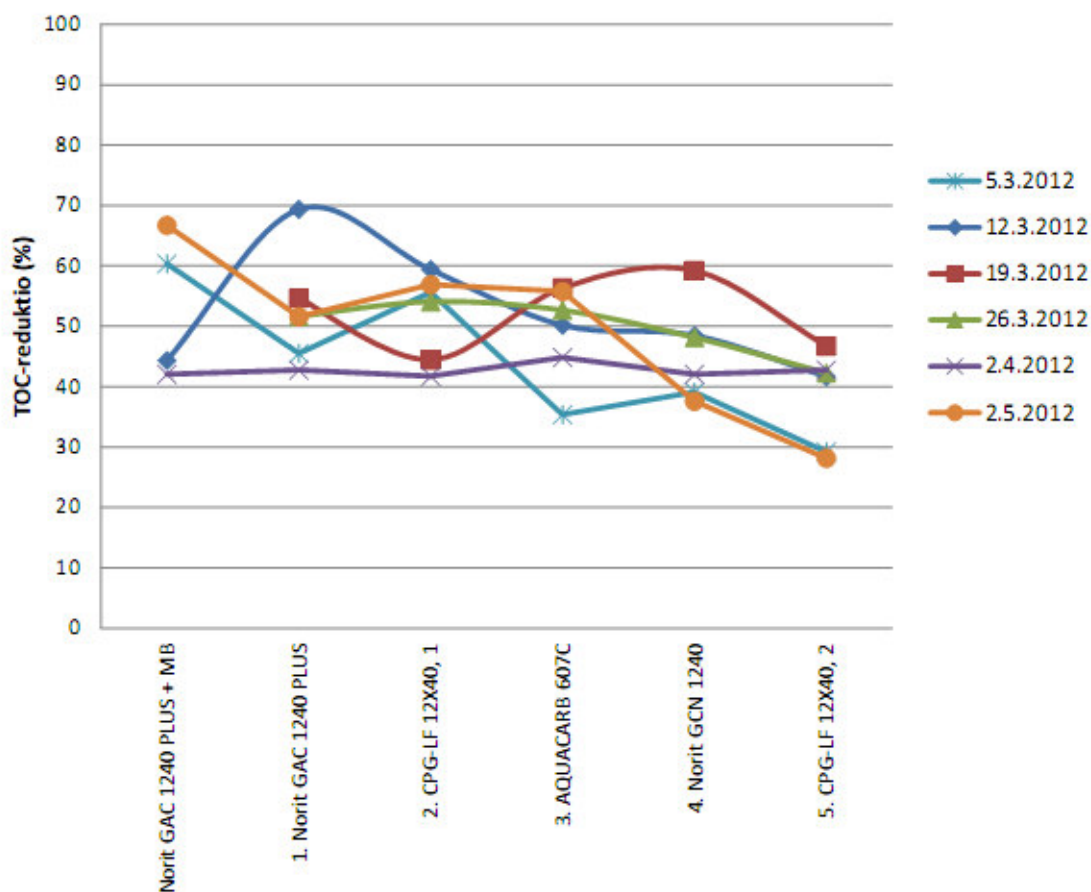
Kolonnikokeet suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml impregnoitua aktiivihiihtä ja säätämällä pumpun avulla veden virtaukseksi alhaalta ylöspäin n. 4 l/h. Tutkittavana vetenä käytettiin tehtaan täyssuolapoistettua vettä (TSP), jonka TOC~320 ppb. Vedestä mitattiin kokeiden ajan jatkuvatoimisesti TOC-pitoisuutta ja johtokykyä.

10 Pilot-mittakaavan kokeiden tulokset

10.1 Aktiivihiihen vertailukokeiden tulokset

10.1.1 TOC-tulokset

TOC-mittauksia varten näytteet kerättiin happopestyihin (1 h HNO₃ ja huuhtelu runsaalla milli-Q-vedellä) TOC-analysaattorin näytepulloihin. Mittaukset tehtiin Oulun yliopiston Sievers 900 Portable TOC-laitteella. Kuvassa 7 on esitetty TOC-reduktion muutos aikavälillä eri aktiivihiihillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle. Aluksi rinnakkaisten CPG-LF aktiivihiihen TOC-reduktiot poikkesivat toisistaan, joten aktiivihiihiä sekoitettiin patjan yläosasta mahdollisen kanavoitumisen estämiseksi. 2.4.2012 TOC-tuloksista havaitaan, että kaikkien aktiivihiihen TOC-reduktiot ovat asettuneet väliaikaisesti samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiihisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.¹ 2.5.2012 mitatuissa tuloksissa näkyy vaihtelua eri aktiivihiihten välillä. Vaihtelu voi johtua raakaveden humuspitoisuuden noususta huhtikuun lopussa tulvan vuoksi.

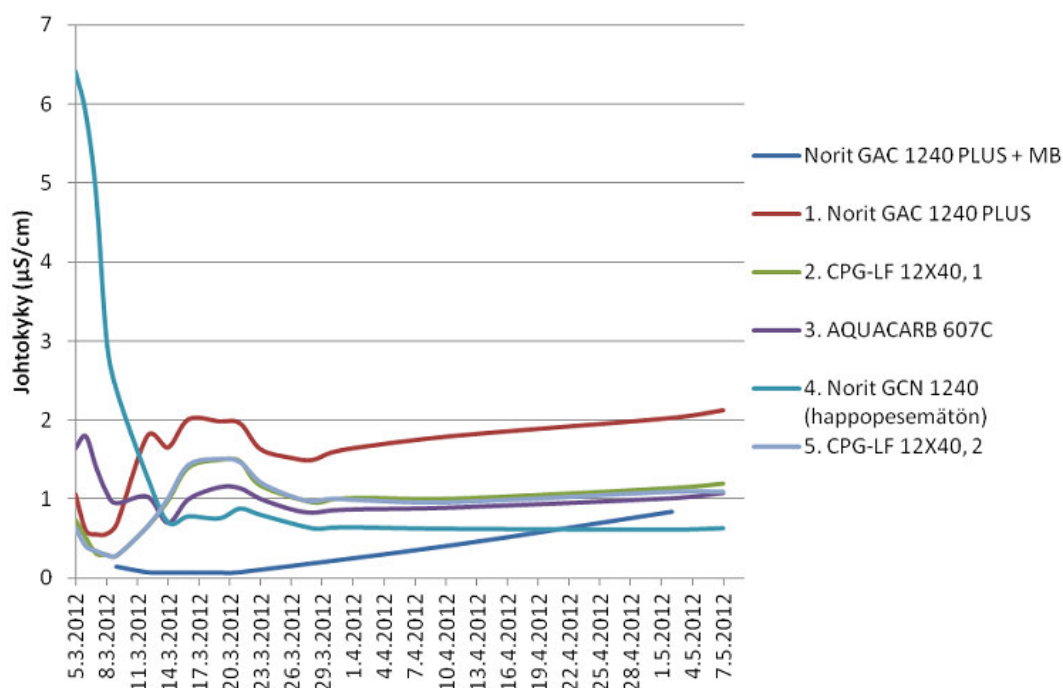


Kuva 7. TOC-reduktion muutos aikavälillä (5.3.2012-2.5.2012) eri aktiivihiihillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.1.2 Johtokykytulokset

Johtokykymittaukset aloitettiin 5.3.2012. Johtokykymittaukset toteutettiin online-johtokykymittarilla, josta tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään. Täyssuolapoistetun (TSP) veden johtokyky oli noin 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kuvassa 8 on esitetynä johtokyvyn muutos aikavälillä eri aktiivihiihillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle. Tuloksista havaitaan TSP-veden johtokyvyn nousu aktiivihiiლისuodatuksella kaikilla aktiivihiihiladuilla. Happopesemättömän GCN 1240-aktiivihiiilen johtokyky asettuu jo lyhyen (noin viikon) huuhteluajan jälkeen samalle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiiilen johtokyky. Happopesemätön aktiivihiiili on puolet halvempaa kuin happopestyt aktiivihiiilet. Rinnakkaisten aktiivihiiilen (aktiivihiiilet 2 ja 5) johtokyvyt

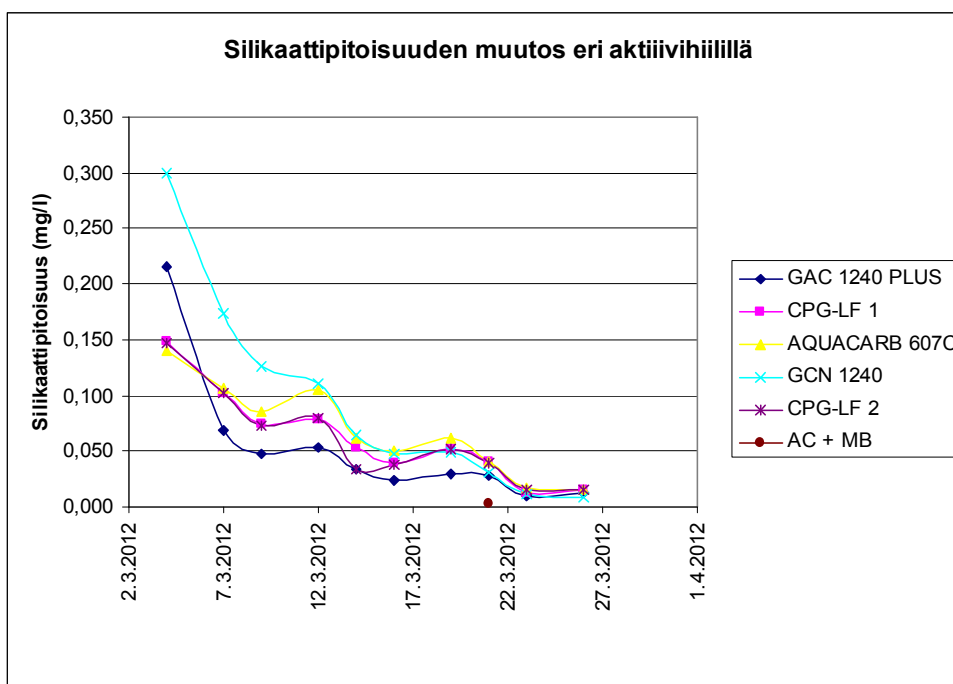
vastaavat toisiaan. Lisäksi 11.4.2012 havaitaan sekavaihtimen jälkeinen johtokyvyn nousu, joka johtuu todennäköisesti ioninvaihtohartsin kapasiteetin täyttymisestä.



Kuva 8. Johtokyvyt aktiivihiilisuodatuksen jälkeen.

10.1.3 Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset

Silikaatti- ja metallipitoisuudet määritettiin Oulun Stora Enson laboratoriossa. Lisäksi vertailun vuoksi yhden näyte-erän silikaattipitoisuudet määritettiin myös Oulun yliopiston hivenainelaboratoriossa. Tulokset vastasivat toisiaan. Stora Enson laboratoriossa määritetyt metallipitoisuudet (Ca, Mg ja Na) on esitetty liitteessä 1. Aluksi aktiivihiilistä on irronnut metalleja, mutta jo parin viikon jälkeen metallipitoisuudet ovat laskeneet alhaiselle tasolle. Happopesemättömästä aktiivihiilestä (GCN 1240) irtosi alussa eniten metalleja, mutta kolmen viikon jälkeen metallipitoisuudet ovat asettuneet samalle alhaiselle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiilten. Silikaattitulokset on esitetty kuvassa 9. Tuloksista havaitaan silikaattipitoisuuden lasku 23.3.2012 asti ja eri aktiivihiilten (myös happopesemättömän) silikaattipitoisuuden asettuminen samalle tasolle 26.3.2012.



