



Ioninvaihto soodakattiloiden lisäveden valmistuksessa – Seuranta, hallinta ja toimenpiteet

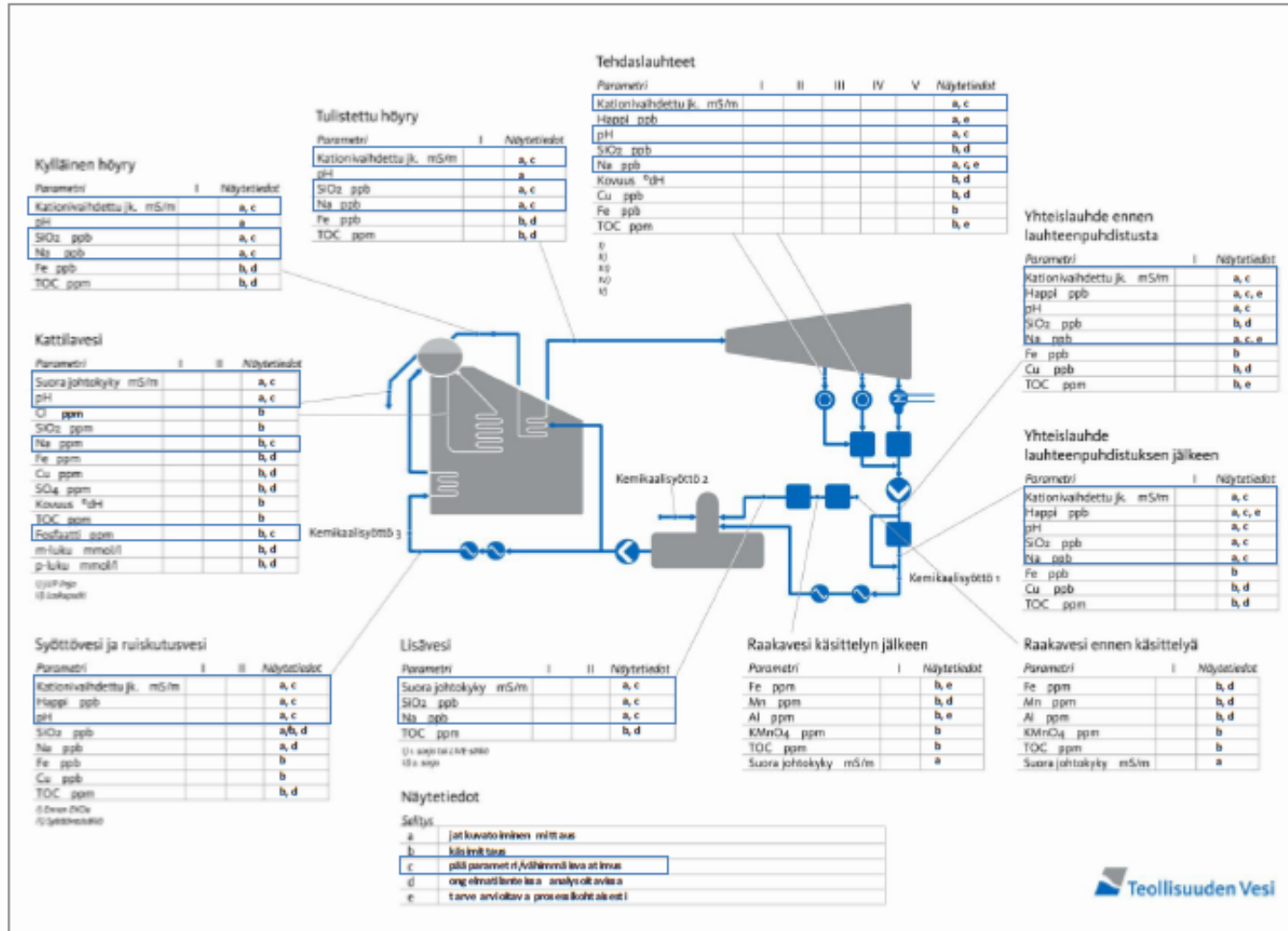
Teollisuuden Vesi

Anu Kettunen, Essi Korhonen, Karri Aunola ja Maija Vidqvist

7.10.2021/päivitys 28.10.2021

Vuorinen J & Vidqvist M 2011. Vesikemian ohjearvot. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Raportti 10/2011 (16A0913-E0130), 90 s.

Kuva 8. Vesi-höyryjärjestön päämääräpisteet, mitattavia komponentteja sekä pääparametrit/valvonnan vähimmäismitausvaatimus.



- Perusasiat kattilakemian hallinnasta sekä lisä- ja syöttöveden laatuvaatimuksista esitetty erinomaisesti Vuorisen&Vidqvistin ohjearvoraportissa
- Tähän työhön ei ole kopioitu kaikkea tietoa Vuorisen&Vidqvistin ohjearvoraportista

Haastattelut

- Suomalaisten, ioninvaihtoa soodakattilan lisäveden valmistuksessa käyttävien metsäteollisuusyksiköiden haastattelut
 - Raakavesilähde, käytetyt saostus- ja desinfiointikemikaalit ja vedenkäsittely ennen ioninvaihtosarjoja
 - Ioninvaihtosarjojen määrä sekä kationinvaihtohartsin, heikon anioninvaihtohartsin ja vahvan anioninvaihtohartsin hartsien valmistaja, tyyppi, tilavuus ja ikä
 - Keskimääräinen käyttöjakson pituus ja tyypillinen hartsinvaihtojen aikaväli
 - Suolattoman veden kulutus, käyttövirtausalue ja tyypillinen virtaus
 - Hartsien elvytystapa (vasta- vs. myötävirtaelvytys), käytetyt elvytyskemikaalit, kemikaalien pitoisuudet ja määrät sekä elvytyksen lämpötila
 - Seurattavat suureet ennen ioninvaihtosarjaa ja ioninvaihtosarjan jälkeen (erityisesti paine, sähkönsäilyvyys, natrium ja silikaatti)
 - Mahdolliset ongelmat
 - Muut kommentit
- Tehtaat ymmärtävät että raakaveden laatu vaikuttaa ioninvaihtosarjojen toimintaan
- Ioninvaihtosarjoilta lähtevän veden jatkuvatoiminen SiO_2 -mittaus lähes kaikilla tehtailla
- Tulevan ja lähtevän veden EC ja TOC tärkeitä, mutta kaikilla tehtailla ei järjestelmällistä/jatkuvatoimista seurantaa
- Jatkuvatoimisten mittareiden kalibrointi!

Tehtaiden valinta vesien ja hartsien laboratoriomittauksiin

- Tehtaiden valinnassa painotettiin hartsien käyttöiän vaikutusta hartsien likaantumiseen→ tehtaita, joilla eri-ikäiset hartsit käytössä

	Sarja 1			Sarja 2			Sarja 3			Sarja 4			Sarja 5		
	SAC	WBA	SBA	SAC	WBA	SBA	SAC	WBA	SBA	SAC	WBA	SBA	SAC	WBA	SBA
Metsä Joutseno	2014	2020	2020	2014	2020	2020									
Metsä Kemi	2012	2012	2012	2012	2012	2012									
Metsä Äänekoski	2017	2017	2017	2017	2017	2017	2017	2017	2017						
SE Enocell	2018	2018	2018	2018	2018	2018									
SE Heinola	2021	2018	2018	2019	2019	2019				2017	2017	2017	2019	2019	2019
SE Imatra	2020	2020	2020	2012	2019	2012	2020	2020	2020						
SE Oulu	2007	2007	2018	2007	2007	2018	2007	2007	2018	2014	2016	2011			
UPM Kaukas	2019	2019	2015	2010	2016	2016	2008	2016	2016						
UPM Kymi	2013	2016	2016	2008	2019	2019									

- Vertailtavuuden vuoksi kaksi näytteenottoa Imatralla ja Äänekoskelta
- Näytteenottoajankohdat
 - Imatralla helmi-maaliskuussa 2021 ja touko-kesäkuussa 2021
 - Äänekoskelta maaliskuussa 2021 ja kesäkuussa 2021
 - Kaukaalta huhtikuussa 2021