Kuva 9. Silikaattipitoisuudet aktiivihiiლისუოდატუჰენ ჯალჰენ. (AC = აქტივიჰიილი, MB = სეკავაიჰდინ).

10.1.4 LC-OCD-tulokset

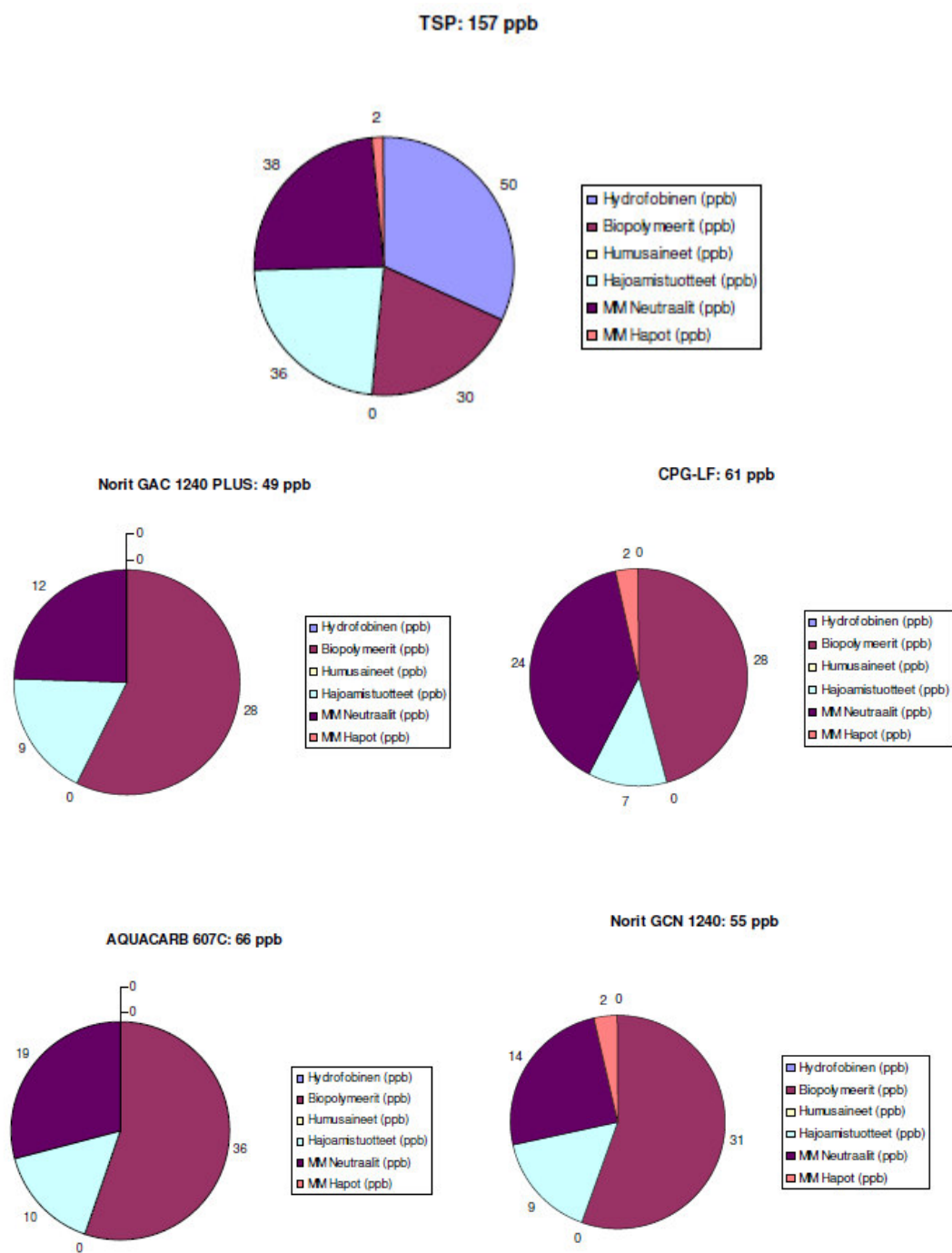
LC-OCD (liquid chromatography – organic carbon detection) tekniikalla voidaan karakterisoida vesinäytteiden sisältämät orgaaniset jakeet. Orgaaninen aines erotetaan ensin nestekromatografian avulla, jonka jälkeen detektoidaan orgaanista hiiltä, UV absorbanssia ja orgaanista typpeä.¹¹ LC-OCD analyysit teetettiin tilauspalveluna saksalaisessa DOC-Labor Dr. Huber –laboratoriossa. Näytteet LC-OCD määrittelyä varten otettiin 2.4.2012. DOC-Labor Dr. Huber –laboratorion lähettämät LC-OCD-analyysien tulokset on esitetty liitteessä 2.

Taulukossa 2 on esitetty aktiivihiiლის vertailukokeiden vesinäytteiden eri orgaanisten jakeiden pitoisuudet. Kuvissa 10 ja 11 on puolestaan esitetty näytteiden sisältämä liuenneen orgaanisen hiilen määrä (DOC) ja eri orgaanisten aineiden jakeiden pitoisuus (ppb). Aktiivihiiლის poistavat hydrofobisen jakeen sekä osan neutraalista jakeesta ja

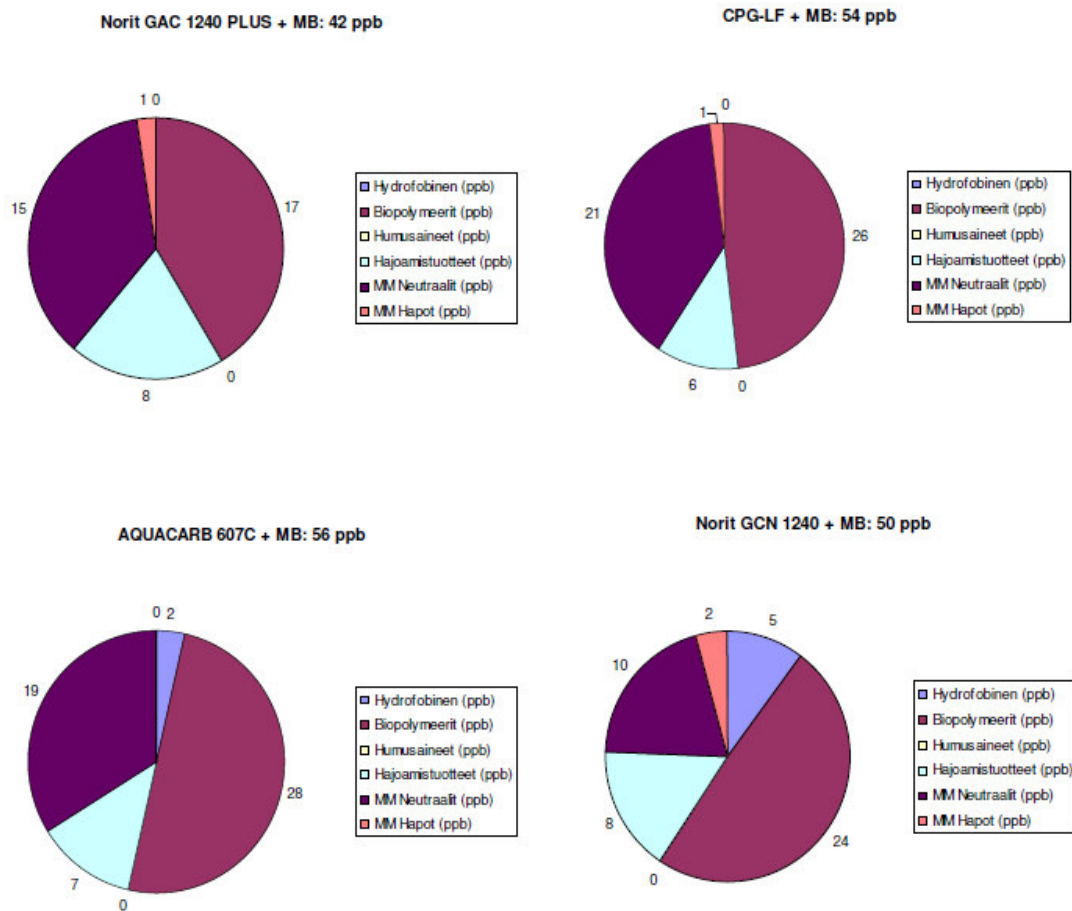
hajoamistuotteista. Eri aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja. Sekavaihdin poistaa jäljelle jääneistä orgaanisista jakeista hieman biopolymeerejä.

Taulukko 2. Aktiivihiilien vertailukokeiden näytteiden LC-OCD-analyysien tulokset. (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu vesi)

Näyte	Hydrofo- binen (ppb)	Biopoly- meerit (ppb)	Humus- aineet (ppb)	Hajoamis- tuotteet (ppb)	MM Neutraalit (ppb)	MM Hapot (ppb)
TSP	50	30	0	36	38	2
Norit GAC 1240 PLUS	0	28	0	9	12	0
CPG-LF	0	28	0	7	24	2
AQUACARB 607C	0	36	0	10	19	0
Norit GCN 1240	0	31	0	9	14	2
Norit GAC 1240 PLUS + MB	0	17	0	8	15	1
CPG-LF + MB	0	26	0	6	21	1
AQUACARB 607C + MB	2	28	0	7	19	0
Norit GCN 1240 + MB	5	24	0	8	10	2



Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP) veden ja aktiivihiilisuodattimien jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).



Kuva 11. Aktiivihiiisuodatetun ja sekavaihtimen jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).

10.1.5 LC-OCD ja TOC-tulosten vertailu

Taulukkoon 3 on koottu LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna Oulun yliopiston TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). Fe(III) ja Fe(VI) impregnoitujen aktiivihiilien laboratoriokokeissa TOC-mittaus on tehty online-mittauksena. Näissä kokeissa TOC(%) vaikuttaa olevan samaa suuruusluokkaa kuin DOC(%). Tehtaan kokeissa TOC(%) ja DOC(%) eroavat merkittävästi toisistaan.

Taulukko 3. LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna yliopiston TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). Näytteet on otettu 2.4.2012.

Näyte	TOC	TOC(%)	DOC	DOC(%)
TSP	290	0	157	0
Norit GAC 1240 PLUS	166	43	49	69
CPG-LF 1	169	42	61	61
AQUACARB 607C	160	45	66	58
GCN 1240	168	42	55	65
Norit GAC 1240 PLUS + MB	168	42	42	73
CPG-LF 1 + MB	154	47	54	66
AQUACARB 607C + MB	201	31	56	64
GCN 1240 + MB	176	39	50	68
AQUACARB 607 C + Fe(III)	151	48	69	56
AQUACARB 607 C + Fe(VI)	167	42	88	44

Taulukossa 4 on puolestaan vertailtu JP-analyysin uudella TOC-laitteella (Tekmar Phoenix 8000) 7.6.2012 otetuista näytteistä mitattuja TOC-tuloksia (TOC ja TOC-%) samoista hiilistä aiemmin mitattuihin LC-OCD-tuloksiin (DOC ja DOC-%). Uudella TOC-laitteella mitatut tulokset tehtaan hiilistä ovat suuruusluokaltaan lähempänä LC-OCD tuloksia kuin yliopiston TOC-laitteella mitatut tulokset. Uutta TOC-laitetta ei ole kuitenkaan vielä validoitu ja tuloksissa esiintyy vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä (punaisella merkityt tulokset).