Vesinäytteet ja niistä mitatut suureet

Tehtaan lyhenne	Näyte-erä	Sarja	Näytepiste
IM/ÄÄ/KA	E1/E2	S1/S2/S3	V1/V2/V3/V4

Näytepiste	Selite
V1	Ioninvaihtosarjalle tuleva vesi
V2	Vesi kationinvaihtimen (K) jälkeen
V3	Vesi heikon anioninvaihtimen (A1) jälkeen
V4	Vesi vahvan anioninvaihtimen (A2) jälkeen

• Imatralta

- IM E1 S1 V1&V2&V3&V4
- IM E1 S2 V1&V2&V3&V4
- IM E1 S3 V1&V2&V3&V4
- IM E1 S1 V1&V2&V3&V4
- IM E1 S2 V1&V2&V3&V4
- IM E1 S3 V1&V2&V3&V4

A1 ja A2 eri säiliöissä

• Äänekoskelta

- ÄÄ E1 S3 V1&V2&V4
- ÄÄ E2 S3 V1&V2&V4

A1 ja A2 samassa säiliössä

• Kaukaalta

- KA E1 S1 V1&V2&V4
- KA E1 S2 V1&V2&V4
- KA E1 S3 V1&V2&V4

A1 ja A2 samassa säiliössä

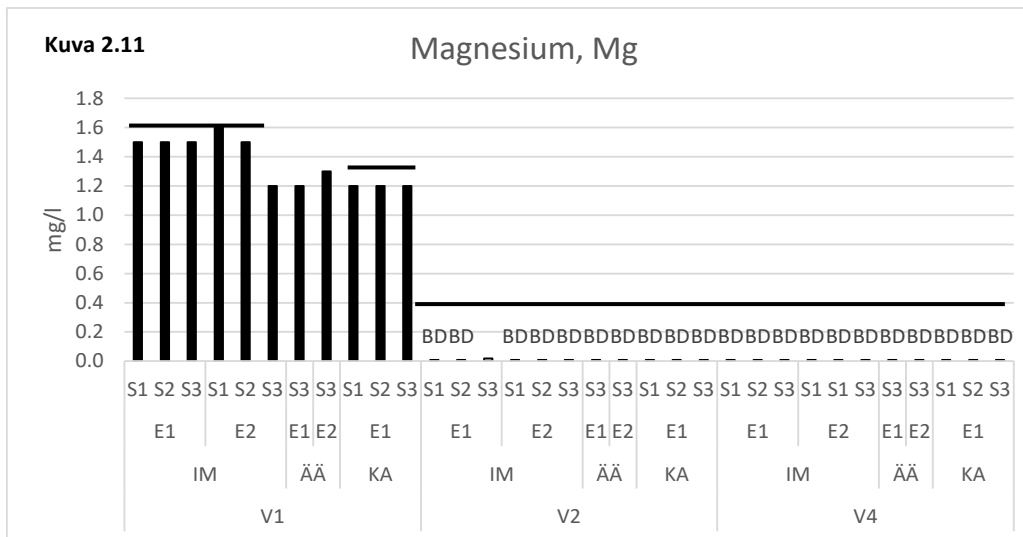
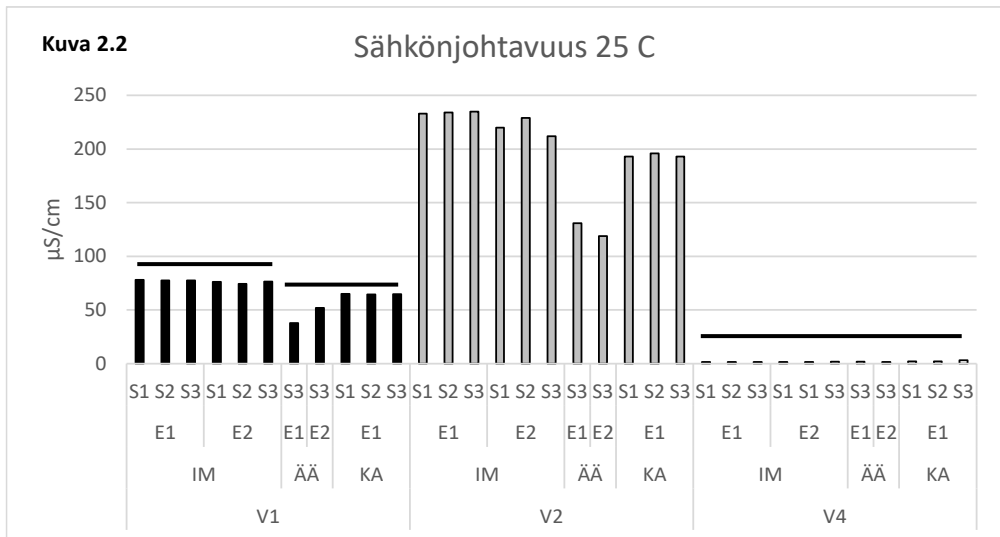
• Mitatut suureet

- pH, EC (sähkönjohtavuus) ja alkaliteetti
- **TOC**, TIC, NO₃, Kok-N, **Cl**, **Na**, K, Mg ja Ca sekä **S (SO₄)** ja **Si (SiO₂)** suuruusluokassa ppm (mg/l)
- NH₄, Al, As, Ba, Cr, **Cu**, Mo ja Ni suuruusluokassa ppb (µg/l)
- Ag, B, Be, Cd, Co, **Fe**, Hg, Mn, P, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, U ja Zn määrittämissuureissa

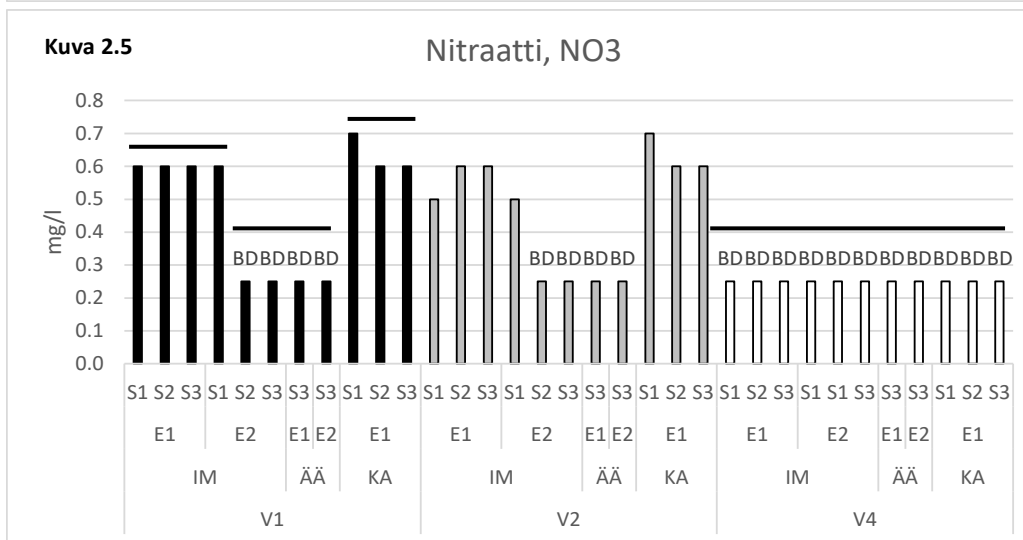
Taulukko 15. Lisävesi.

Lisävesi ennen lisävesisäiliötä		
Johtokyky	mS/m	≤ 0,008
SiO ₂	µg/kg	≤ 5
Na	µg/kg	≤ 3
Cl	µg/kg	≤ 3
SO ₄	µg/kg	≤ 3
TOC	µg/kg	< 200

Tulevan veden V1 laadussa eroja tehtaiden välillä, mutta ionin-
vaihtimet poistavat epäpuhtaudet eikä lähtevässä vedessä V4 eroja



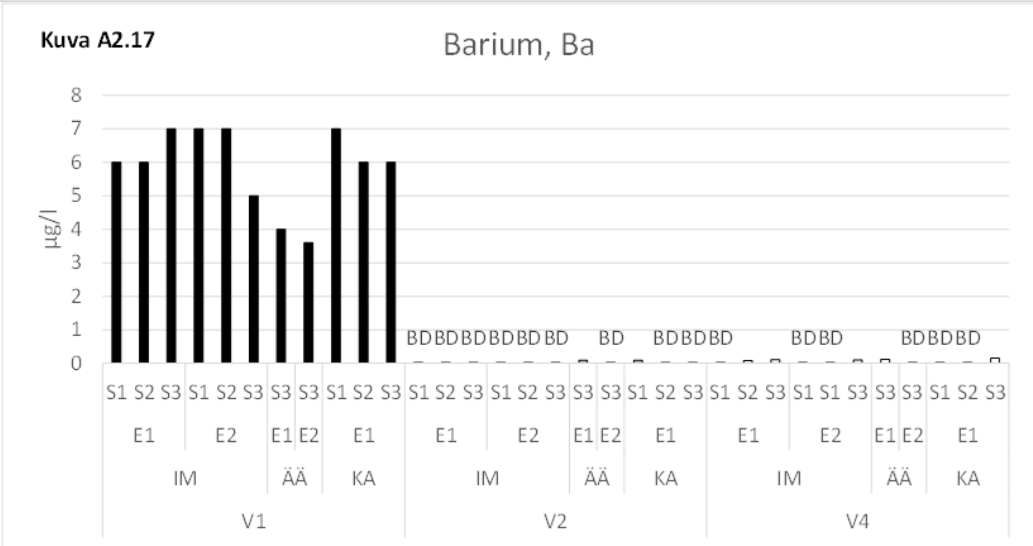
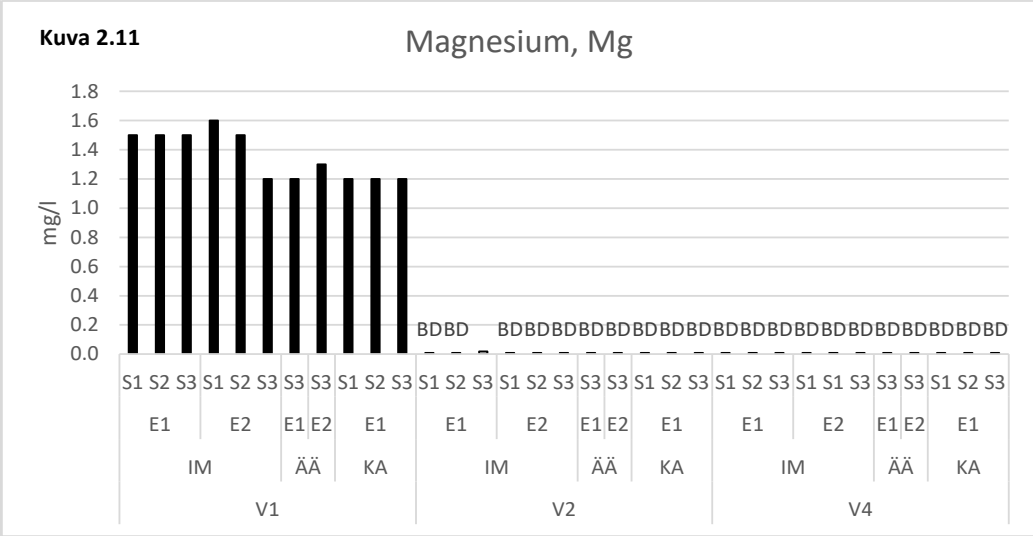
- Imatralla
 - Korkeampi EC, Cl ja Na kuin Äänekoskella ja Kaukaalla
 - Korkeampi TIC, Mg ja K (sekä As) kuin Kaukaalla
- Äänekoskella
 - Korkeampi alkaliteetti kuin Imatralla ja Kaukaalla
 - (Korkeampi Cu kuin Imatralla)
 - (Matalampi Ba kuin Imatralla ja Kaukaalla)
- Kaukaalla
 - Korkeampi Kok-N kuin Imatralla ja Äänekoskella
 - Korkeampi NO₃ (ja Sr) kuin Äänekoskella



Kuva 2.10

Kalsium, Ca

Location	Depth	Sample	Ca (mg/l)
V1	E1	S1	4.0
		S2	3.9
		S3	3.8
	E2	S1	4.0
		S2	3.8
		S3	3.0
	ÄÄ	S3	3.1
		S3	3.1
		S3	3.5
	KA	S1	3.5
		S2	3.5
		S3	3.5
V2	E1	S1	0.4
		S2	0.4
		S3	0.4
	E2	S1	0.4
		S2	0.4
		S3	0.4
	ÄÄ	S3	0.4
		S3	0.4
		S3	0.4
	KA	S1	0.4
		S2	0.4
		S3	0.4
V4	E1	S1	0.4
		S2	0.4
		S3	0.4
	E2	S1	0.4
		S1	0.4
		S3	0.4
	ÄÄ	S3	0.1
		S3	0.1
		S3	0.1
	KA	S1	0.1
		S2	0.1
		S3	0.1



-  **Teollisuuden Vesi**

Kuva 2.13

Natrium, Na

Group	Sample	Label	Concentration (mg/l)
V1	S1		7.1
	S2	E1	7.3
	S3		6.9
	S1		7.7
	S2	E2	6.8
	S3		6.2
	S3	E1	2.5
	S3	E2	3.7
	S1	E1	3.8
	S2		3.8
	S3		3.8
	S3		3.8
V2	S1		0.1
	S2	E1	0.4
	S3		0.3
	S1		0.1
	S2	E2	0.1
	S3		0.1
	S3	E1	0.4
	S3	E2	0.1
	S1		0.1
	S2	E1	0.1
	S3		0.1
	S3		0.1
V4	S1		0.3
	S2	E1	0.3
	S3		0.1
	S1		0.1
	S1	E2	0.1
	S3		0.1
	S3	E1	0.3
	S3	E2	0.1
	S1		0.1
	S2		0.1
	S3		0.1
	S3		0.1

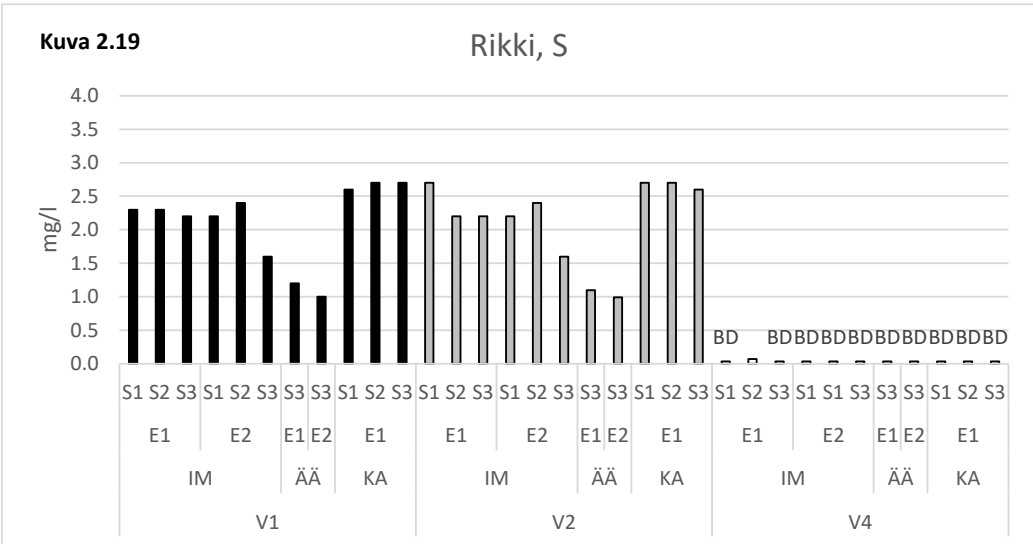
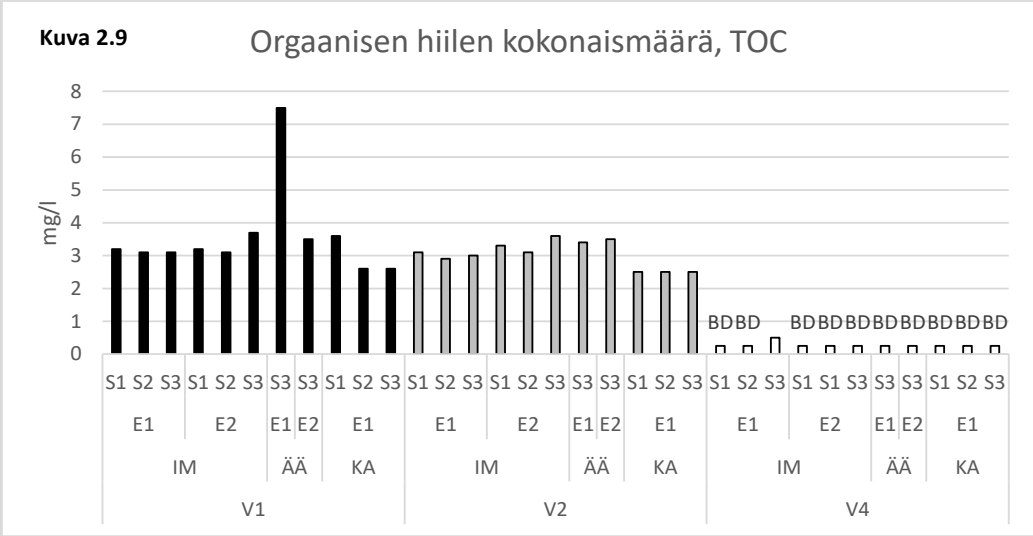
- Kationinvaihtohartsit poistavat
 - NH_4
 - K, **Na**, Ca, Mg
 - (Al, As, Ba, Sr, U)