Taulukko 4. Aiemmin mitatut LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna Tekmar Phoenix 8000 TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). LC-OCD näytteet on otettu 2.4.2012 ja TOC-laitteella mitatut 7.6.2012.

Näyte	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC-%	TOC-%	DOC-%	DOC
1. Norit GAC 1240 PLUS	77	263	71	9	69	49
2. CPG-LF12X40 1	77	94	71	67	61	61
3. AQUACARB 607C	110	106	58	63	58	66
4. NORIT GCN 1240	99	104	63	64	65	55
5. CPG-LF 12X40 2	68	71	74	75		
CPG-LF 12X40 2 + MB	78	106	70	63		
TSP	264	289				157

10.1.6 Ominaispinta-ala määritykset

Aktiivihiilien ominaispinta-alat määritettiin BET-menetelmällä Kokkolan yliopistokeskuksessa. Menetelmä perustuu typpikaasun adsorptioon. Ominaispinta-alat määritettiin sekä käyttämättömistä hiilistä että viikon välein käytössä olleista hiilistä. Näytteet kuivattiin ennen määrittämiä yön yli lämpötilassa 105 °C. Käyttämättömien hiilten ominaispinta-alat on esitetty taulukossa 5. Eri aktiivihiihen ominaispinta-aloissa ei ollut juurikaan eroja. Muut BET-analyysien tulokset on esitetty liitteessä 3. Kaikissa tutkituissa aktiivihiihissä mikro-, makro- ja mesohuokosten tilavuudet olivat suunnilleen samat. Kaikki tutkitut aktiivihiihet olivat hyvin mikrohuukoisia.

Taulukko 5. Käyttämättömien aktiivihiihen ominaispinta-alat (BET-menetelmällä määritettynä).

näyte (käyttämätön)	ominaispinta-ala (m ² /g)
GAC 1240 PLUS	929
CPG-LF 1	967
AQUACARB 607C	1149
GAC 1240	943
CPG-LF 2	985

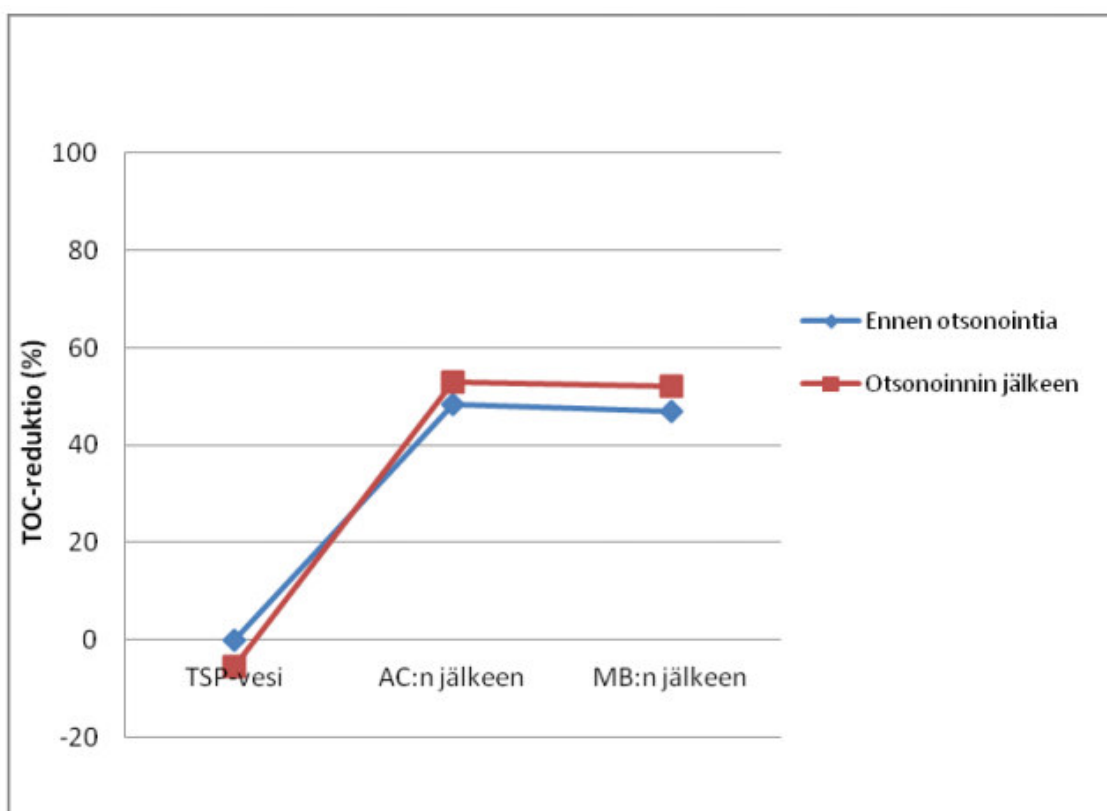
10.1.7 Virtausnopeuden vaikutus mittaustuloksiin

Veden viipymäaika aktiivihiihisiuodattimissa 2.3.2012-20.3.2012 oli 33 min virtausnopeuden ollessa 9 l/h. Virtaus muutettiin 21.3.2012-8.5.2012 n. 30 l/h, jolloin veden viipymäaika aktiivihiihisiuodattimissa oli n. 10 minuuttia. Virtausnopeuden muutoksella ei ollut juurikaan vaikutusta TOC- eikä johtokykytuloksiin.

10.2 Hapetus ja aktiivihiilisuodatuskokeiden tulokset

10.2.1 Otsoni

Kuvassa 12 on esitetty 8.5.2012 tehdyn otsonointikokeen TOC-tulokset. Tuloksista nähdään, ettei otsonilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiilisuodatukseen.

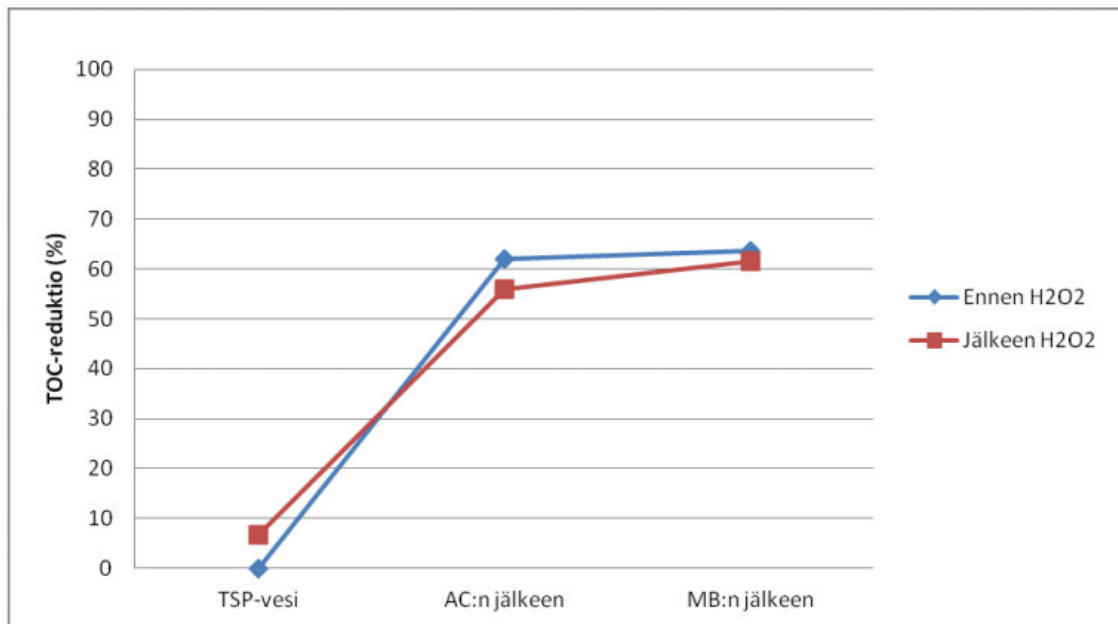


Kuva 12. TOC-tulokset 8.5.2012 otsonoidulle ja aktiivihiilisuodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.2.2 Vetyperoksidi

Kuvassa 13 on esitetty 9.5.2012 tehdyn vetyperoksidikokeen TOC-tulokset. Tuloksista voidaan havaita, ettei vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa saatu

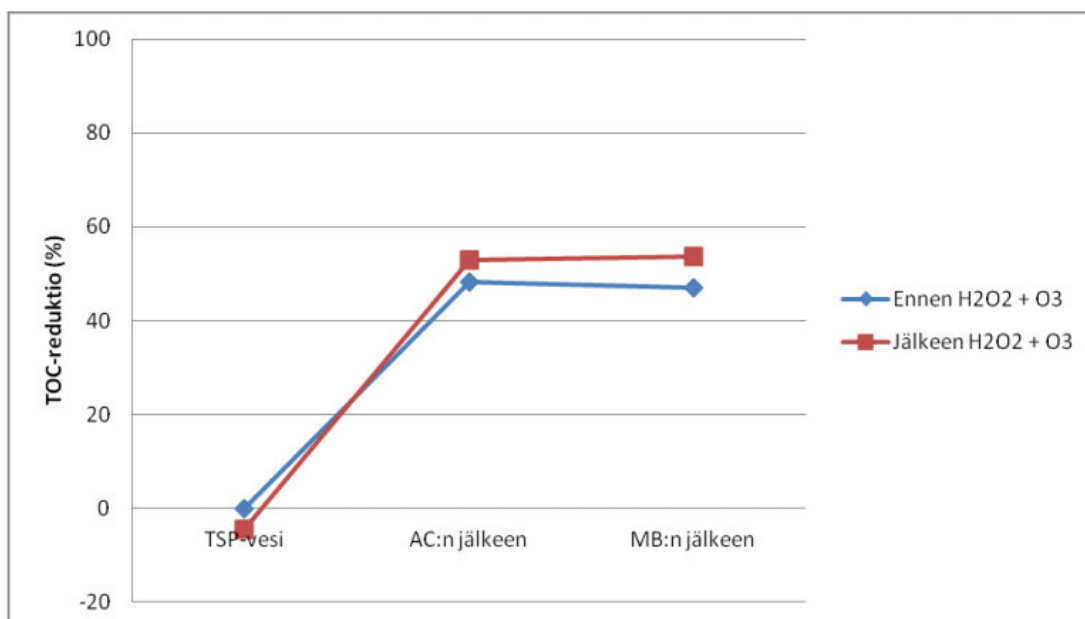
tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiihluodatukseseen..



Kuva 13. TOC-tulokset 9.5.2012 vetyperoksidilla käsitellylle ja aktiivihiihluodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.2.1 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus

Kuvassa 14 on esitetty 8.5.2012 tehdyn otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutuskokeen TOC-tulokset. Tulosten perusteella voidaan todeta, ettei otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiihluodatuksen kanssa saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiihluodatukseseen.