Kuva 2.7

Kloridi, Cl

The chart displays chloride concentration in mg/l for three water samples (V1, V2, V4) across different locations (IM, ÄÄ, KA) and depths (E1, E2, S3). The y-axis ranges from 0 to 18 mg/l. The bars are color-coded: black for V1, grey for V2, and white for V4. The data is as follows:

Sample	Location	Depth	Concentration (mg/l)
V1	IM	S1	16.0
		S2	15.0
		S3	15.0
		S1	15.0
		S2	15.0
		S3	15.0
	ÄÄ	S3	2.0
		E1	10.0
		E2	10.0
	KA	S1	10.0
		S2	10.0
		S3	10.0
V2	IM	S1	16.0
		S2	15.0
		S3	15.0
		S1	15.0
		S2	15.0
		S3	15.0
	ÄÄ	S3	8.8
		E1	9.8
		E2	9.8
	KA	S1	10.0
		S2	10.0
		S3	10.0
V4	IM	S1	0.5
		S2	0.5
		S3	0.5
		S1	0.5
		S2	0.5
		S3	0.5
	ÄÄ	S3	0.5
		E1	0.5
		E2	0.5
	KA	S1	0.5
		S2	0.5
		S3	0.5



- teonisuuden Vesi**

Kuva 2.16

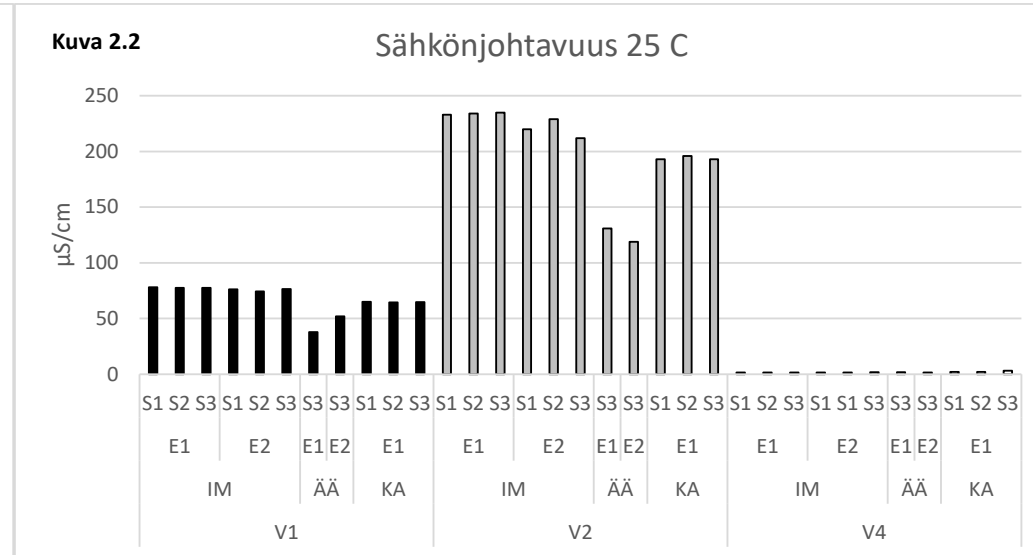
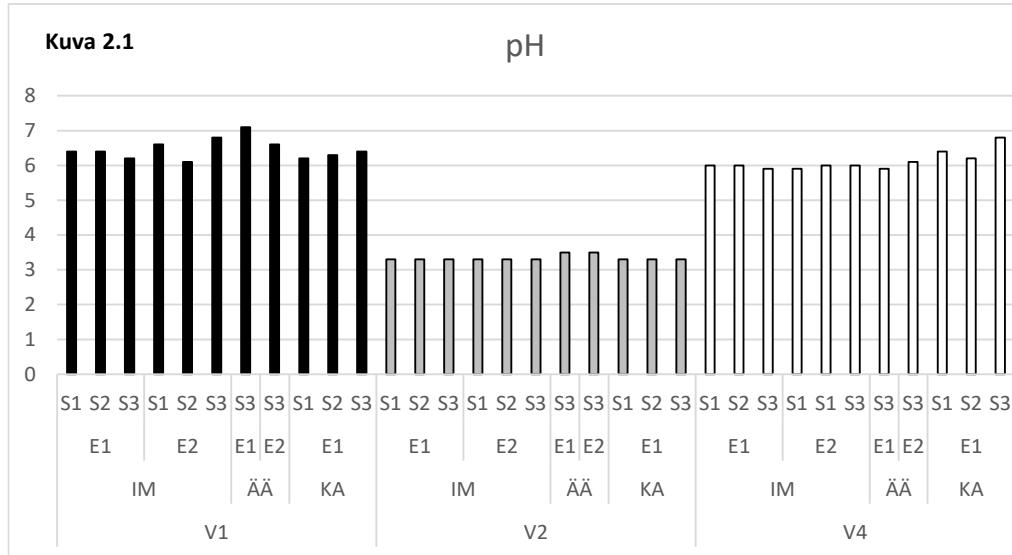
SIO₂

The chart displays SIO₂ concentrations in mg/l. The y-axis ranges from 0 to 6 mg/l. The x-axis is divided into three sections: V1, V2, and V4. Each section contains sampling points S1, S2, and S3, which are further categorized by location (IM, E1, E2, ÄÄ, KA). The bars are color-coded: black for V1, grey for V2, and white for V4.

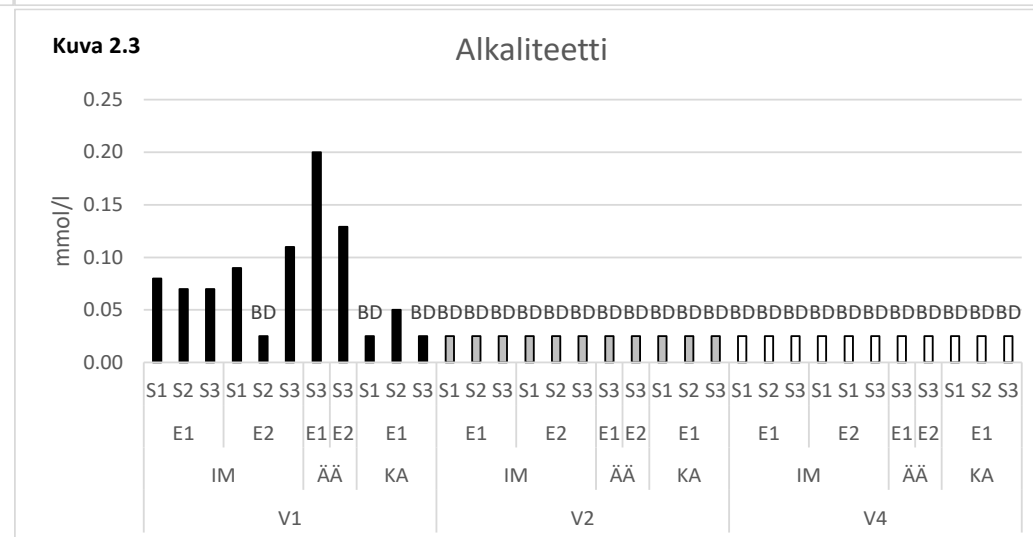
Vegetation Type	Location	S1 (mg/l)	S2 (mg/l)	S3 (mg/l)		
V1	IM	3.0	3.0	3.0		
		5.1	3.3	4.5		
		3.5	4.6	3.1		
	E1	2.9	2.8	2.8		
		E2	3.1	3.0	3.0	
			4.4	4.3	4.2	
	ÄÄ		3.4	4.5	2.9	
		KA	2.9	2.9	2.9	
			V2	IM	3.1	3.0
	4.4				4.3	4.2
	3.4	4.5			2.9	
	E1	3.1		3.0	3.0	
E2		4.4		4.3	4.2	
		3.4		4.5	2.9	
	ÄÄ	2.9		2.9	2.9	
KA		2.9		2.9	2.9	
		V4		IM	0.1	0.1
	0.1				0.1	0.1
0.1	0.1				0.1	
E1	0.1			0.1	0.1	
	E2		0.1	0.1	0.1	
			0.1	0.1	0.1	
ÄÄ			0.1	0.1	0.1	
	KA		0.1	0.1	0.1	

- 
- Teollisuuden Vesi

Ioninvaihtosarjat toimivat: anioninvaihtohartsit



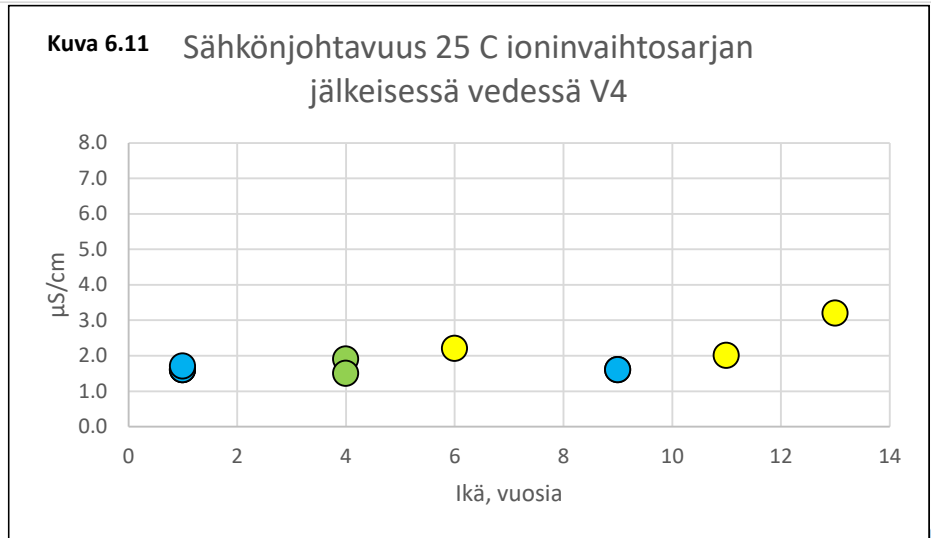
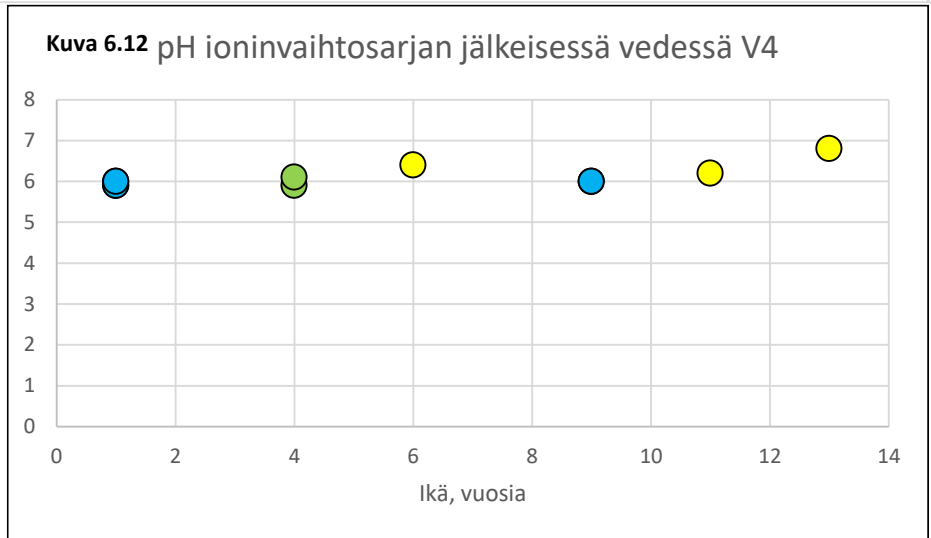
- pH laskee kationinvaihtohartsien jälkeen, kun suolat muuttuvat hapoiksi ja nousee takaisin anioninvaihtohartsien jälkeen
- Sähkönjohtavuus nousee kationinvaihtohartsien jälkeen, koska hapoilla suurempi sähkönjohtavuus kuin suoloilla, mutta putoaa anioninvaihtohartsien jälkeen



Kuva 2.1

pH

Group	Condition	Sub-condition	pH Value
V1	E1	S1	6.4
		S2	6.4
		S3	6.2
	E2	S1	6.6
		S2	6.1
		S3	6.8
	IM	S1	7.1
		S2	6.6
		S3	6.4
	ÄÄ	S1	6.3
		S2	6.3
		S3	6.4
KA	S1	6.3	
	S2	6.3	
	S3	6.4	
V2	E1	S1	3.3
		S2	3.3
		S3	3.3
	E2	S1	3.3
		S2	3.3
		S3	3.3
	IM	S1	3.3
		S2	3.3
		S3	3.3
	ÄÄ	S1	3.5
		S2	3.5
		S3	3.5
KA	S1	3.3	
	S2	3.3	
	S3	3.3	
V4	E1	S1	6.0
		S2	6.0
		S3	5.9
	E2	S1	5.9
		S2	6.0
		S3	6.0
	IM	S1	5.9
		S2	5.9
		S3	6.0
	ÄÄ	S1	5.9
		S2	6.1
		S3	6.1
KA	S1	6.4	
	S2	6.2	
	S3	6.8	



Hartsinäytteet ja kokeet

Tehtaan lyhenne	Näyte-erä	Sarja	Näytepiste	Ennen elvytystä / elvytyksen jälkeen
IM/ÄÄ/KA	E1/E2	S1/S2/S3	K/A1/A2	E/J

- Imatralta

- IM E1 S1 K/A1/A2 E/J
- IM E1 S2 K/A1/A2 E/J
- IM E1 S3 K/A1/A2 E/J
- IM E1 S1 K/A1/A2 E/J
- IM E1 S2 K/A1/A2 E/J
- IM E1 S3 K/A1/A2 E/J

- Äänekoskelta

- ÄÄ E1 S3 K/A1/A2 E/J
- ÄÄ E2 S3 K/A1/A2 E/J

A1 ja A2 samassa säiliössä

- Kaukaalta

- KA E1 S1 K/A1/A2 E/J
- KA E1 S2 K/A1/A2 E/J
- KA E1 S3 K/A1/A2 E/J

A1 ja A2 samassa säiliössä

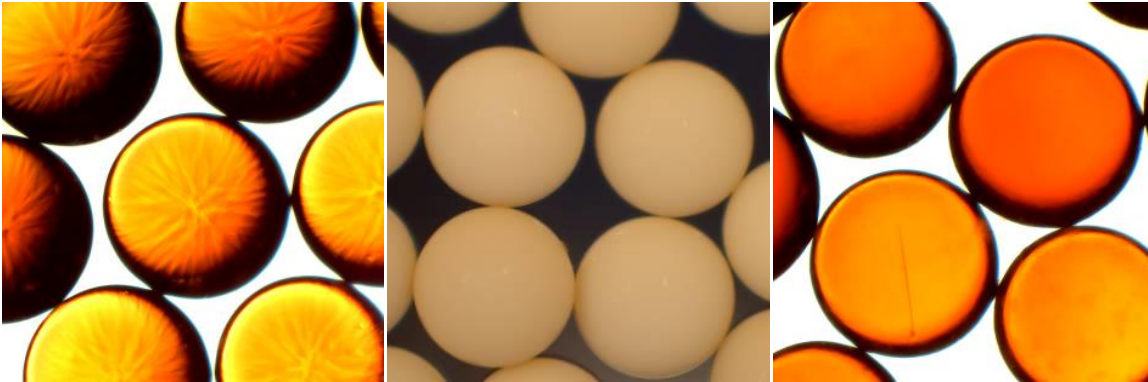
A1 ja A2 eri säiliöissä

- Mikroskopointi
- Kapasiteettikokeet
- Liuotuskokeet suolahapolla ja lipeä-ruokasuolalla, joista mitattiin