Kuva 14. TOC-tulokset 8.5.2012 vetyperoksidilla ja otsonilla käsitellylle ja aktiivihiilisuodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.3 Aktiivihiili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna kokeiden tulokset

Taulukossa 6 on esitetty uudella JP-analysiksen TOC-laitteella (Tekmar Phoenix 8000) mitatut tulokset kokeesta, jossa sekoitettiin aktiivihiiltä ja sekaioninvaihtomassaa samaan suodattimeen. Tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, ettei aktiivihiilen ja sekaioninvaihtomassan yhdistäminen samaan suodattimeen lisää TOC-reduktiota. Uudella TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin on kuitenkin suhtauduttava varauksella, sillä laitetta ei ole vielä validoitu. Kokeessa ei mitattu johtokykyä.

Taulukko 6. TOC-tulokset kokeesta, jossa sekaioninvaihtomassaa (MB) ja aktiivihiiltä (AC) sekoitettiin samaan suodattimeen. Näytteet on otettu 7.6.2012 ja mitattu Tekmar Phoenix 8000 TOC-laitteella.

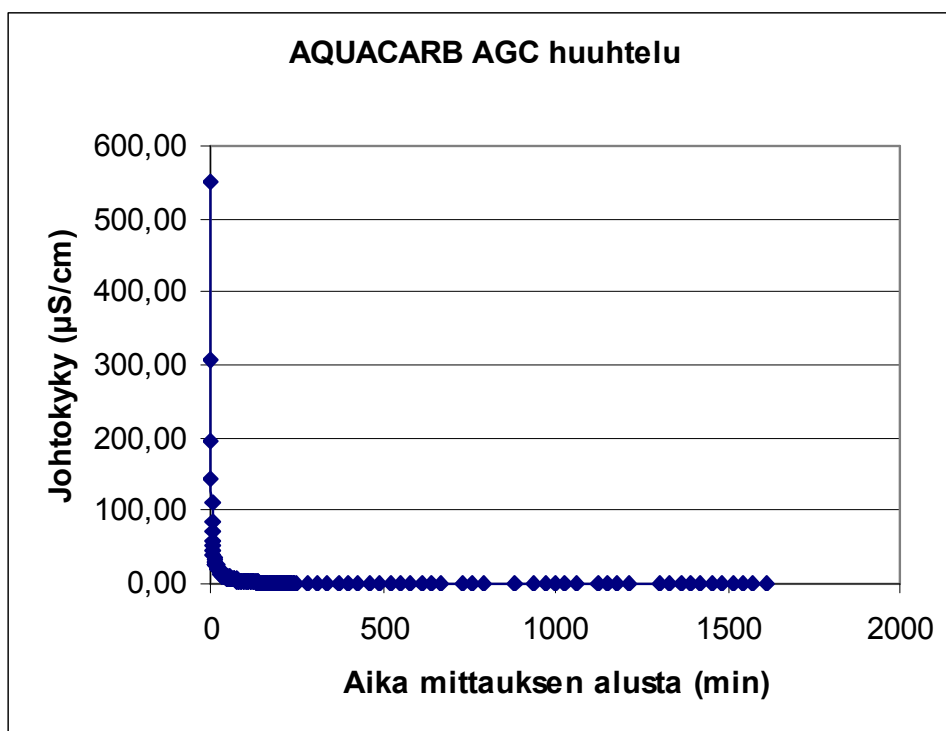
Näyte	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC-%	TOC-%
5. CPG-LF 12X40 2	68	71	74	75
CPG-LF 12X40 2 + MB	78	106	70	63
MB + AC samassa suodattimessa	69	70	74	76
TSP	264	289		

11 Laboratoriokokeiden tulokset

11.1 Aktiivihiihen katalysointikokeiden tulokset

11.1.1 Aktiivihiihen huuhtelu

Ennen käyttöönottoa aktiivihiihet huuhdeltiin noin 24 tunnin ajan deionisoidulla vedelle. Kuvassa 15 on esitetty aktiivihiihliuodattetun veden johtokyky huuhtelun ajalta.

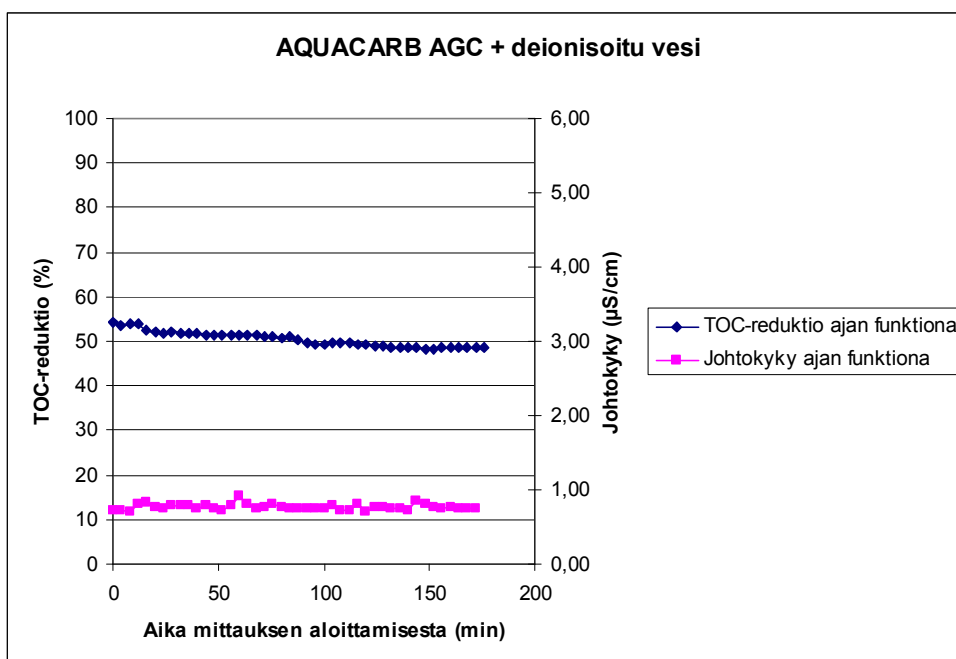


Kuva 15. Aktiivihiihliuodattetun veden johtokyky aktiivihiihen huuhtelun ajalta.

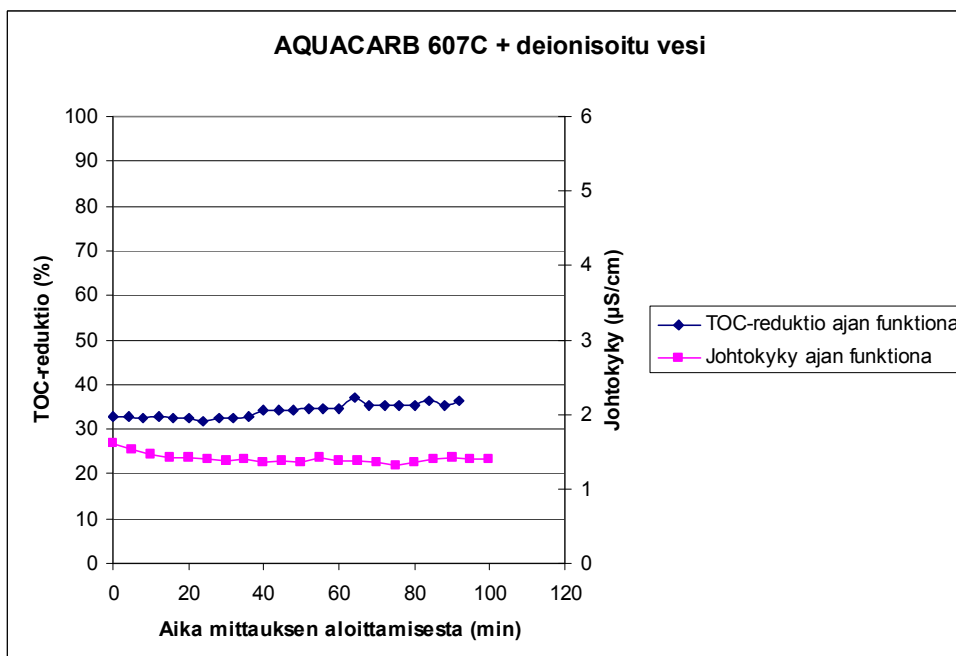
11.1.2 Hopeoitu aktiivihiihi

Hopealla impregnoitua aktiivihiihtä (Aqaucarb AGC) verrattiin hopeoimattomaan aktiivihiiheeseen (Aquacarb 607C). Kuvissa 16-19 on esitetty vertailukokeiden tulokset. Tulosten perusteella hopeoimattomalla ja hopeoidulla aktiivihiihilellä ei saatu eroa

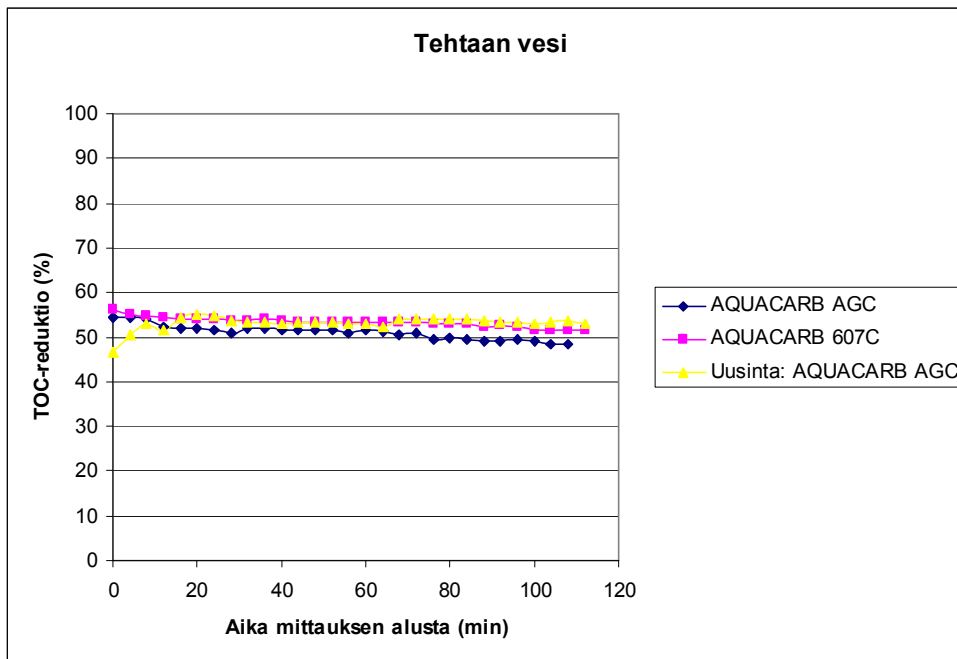
tehtaan TSP-vedellä, mutta deionisoidulla vedellä hopeoitu aktiivihiili vaikuttaisi poistavan paremmin orgaanista ainesta.



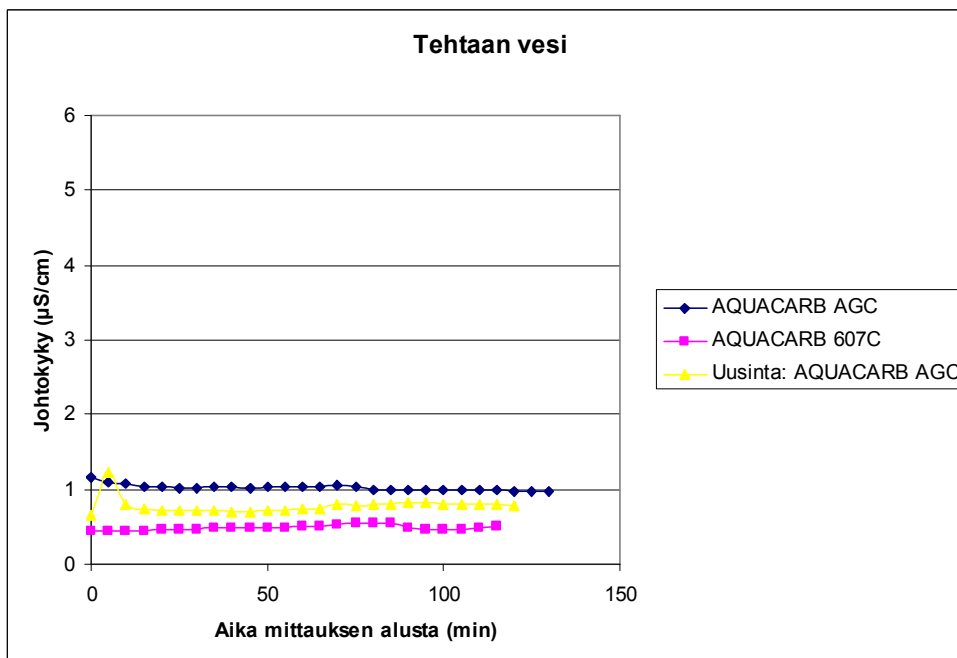
Kuva 16. Hopeoidulla aktiivihiilellä (AQUACARB AGC) suodatetun deionisoidun veden TOC-reduktio ja johtokyvyn muutos ajan funktiona.



Kuva 17. Hopeoimattomalla aktiivihiilellä (AQUACARB 607C) suodatetun deionisoidun veden TOC-reduktio ja johtokyvyn muutos ajan funktiona.



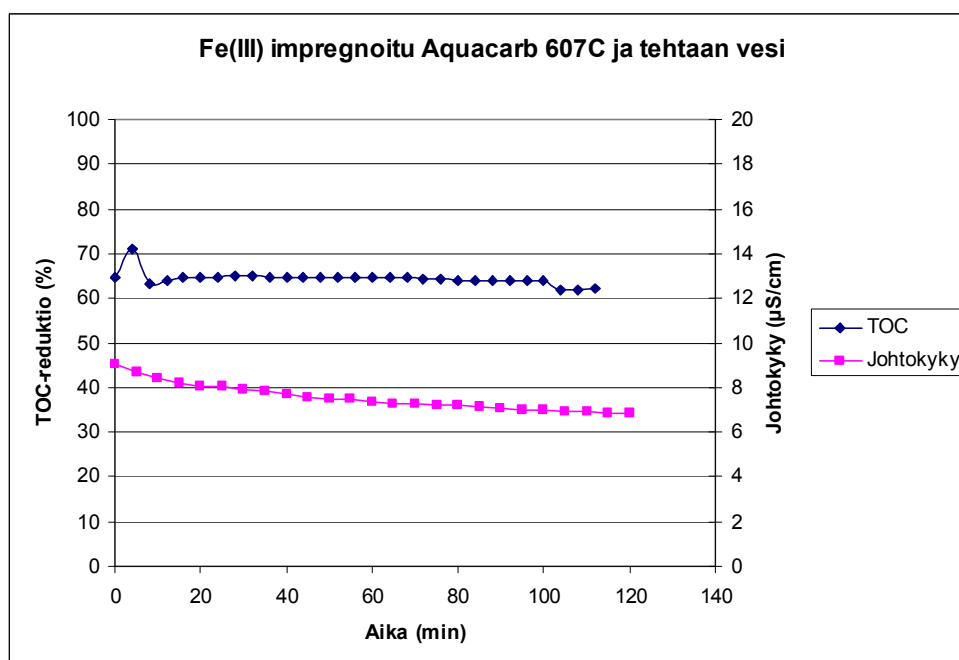
Kuva 18. Hopeoidulla aktiivihieillä (AQUACARB AGC) ja hopeoimattomalla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TSP-vesi on otettu 20.2.2012 kahteen ensimmäiseen kokeeseen ja 12.3.2012 uusintakokeeseen otsonointikokeiden kolonnin jälkeen (TOC n. 340 ppb) ja reduktio on laskettu suhteessa siihen.



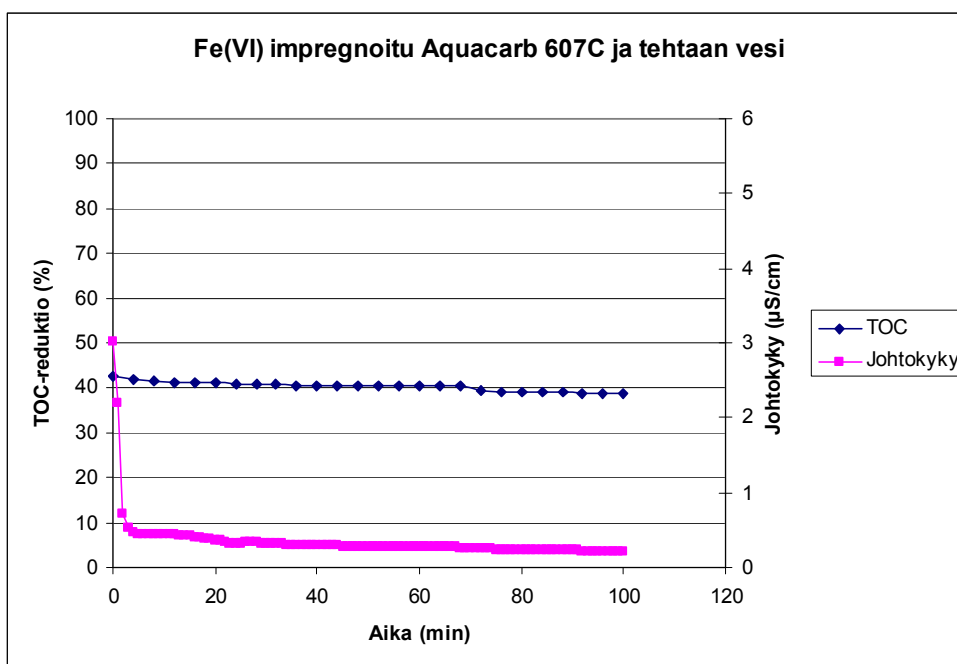
Kuva 19. Hopeoidulla aktiivihieillä (AQUACARB AGC) ja hopeoimattomalla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden johtokyky.

11.1.3 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidut aktiivihielet

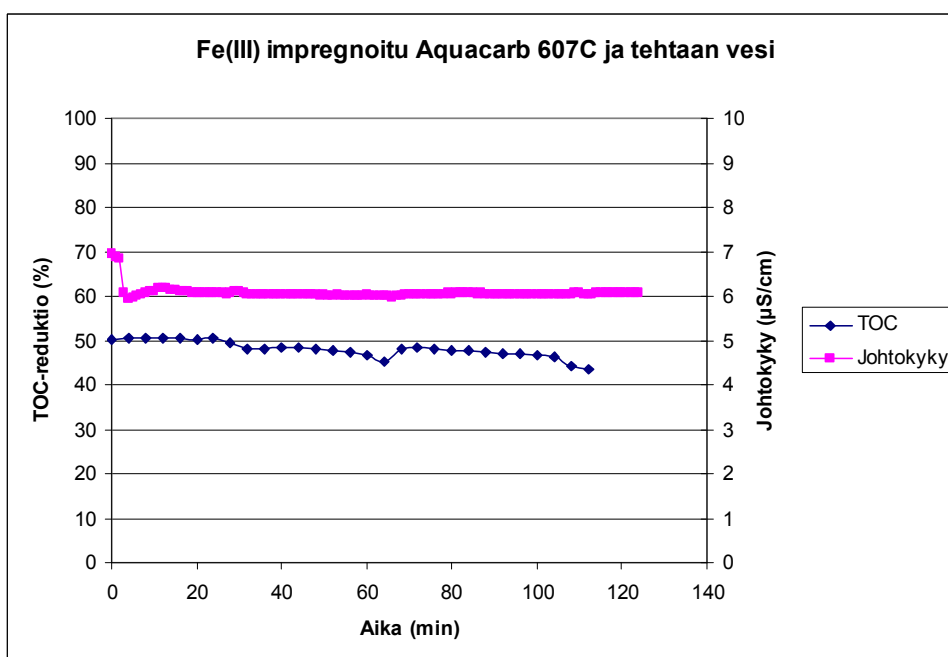
Kuvissa 20-23 on esitetty TOC- ja johtokykytuloksia Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetusta TSP-vedestä. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetun TSP-veden johtokyky on huomattavasti korkeampi (n. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kuvat 13 ja 15) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetun veden johtokyky (n. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kuvat 14 ja 16). Kuvasta 24 nähdään kuitenkin, että Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä saavutetaan hieman parempi TOC-reduktio (n. 50 %) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (n. 40 %).



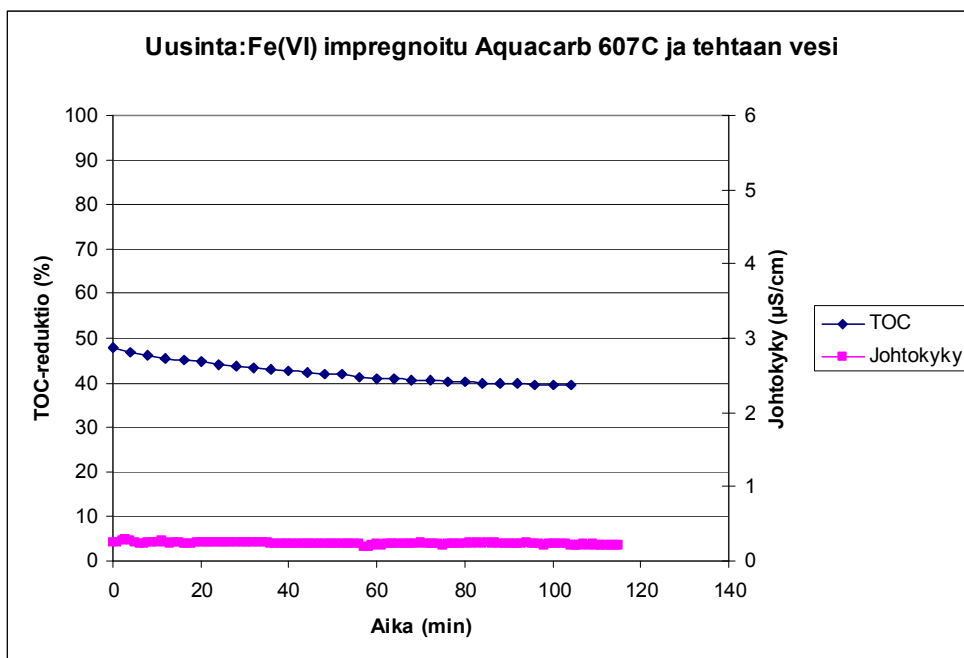
Kuva 20. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TSP-vesi on otettu 12.3.2012 otsonointikokeiden kolonnin jälkeen (TOC n. 340 ppb) ja reduktio on laskettu suhteessa siihen.