- **Na**: liuennut pitoisuus enimmillään > 10 g/l
- **TOC**, **Mg**, **Ca** ja **S (SO₄)**: liuennut pitoisuus enimmillään > 100 mg/l
- **Al**, **K** ja **Si (SiO₂)**: liuennut pitoisuus enimmillään > 10 mg/l
- **As**, **Ba**, **Fe** ja **Sr** : liuennut pitoisuus enimmillään > 1 mg/l
- **B**, **Co**, **Cr**, **Cu**, **Hg**, **Mn**, **Mo**, **Ni** ja **P**: liuennut pitoisuus enimmillään > 10-100 µg/l
- **Ag**, **Be**, **Cd**, **Pb**, **Sb**, **Se**, **Sn**, **Ti**, **Tl**, **U**, **V** ja **Zn**: liuennut pitoisuus enimmillään määrittämissä määritysrajan tuntumassa/alla

Hartsien mikroskopointi: ei rikkiäisiä/turvonneita hartseja

- Imatran S2 K (2012), A1 (2019) ja A2 (2012)



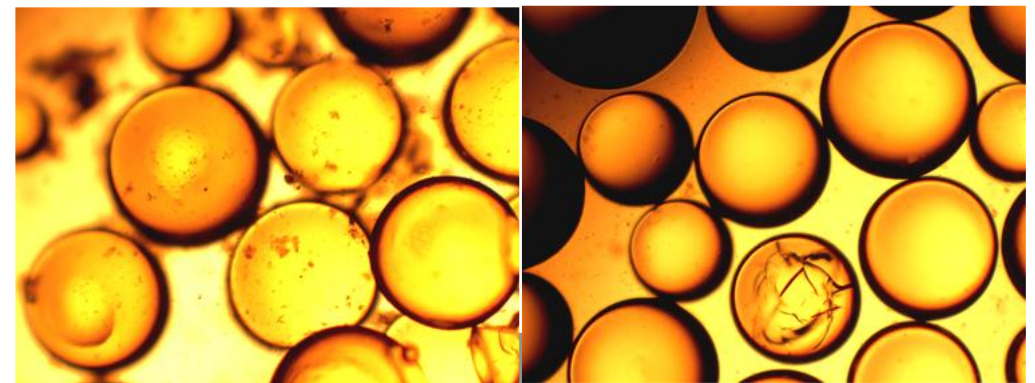
- Kaukaan S3 K (2008), A1 (2016) ja A2 (2016)



- Äänekosken S3 K (2017), A1 (2017) ja A2 (2017)