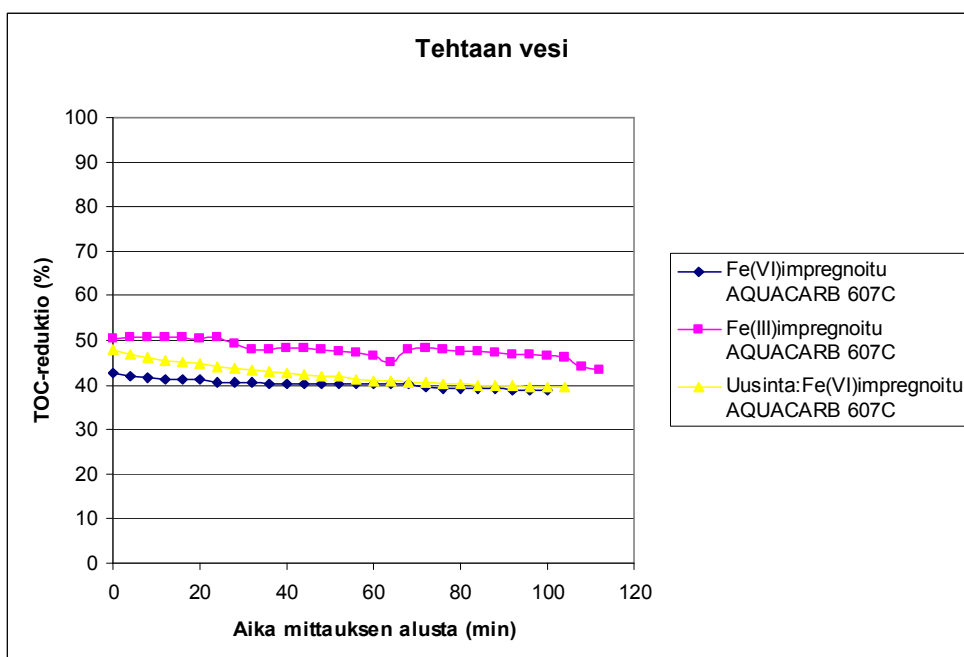
Kuva 21. Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktio on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (28.3.2012 TOC n. 248 ppb).



Kuva 22. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktiot on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (2.4.2012 TOC n. 290 ppb).



Kuva 23. Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktio on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (2.4.2012 TOC n. 290 ppb).

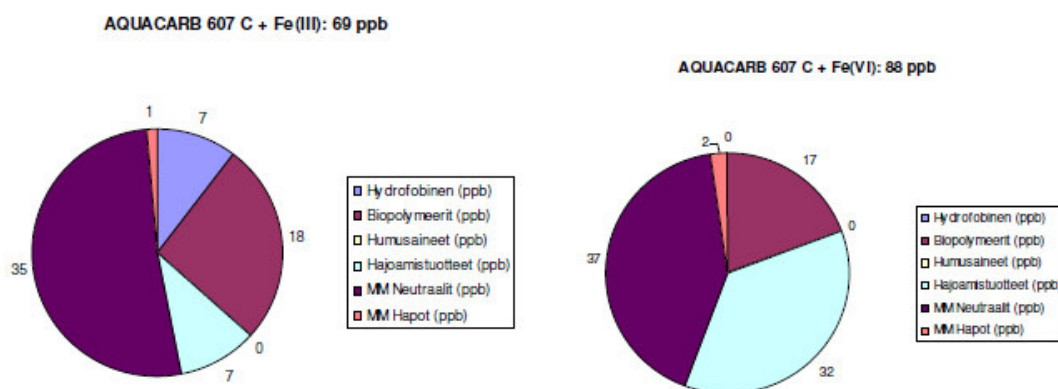


Kuva 24. Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktiot on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (ensimmäinen koe TOC 28.3.2012 n. 248 ja kaksi viimeistä koetta TOC 2.4.2012 n. 290 ppb).

Taulukossa 7 on esitetty laboratorioskokeiden vesinäytteiden eri orgaanisten jakeiden osuudet. Kuvassa 25 on puolestaan esitetty näytteiden sisältämä liuenneen orgaanisen hiilen määrä (DOC) ja eri orgaanisten aineiden jakeiden pitoisuus (ppb). Fe(III)-impregnoitu aktiivihiili poistaa osan hydrofobisesta jakeesta, biopolymeereistä ja hajoamistuotteista, muttei poista juurikaan neutraalia jaetta. Fe(VI)-impregnoitu aktiivihiili poistaa hydrofobisen jakeen ja osan biopolymeereistä, muttei poista juurikaan hajoamistuotteita eikä neutraalia jaetta.

Taulukko 7. Impregnoitujen aktiivihiilien LC-OCD-analyysien tulokset. TSP-vesi otettu 2.4.2012.

Näyte	Hydrofo- binen (ppb)	Biopoly- meerit (ppb)	Humus- aineet (ppb)	Hajoamis- tuotteet (ppb)	MM Neutraalit (ppb)	MM Hapot (ppb)
TSP	50	30	0	36	38	2
AQUACARB 607 C + Fe(III)	7	18	0	7	35	1
AQUACARB 607 C + Fe(VI)	0	17	0	32	37	2



Kuva 25. Impregnoituilla aktiivihiilillä suodatetun TSP-veden (näyte otettu 2.4.2012) orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).

Taulukossa 8 on esitetty käyttämättömien impregnoitujen aktiivihiilien ominaispinta-
alat BET-menetelmällä määritettynä. Impregnoitujen aktiivihiilien ominaispinta-
alat olivat samaa suuruusluokkaa kuin impregnoimattomankin aktiivihiilien. Muut BET-

analyysitulokset on esitetty liitteessä 3. Impregnoidut aktiivihiilet olivat hyvin mikrohuokoisia kuten myös impregnoimaton aktiivihiili.

Taulukko 8. impregnoitujen aktiivihiilien ominaispinta-alat (BET-menetelmällä määritettynä).

näyte (käyttämätön)	ominaispinta-ala (m ² /g)
AQUACARB 607C + Fe(III)	1014
AQUACARB 607C + Fe(VI)	1054

12 Yhteenveto

12.1 Tehtaan kokeet

Kaikkien aktiivihielten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiiisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.¹

TSP-veden johtokyky nousi aktiivihiiisuodatuksella kaikilla aktiivihiiilaaduilla. Aktiivihiiisuodattimen jälkeinen sekavaihdin laskee kuitenkin johtokyvyn takaisin lähelle alkuperäistä TSP-veden johtokykyarvoa. Happopesemättömän aktiivihiiilen johtokyky asettui jo lyhyen (noin viikon) huuhteluajan jälkeen samalle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiiilien johtokyky.

LC-OCD-kokeiden perusteella voidaan todeta, että aktiivihiiilet poistavat TSP-veden orgaanisesta aineksesta hydrofobisen jakeen sekä osan neutraalista jakeesta ja hajoamistuotteista. Sekavaihdin poistaa jäljelle jääneistä orgaanisista jakeista hieman biopolymeerejä.

Eri kaupallisten aktiivihiiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä. Kokeiden perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemättömää aktiivihiiiltä happopestyn aktiivihiiilen sijaan.

Tehtyjen hapetuskokeiden tulosten perusteella otsonilla, vetyperoksidilla tai otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiiisuodatuksen kanssa ei saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa TSP-vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiiisuodatukseen.

12.2 Laboratoriokokeet

Tehdyissä kokeissa ei saatu eroa hopeoimattoman ja hopeoidun aktiivihiiilen orgaanisen aineksen poistokyvyssä tehtaan TSP-vedellä.

Fe(III)-impregnoitulla aktiivihiiilellä saavutetaan hieman parempi TOC-reduktio (n. 50 %) kuin Fe(VI)-impregnoitulla aktiivihiiilellä (n. 40 %), mutta Fe(III)-impregnoitulla aktiivihiiilellä suodatetun TSP-veden johtokyky on huomattavasti

korkeampi (n. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kuin Fe(VI)-impregnoitulla aktiivihiilellä suodatetun veden johtokyky (n. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Fe(III)-impregnoitu aktiivihiili poistaa osan hydrofobisesta jakeesta, biopolymeereistä ja hajoamistuotteista, muttei poista juurikaan neutraalia jaetta. Fe(VI)-impregnoitu aktiivihiili poistaa hydrofobisen jakeen ja osan biopolymeereistä, muttei poista juurikaan hajoamistuotteita eikä neutraalia jaetta.

Tehtyjen kokeiden tulosten perusteella impregnoitunut aktiivihiili ei toimi impregnoimattomia aktiivihiiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä.

13 Jatkotutkimuskohteet

- Impregnoitunut aktiivihiili poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat, joten jatkotutkimuksena voisi selvittää impregnoitun ja impregnoimattoman aktiivihiilen yhteisvaikutusta.
- Koska happopesemätön aktiivihiili osoittautui jo lyhyen huuhtelun jälkeen yhtä hyväksi kuin happopesty aktiivihiili, eri happopesemättömiä aktiivihiililaitteita voisi tutkia ja vertailla saataisiinko niiden välille eroja orgaanisen aineksen poistotehossa.
- Eri aktiivihiilien johtokykyä voisi seurata pidemmällä aikavälillä, jotta nähtäisiin muuttuuko johtokyky.
- TOC-mittauksia eri aktiivihiilille voisi tehdä jatkossa satunnaisesti, jotta nähtäisiin pysyvätkö TOC-reduktiot keskenään samalla tasolla ja milloin aktiivihiilien orgaanisen aineksen poistoteho laskee.

14 Kirjallisuusluettelo

1. Luukkonen, T. Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentämisessä –tutkimusraportti, **2011**.
2. Luukkonen, T. Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen, pro gradu –tutkielma, Oulun yliopisto, **2010**.
3. Luukkonen, T.; Hukkanen, R.; Pellinen, J.; Rämö, J.; Lassi, U. Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with Activated Carbon Filtration. *PowerPlant Chemistry* **2012**, 14(2), 112-119.
4. Nissinen, T. K.; Miettinen, I. T.; Martikainen, P. J.; Vartiainen, T. Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters. *Chemosphere* **2001**, 45, 865-873.
5. Huber, S. A.; Balz, A.; Abert, M.; Pronk, W. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* **2011**, 45, 879-885.
6. Berger, M.; Kaukonen, M. *Humus - raakavesiemme erikoisuus*; Teknillinen korkeakoulu: Otaniemi, **1984**, 73 s.
7. Velten, S.; Knappe, D. R. U.; Traber, J.; Kaiser, H.; von Gunten, U.; Boller, M.; Meylan, S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res.* **2011**, 45, 3951-3959.
8. Newcombe, G.; Drikas, M. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* **1997**, 35, 1239-1250.
9. Bjelopavlic, M.; Newcombe, G.; Hayes, R. Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 210, 271-280.
10. Khraisheh, M.; Andre, C.; AlGhouti, M. Kinetics of Humics Removal from Water and Wastewater Using Granular Activated Carbon, Iron-Coated Activated Alumina, and Beta Ferric Oxihydroxide. *Environ. Eng. Sci.* **2010**, 27, 387-395.
11. Huber, S.A. Characterisation of Aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 105-116.