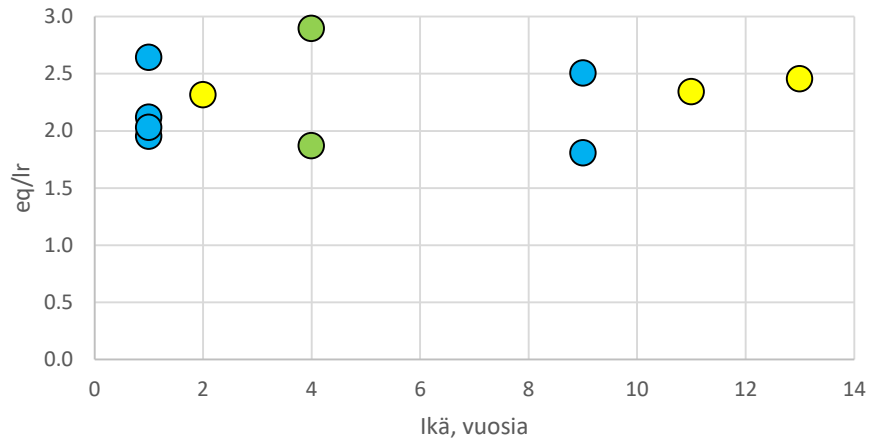


- Likaantunut ja vaurioitunut vertailuharts

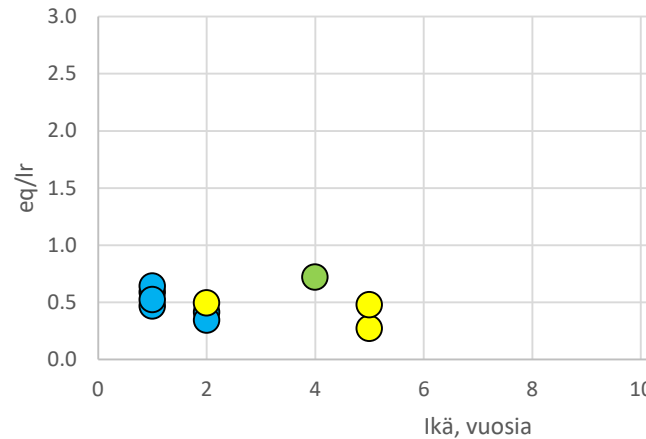


Kapasiteettikokeet

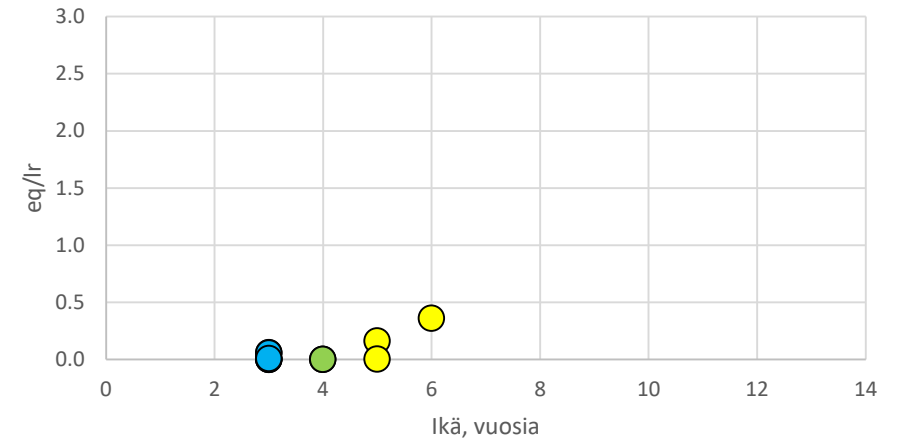
Kuva 6.1 Kationinvaihtimen kapasiteetti



Kuva 6.4 Heikon anioninvaihtimen heikko ka

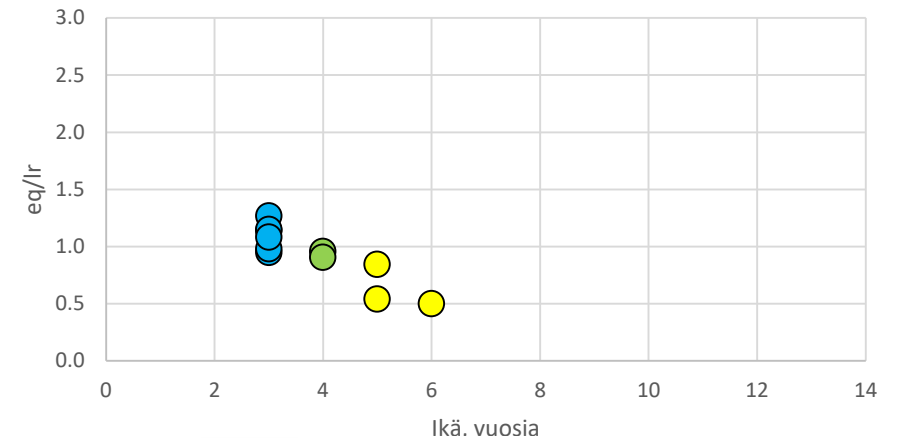


Kuva 6.8 Vahvan anioninvaihtimen heikko kapasiteetti

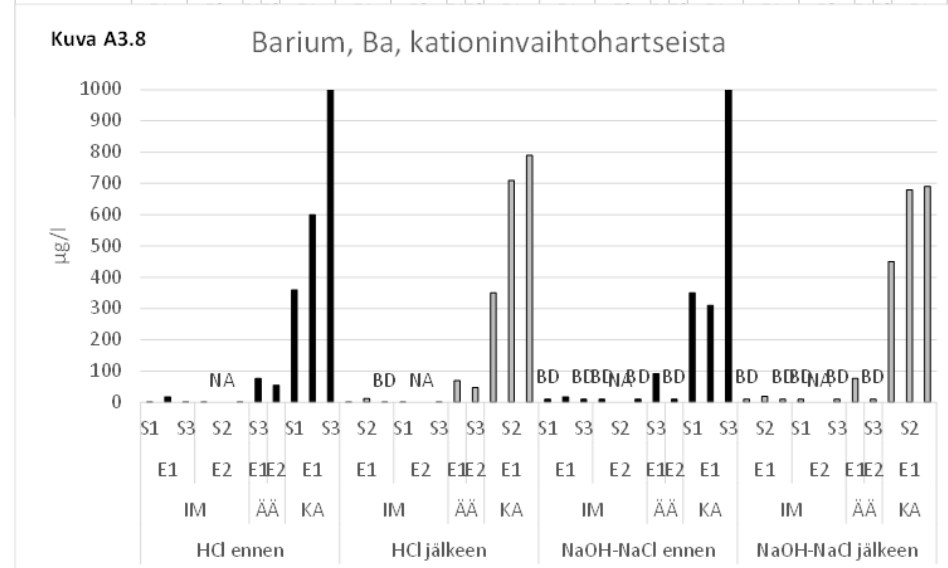
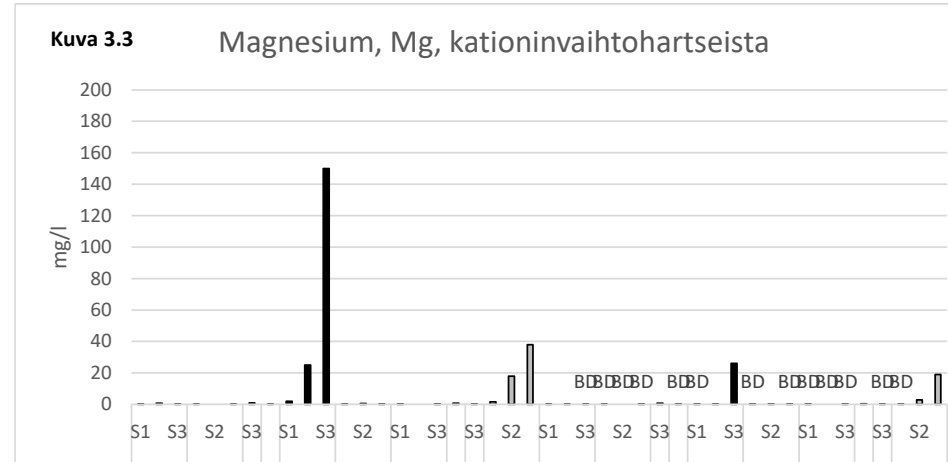
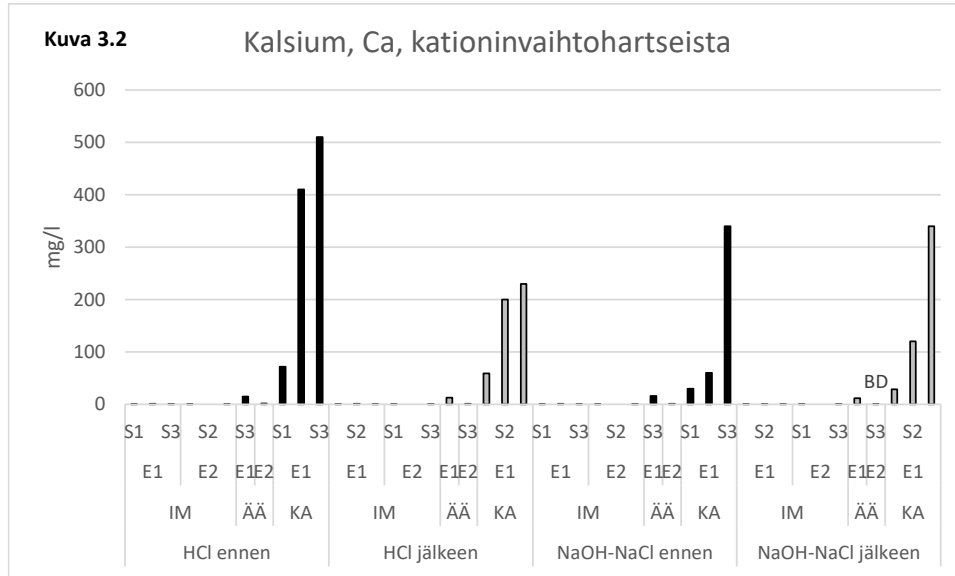


- Kationinvaihtimien kapasiteeteilla ei yhteyttä kationinvaihtohartsien ikään
- Heikkojen anioninvaihtimien kapasiteeteilla ei yhteyttä heikkojen anioninvaihtohartsien ikään
- Vahvojen anioninvaihtohartsien heikko kapasiteetti nousi ja vahva kapasiteetti laski vahvojen anioninvaihtohartsien iän kasvaessa

Kuva 6.7 Vahvan anioninvaihtimen vahva kapasiteetti

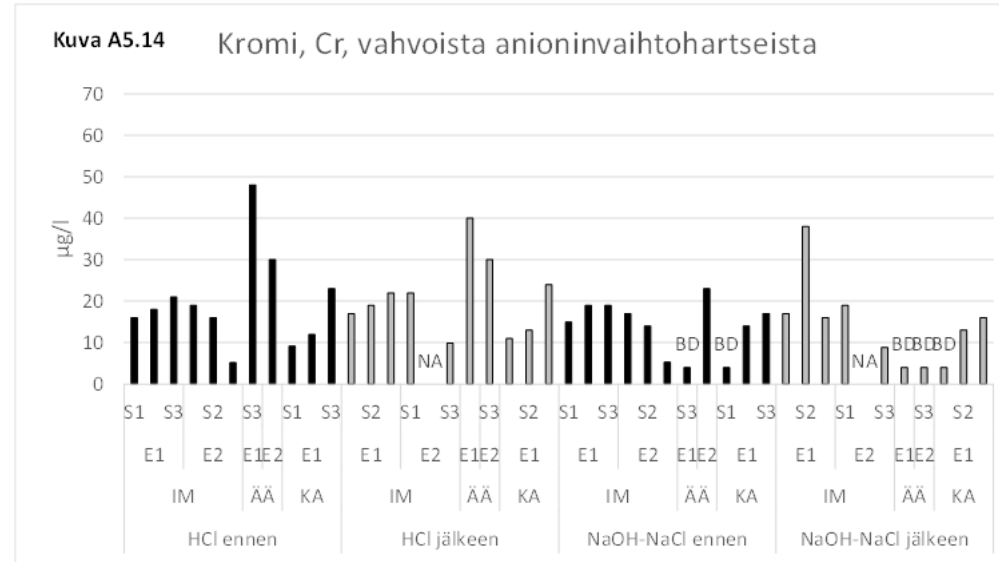
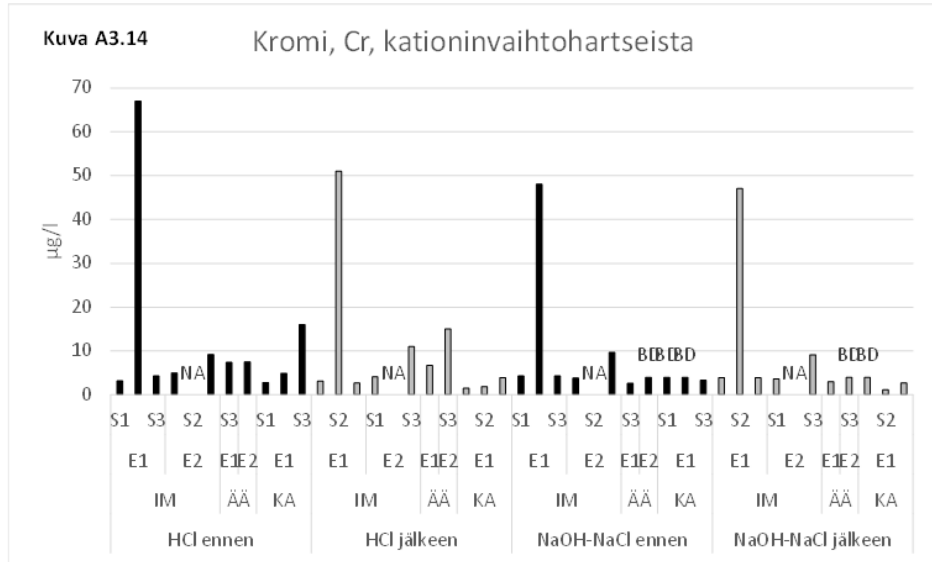