15 Liitteet

Liite 1. Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset

Liite 2. LC-OCD-tulokset

Liite 3. BET-tulokset

**OULUN YLIOPISTON TUTKIMUS
AKTIIVIHILLEN KÄYTÖSTÄ LISÄVEDEN PUHDISTUKSESSA**

Sample	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	SiO2 mg/L
1. Norit GAC 4.3.12	0,014	0,021	0,015	0,215
1. Norit GAC 7.3.12	0,003	0,004	0,004	0,068
1. Norit GAC 9.3.12	0,003	0,005	0,004	0,048
1. Norit GAC 12.3.12	0,004	0,006	0,004	0,053
1. Norit GAC 14.3.12	0,009	0,004	0,001	0,033
1. Norit GAC 16.3.12	0,008	0,005	0,002	0,024
1. Norit GAC 19.3.12	0,005	0,003	0,003	0,030
1. Norit GAC 21.3.12	0,007	0,002	0,003	0,028
1. Norit GAC 23.3.12	0,002	0,002	0,002	0,010
1. Norit GAC 26.3.12	0,002	0,002	0,001	0,012
1. Norit GAC 2.4.12	0,002	0,002	0,002	0,013
2. CPG-LF 4.3.12	0,006	0,004	0,009	0,149
2. CPG-LF 7.3.12	0,006	0,002	0,006	0,102
2. CPG-LF 9.3.12	0,003	0,003	0,003	0,074
2. CPG-LF 12.3.12	0,004	0,004	0,004	0,078
2. CPG-LF 14.3.12	0,007	0,004	0,003	0,053
2. CPG-LF 16.3.12	0,013	0,004	0,003	0,039
2. CPG-LF 19.3.12	0,006	0,002	0,002	0,052
2. CPG-LF 21.3.12	0,005	0,001	0,002	0,040
2. CPG-LF 23.3.12	0,001	0,002	0,001	0,013
2. CPG-LF 26.3.12	0,000	0,003	0,001	0,016
2. CPG-LF 2.4.12	0,003	0,001	0,002	0,018
3. 607C 4.3.12	0,091	0,026	0,011	0,140
3. 607C 7.3.12	0,090	0,025	0,035	0,106
3. 607C 9.3.12	0,046	0,016	0,006	0,086
3. 607C 12.3.12	0,044	0,019	0,007	0,105
3. 607C 14.3.12	0,029	0,013	0,006	0,062
3. 607C 16.3.12	0,032	0,017	0,007	0,051
3. 607C 19.3.12	0,021	0,011	0,005	0,062
3. 607C 21.3.12	0,015	0,008	0,003	0,041
3. 607C 23.3.12	0,004	0,003	0,002	0,017
3. 607C 26.3.12	0,004	0,003	0,002	0,015
3. 607C 2.4.12	0,004	0,002	0,001	0,015
4. Norit GCN 4.3.12	0,185	0,051	0,037	0,300
4. Norit GCN 7.3.12	0,147	0,042	0,017	0,173
4. Norit GCN 9.3.12	0,106	0,033	0,010	0,126
4. Norit GCN 12.3.12	0,080	0,030	0,013	0,111

4. Norit GCN 14.3.12	0,040	0,017	0,006	0,065
4. Norit GCN 16.3.12	0,054	0,022	0,009	0,047
4. Norit GCN 19.3.12	0,024	0,012	0,004	0,049
4. Norit GCN 21.3.12	0,026	0,010	0,003	0,031
4. Norit GCN 23.3.12	0,007	0,004	0,002	0,011
4. Norit GCN 26.3.12	0,005	0,003	0,002	0,009
4. Norit GCN 2.4.12	0,004	0,002	0,001	0,008
5. CPG-LF 4.3.12	0,010	0,003	0,013	0,147
5. CPG-LF 7.3.12	0,010	0,003	0,017	0,102
5. CPG-LF 9.3.12	0,006	0,003	0,005	0,073
5. CPG-LF 12.3.12	0,005	0,004	0,004	0,080
5. CPG-LF 14.3.12	0,009	0,003	0,006	0,033
5. CPG-LF 16.3.12	0,009	0,003	0,002	0,038
5. CPG-LF 19.3.12	0,006	0,002	0,004	0,052
5. CPG-LF 21.3.12	0,005	0,001	0,002	0,039
5. CPG-LF 23.3.12	0,003	0,003	0,002	0,016
5. CPG-LF 26.3.12	0,001	0,003	0,002	0,015
5. CPG-LF 2.4.12	0,003	0,001	0,001	0,014
MB-vesi 21.3.12	0,001	0,000	0,000	0,003

Jakelu: Reijo Hukkanen
 Emma-Tuulia Tolonen (emmatuul@mail.student.oulu.fi)
 Hanna Runtti (hanna.runtti@oulu.fi)

DOC characterisation activated carbon treatment tests

Liite 2

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / jp-analysis_2
Project Partner/ contact: Tero Luukkonen / tero.luukkonen@jp-analysis.fi
and type of samples: 11 (water)
Measuring conditions: column: 50713 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2012-Apr- **STD** ☒ **MC** ☐
Incoming date: 2012-Apr-04 **report:** Y ☐ N ☒
Measuring date: 2012-Apr-04-06 **data processing:** Dr. S. Huber
Date of Report: 2012-Apr-06 **report:** Dr. S. Huber

Disclaimer: We guarantee the correctness of analytical data according to the actual state or standard of science and technology. All interpretations are based on the assumption that samples are representative for a situation under investigation. We do not take responsibility for any action that is taken on the basis of our reports, irrespective of whether such action has been recommended by us or not. Reports are treated confidentially and are exclusive property of customer. Anonymized data may be used for scientific purposes if no additional agreements are made.

Technical note: LC-OCD stands for "Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection". Separation is based on size-exclusion chromatography (SEC) followed by multidetection with organic carbon (OCD), UV-absorbance at 254 nm (UVD) and organic bound nitrogen (OND). All concentration values refer to mass of organic bound carbon (OC). As a „rule-of-thumb“ compound mass is about twice (for acids threefold) the value of OC. Chromatograms are processed on the basis of area integration using the program ChromCALC. In many samples the acid fraction contains low-molecular mass humic acids which are subtracted by ChromRES on the basis of SAC/OC ratio for HS. Thus, despite the visible presence of an acid peak there may no LMW acids be present.

SUMMARIC PARAMETERS:

DOC (Dissolved OC): Determined in the column bypass after in-line 0.45 µm filtration.

HOC (Hydrophobic OC): Difference DOC minus CDOC, thus all OC retained on the column is defined as „hydrophobic“. This could be natural hydrocarbons or sparingly soluble „humins“ of the humic substances family.

INORGANIC COLLOIDS (respond only in UV-Chromatograms): Negatively charged **inorganic** polyelectrolytes, polyhydroxides and oxhydrates of Fe, Al, S or Si are detected by UV light-scattering (Raleigh-effect).

CDOC (Chromatographic DOC): This is the OC value obtained by area integration of the total chromatogram. Chromatographic subfractions of CDOC are:

ROM = Refractory Organic Matter:

A: Humics (HS): In LC-OCD measurements there is a tight definition for HS based on retention time, peak shape and SAC. Calibration on the basis of „Suwannee River“ Standard IHSS-FA and IHSS-HA. In addition, statistical data are given, like number-averaged molecular mass (Mn) and aromaticity (SAC/OC).

B: Building Blocks (BB): The HS-fraction is accompanied by shoulders, shape, concentration and UV-activity varies. This are sub-units of HS with molecular weights of 300-450 g/mol. Building Blocks are considered to be natural breakdown products of humics. They cannot be removed in flocculation processes.

BOM = Biogenic Organic Matter:

C: Biopolymers (BP): This fraction is very high in molecular weight (100.000 - 2 Mio. g/mol), hydrophilic, not UV-absorbing. BP are typically polysaccharides but may also contain proteinic matter (this is quantified on basis of OND). BP exist only in surface waters.

D: LMW Organic Acids (OA): In this fraction all aliphatic, low-molecular weight (LMW) organic acids co-elute due to an ion chromatographic effect. A small amount of HS may fall into this fraction and is subtracted on the basis of SAC/OC ratios.

E: LMW Neutrals (NEU): Low-molecular weight (LMW) weakly or uncharged hydrophilic or slightly hydrophobic („amphiphilic“) compounds appear in this fraction. This includes alcohols, aldehydes, ketones and amino acids. The hydrophobic character increases with retention time, e. g. pentanol appears at 120 min, octanol at 240 min. NEU may be in part refractory.

SOM = Synthetic Organic Matter

With LC-OCD all water-soluble synthetic organic compounds can be quantified and identified (after comparison with model compound) down to the low ppb-range. However, chromatographic resolution in SEC is moderate (about 15000 theoretical plates/metre). Typical examples for SOM are flocculant polymers, antiscalants, org. additives like amines, resin leaching products like polysulfonic acids (PSS) or trimethyl amine (TMA).

Inorganic Colloids (only visible in UV-detection): Inorganic colloidal or particulate matter eluting slightly before the biopolymer fraction becomes visible by Raleigh light scattering. This material could be iron oxid hydrates or colloidal sulfur.

SUVA (SAC/DOC): Additional parameter derived from the ratio of DOC and SAC.

Results

Table 1

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:														
		HOC*			>>20.000			~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500			<350		<350	
					BIO-			Humic					Building			LMW		LMW	
					polymers			Subst. (HS)					Blocks			Neutrals		Acids	

Table 2

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:														
		HOC*		CDOC	>>20.000			~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350	<350	Inorg.	SUVA		
		Dissolved Hydrophob.		Hydrophil.	BIO-polymers	DON (Norg)	N/C	% Proteins in BIOpol.**	Humic Subst. (HS)	DON (Norg)	N/C	Aromaticity (SUVA-HS)	Mol-Weight (Mn)	Position in HS diagram	Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids	Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)	SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)
Project:	jp-analyses_2	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-N	µg/µg	L/(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C	ppb-C		
		% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	--	--	--	% DOC	--	--	--	--	--	% DOC	% DOC	% DOC	--	--
	Sample 7	54	n.q.	54	26	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	6	21	1	0,02	0,34
		100%	--	100,0%	47,5%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11,7%	38,9%	2,0%	--	--
	Sample 8	56	2	54	28	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	7	19	n.q.	0,02	0,22
		100%	3,6%	96,4%	50,2%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	12,0%	33,7%	--	--	--
	Sample 9	50	5	44	24	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	8	10	2	0,02	n.q.
		100%	11,0%	89,0%	48,9%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15,8%	20,7%	3,6%	--	--
	Sample 10	69	7	61	18	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	7	35	1	0,02	n.q.
		100%	10,6%	89,4%	25,8%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10,6%	51,3%	1,7%	--	--
	Sample 11	88	n.q.	88	17	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	32	37	2	0,01	0,18
		100%	--	100,0%	18,9%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	36,1%	42,2%	2,8%	--	--

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

n.q. = not quantifiable (< 1ppb; signal-to-noise ratio)

n.m. = not measured

*:Grey colour in HOC: Significance unclear

**:under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction originates from proteins

**: pale green: cross sensitivity inferred

Discussion

We do not know the experimental set-up and therefore cannot comment.

Some (all?) samples may contain fine carbon particles which in some case broke through chromatographic column. Some samples were therefore re-measured, in 1 sample even re-measurement showed a "carbon particle" peak

We suggest to send these analyses "without report" and price will be EUR 250/sample instead of EUR 300/sample.

End of Report

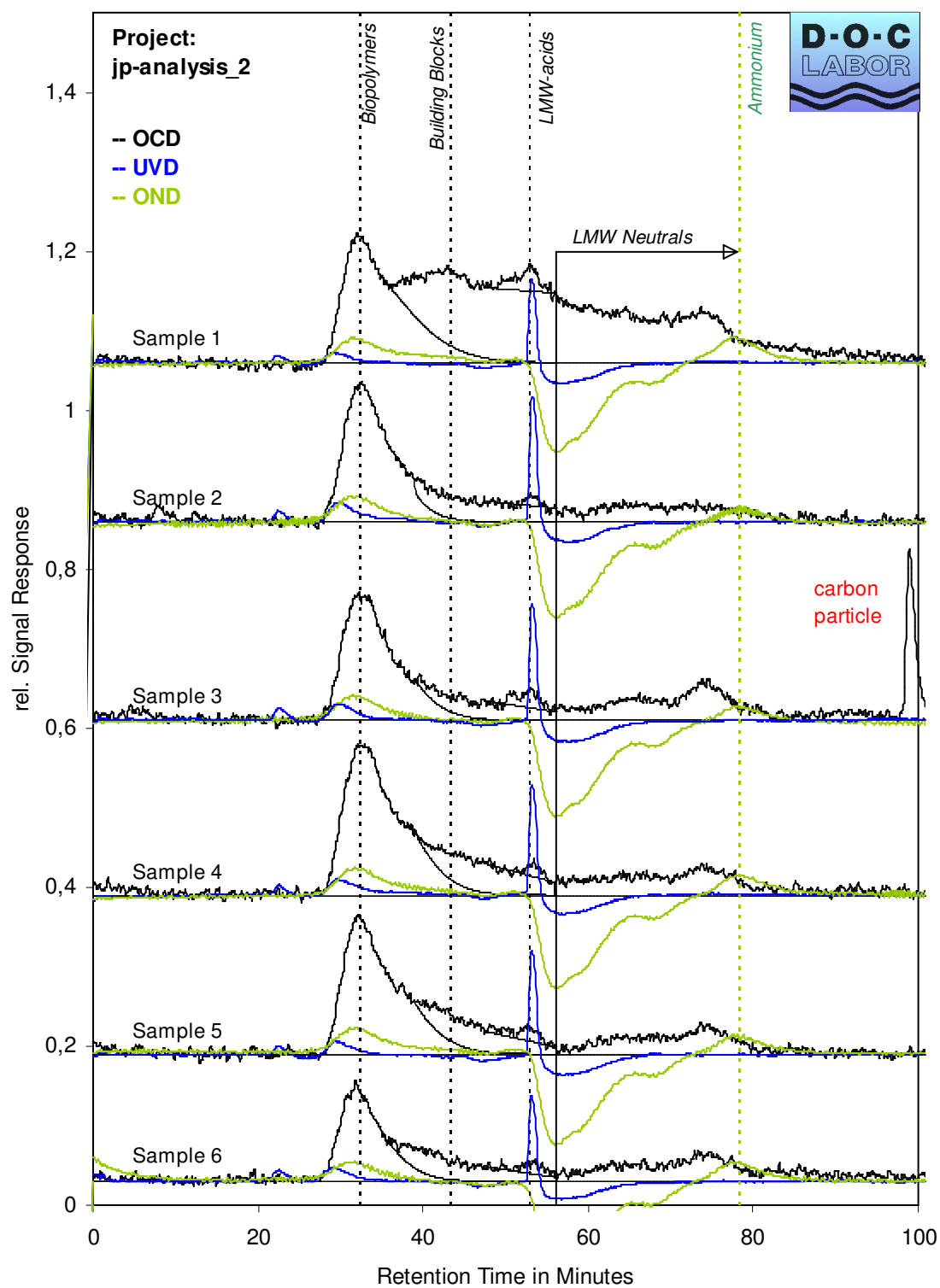


Fig. 1a: LC-OCD chromatograms

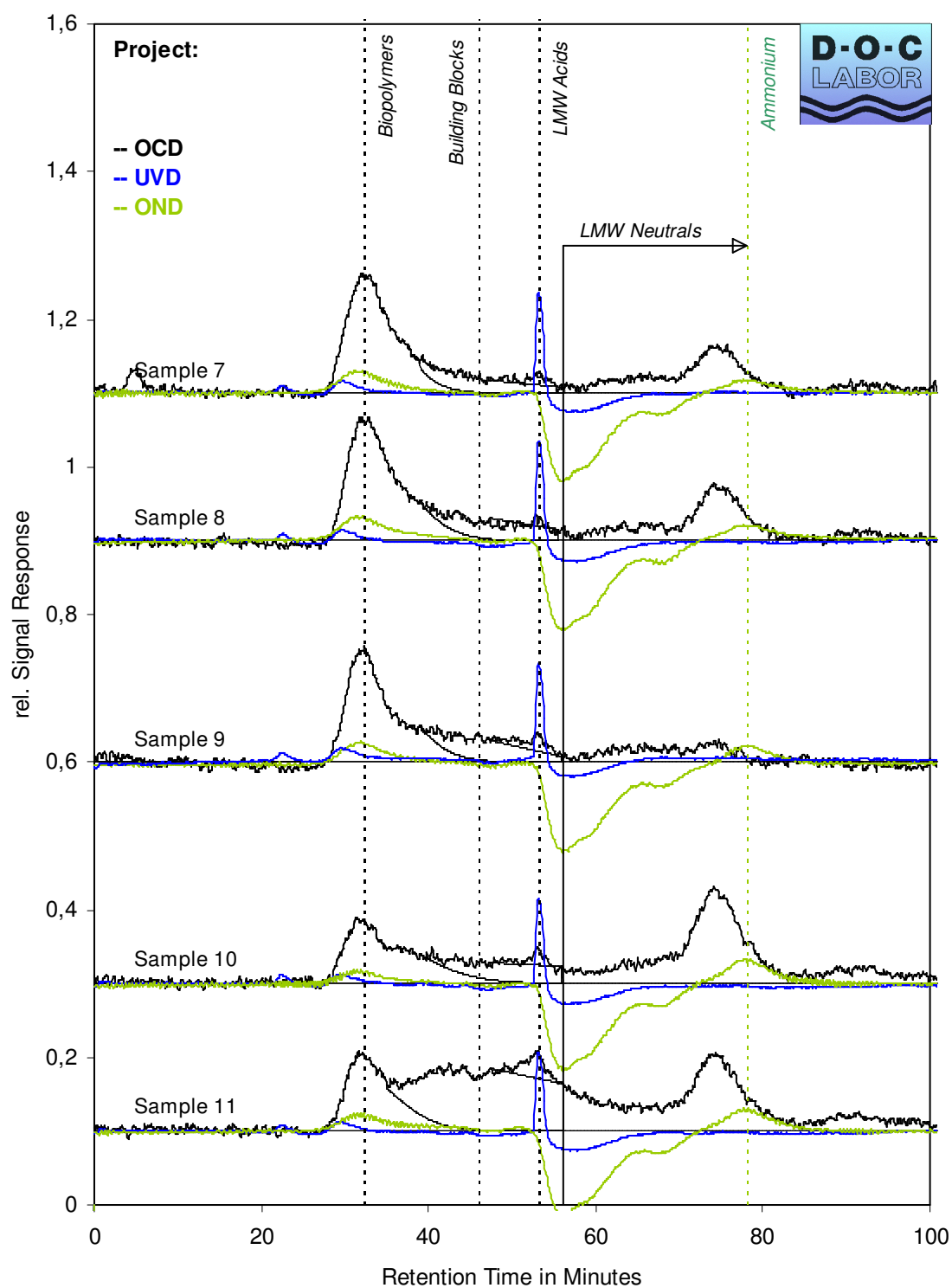


Fig. 1b: LC-OCD chromatograms

Ominaispinta-ala (m ² /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	929	967	1149	943	985
12.3.2012	924	859	1174	1093	917
19.3.2012	945	927	1096	1090	897
26.3.2012	879	940	1121	1140	906
2.4.2012	992	835	1102	1092	912
V mikro (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,375	0,429	0,446	0,434	0,347
12.3.2012	0,36	0,362	0,539	0,473	0,353
19.3.2012	0,415	0,399	0,48	0,455	0,357
26.3.2012	0,333	0,364	0,488	0,471	0,426
2.4.2012	0,343	0,308	0,491	0,408	0,347
V meso (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,143	0,097	0,036	0	0,183
12.3.2012	0,16	0,088	0	0	0,124
19.3.2012	0,118	0,093	0	0,002	0,118
26.3.2012	0,159	0,135	0	0,01	0,049
2.4.2012	0,178	0,146	0	0,05	0,133
V makro (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,143	0,097	0,036	-0,004	0,183
12.3.2012	0,16	0,088	-0,046	-0,013	0,124
19.3.2012	0,118	0,093	-0,025	0,002	0,118
26.3.2012	0,159	0,135	-0,02	0,01	0,049
2.4.2012	0,178	0,146	-0,023	0,05	0,133
V kokonais (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,518	0,526	0,482	0,43	0,53
12.3.2012	0,52	0,45	0,493	0,46	0,477
19.3.2012	0,533	0,492	0,455	0,457	0,475
26.3.2012	0,492	0,499	0,468	0,481	0,475
2.4.2012	0,521	0,454	0,468	0,458	0,48

Käyttämätön näyte	AQUACARB 607C + Fe(III)	AQUACARB 607C + Fe(VI)
Ominaispinta-ala (m ² /g)	1014	1054
V mikro (cm ³ /g)	0,394	0,492
V meso (cm ³ /g)	0,059	0
V makro (cm ³ /g)	0,059	-0,049
V kokonais (cm ³ /g)	0,453	0,443

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 3.2.2011, esitelmät
Scandic Patria Lappeenranta/Stora Enso Oyj, Imatran tehdas
(16A0913-E0121) 24.1.2011
- 2/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilalaitoksen sähkötekniset turvajärjestelmät
Mika Nevalainen
Savonia Ammattikorkeakoulu / Pelastusopisto
(16A0913-E0122) 18.2.2011
- 3/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Metsäteollisuus ry
Päästömittauspäivä 16.3.2011
Aalto yliopisto, Puunjalostustekniikan laitos
(16A0913-E0123) 16.3.2011
- 4/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2010
(16A0913-E0124) 14.4.2011
- 5/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 14.4.2011, VTT Expert Services Oy, Espoo
(16A0913-E0125) 31.5.2011
- 6/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
TAJ määräaikaistestaukset soodakattiloilla
(16A0913-E0126) 16.8.2011
- 7/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 19.10.2011
Sokos Hotel Presidentti, Helsinki
(16A0913-E0127) 19.10.2011
- 8/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
SKYREC seminar 20.10.2011
Sokos Hotel Presidentti, Helsinki
(16A0913-E0128) 20.10.2011
- 9/2011 Suomen Soodakattilayhdistys ry
SKYREC loppuraportti
(16A0913-E0129) 31.10.2011

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2012, esitelmät
Sokos hotel Seurahuone Kotka/Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
(16A0913-E0130) 26.1.2012
- 2/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2011
(16A0913-E0131) 29.3.2012
- 3/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 29.3.2012, Musiikkiteatteri Koitto, Helsinki
(16A0913-E0132) 18.4.2012
- 4/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Effect of timescale on emission levels from pulp mills
Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Marcelo Hamaguchi, Esa Vakkilainen
(16A0913-E0133) 25.6.2012
- 5/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Ammonia formation and recovery in a kraft pulp mill and fate of biosludge nitrogen
Åbo Akademi
Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo
(16A0913-E0134) 25.6.2012
- 6/2012 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihien toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä
JP Analysis
(16A0913-E0135) 25.6.2012