Kationinvaihtohartseihin sitoutuneet kationit liukenivat suolahappoon ja osin myös lipeä-ruokasuolaan liuotuskokeissa



- Kaukaan hartseista liukeni eniten kationeja (Ca, Mg, Al, Ba, Mn ja Sr)
S1 (2019) < S2 (2010) < S3 (2008)
- Imatran suolahappopestyistä hartseista kationeja liukeni vain vähän
S1 (2020) ≈ S2 (2012) ≈ S3 (2020) ≈ 0
- Kationinvaihtohartsit poistivat
 - NH_4
 - K, Na, Ca ja Mg
 - (Al, As, Ba, Sr ja U)

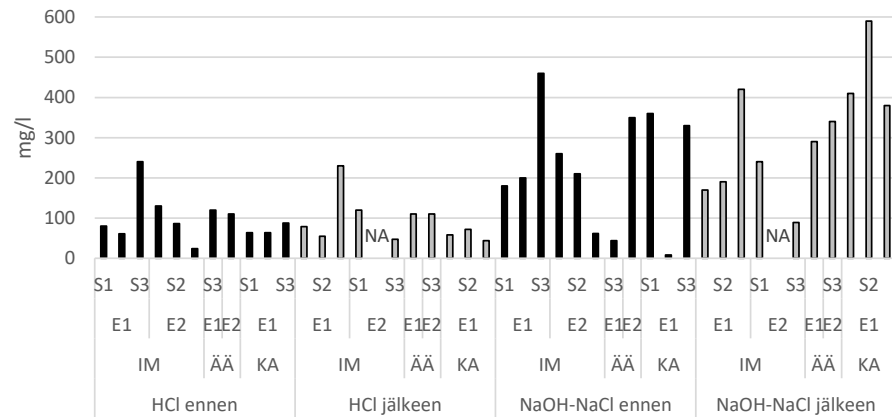
Osa alkuaineista sitoutuu sekä kationinvaihtohartseihin että anioninvaihtohartseihin ja liukenee niistä liuotuskokeissa



- Imatran vanhimmasta kationihartsista S2 (2012) liukeni kobolttia ja kromia
- Kationinvaihtohartsit poistivat
 - NH_4
 - K, Na, Ca ja Mg
 - (Al, As, Ba, Sr ja U)
- Heikot anioninvaihtohartsit poistivat
 - TOC, Kok-N ja NO_3
 - Cl, Cr, Cu ja S (SO_4)
- Vahvat anioninvaihtohartsit poistivat
 - Si (SiO_2)

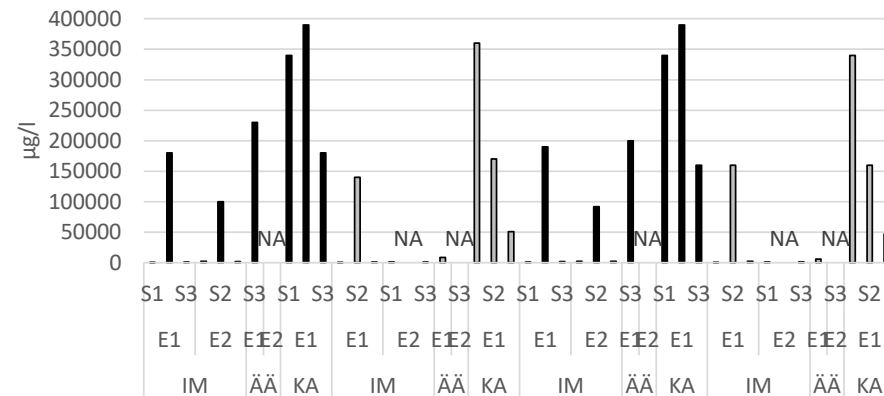
Anioninvaihtohartseihin sitoutuneet anionit liukenivat lipeä-ruokasuolaan ja osin myös suolahappoon liuotuskokeissa

Kuva 5.1 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä, TOC vahvoista anioninvaihtohartseista

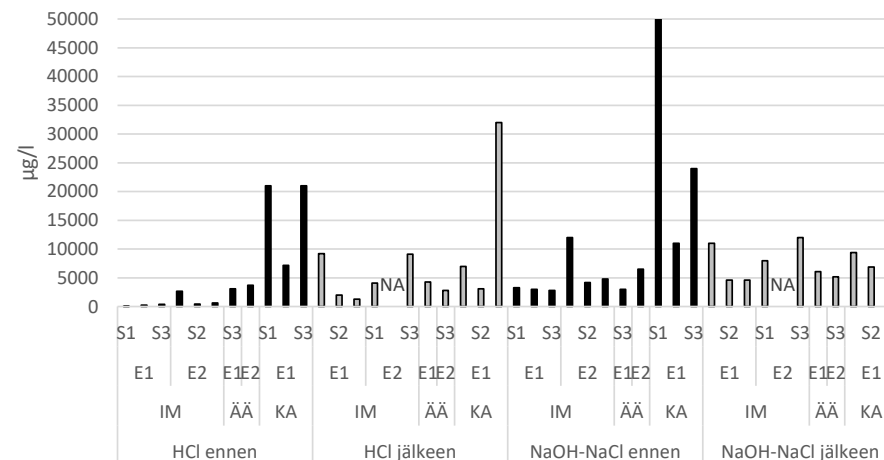


- Ei yhteyttä anioninvaihtohartsien ikään
IM S1 (2020&2020) S2 (2019&2012) S3 (2020&2020)
ÄÄ S3 (2017&2017)
KA S1 (2019&2015) S2 (2016&2016) S3 (2016&2016)
- Heikot anioninvaihtohartsit poistivat
 - TOC, Kok-N ja NO_3
 - Cl, Cr, Cu ja S (SO_4)
- Vahvat anioninvaihtohartsit poistivat
 - Si (SiO_2)

Kuva 4.11 Rikki, S, heikoista anioninvaihtohartseista



Kuva 5.9 Pii, Si, vahvoista anioninvaihtohartseista



Johtopäätökset, suositukset ja pohdinnat

- Lähtevän ja tulevan veden jatkuvatoimiset mittaukset (Na, SiO₂, TOC) sekä mittareiden kalibrointi
- Hartsien käyttöjakson (elvytysvälin) kalibrointi
- Suolahappopesu kationinvaihtohartsille ja lipeä-suolapesu anioninvaihtohartsille
- Hartsipankki sekä hartsien mikroskopointi ja liuotus/kapasiteettikokeet
- Hartsien haluttu käyttöikä vs. käytön aikaiset toimenpiteet (CAPEX vs. OPEX)?



Ioninvaihto soodakattiloiden lisäveden valmistuksessa – Seuranta, hallinta ja toimenpiteet

Kysymyksiä?

Kiitos keskustelusta!

maiya.vidqvist@teollisuudenvesi.fi 040-5031258

anu.kettunen@teollisuudenvesi.fi 040-5112144