

APPENDIX I

Project budget

SKYREC
INCREASING RECOVERY BOILER ELECTRICITY GENERATION TO A NEW LEVEL

	Ordered	Offers	2008 Paid	2009 Paid	2010 Ordered	2010 Reserved
WP1 New recovery boiler concepts						
S1	Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers					
	- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Wood + lea	16 500,00 €			16 500,00 €	
	- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Biosludge	7 100,00 €			7 100,00 €	
S2	Increasing electricity generation from current recovery boilers					
	- Pulp mill optimal steam pressure levels	16 000,00 €			16 000,00 €	
	- project reservation, left					9 000,00 €
S3	Recovery boiler as once-through boiler					
	- LUT: Recovery boiler as once-through boiler	33 800,00 €		33 800,00 €		
		110000	89 900,00 €			
WP2 Increasing superheated steam temperature						
T1	Analyzing and utilizing existing knowledge					
	- TKK (reservation)		25 000,00 €			25 000,00 €
T2	New superheater materials, choosing					
T3	Corrosion chemistry with high steam values					
	- ÅA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, laborat	37 000,00 €		15 000,00 €	22 000,00 €	
	- VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater n	108 000,00 €		20 800,00 €	87 200,00 €	
T4	Choosing superheater materials for high temperatures					
		175000	170 000,00 €			
WP3 Increasing recovery boiler pressure						
P1	Analyzing and utilizing existing knowledge					
	- FRBC material recommendation (KTR)		25 000,00 €			5 000,00 €
P2	Ceramic and metallic components					
	- OY: Ceramics in furnace	15 000,00 €			15 000,00 €	
P3	Effect of furnace operation					
P4	Furnace materials in high pressure materials					
	- Boildec: Material testing in furnace	100 264,00 €		19 600,00 €	2 264,00 €	78 400,00 €
	- Boildec: Material testing in furnace (reservation)		50 000,00 €			
	- VTT: Analyzes for Boildec tests	29 000,00 €		9 000,00 €	20 000,00 €	
	- VTT: Analyzes for Boildec extra tests		10 000,00 €			10 000,00 €
		250000	244 064,00 €			
WP4 Ensuring boiler and feedwater quality						

V1	Analyzing and utilizing existing knowledge					
	- water quality and water treatment recommendations		25 000,00 €			5 000,00 €
	- Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their ap	45 500,00 €		18 000,00 €	27 500,00 €	
	- OY: Reduction of TOC from recovery boiler make-up v	10 000,00 €			10 000,00 €	
V2	Development of chemicals testing					
	- VTT (reservation)		40 000,00 €			40 000,00 €
V3	Testing oxygen scavenging chemicals					
	- VTT: Magnetite formation	65 000,00 €		19 500,00 €	45 500,00 €	
V4	Formation of magnetite layer in autoclave					
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler					
		220000	227 800,00 €			
WP5 Co-ordination etc.						
K1	Coordinator	4 000,00 €		2 000,00 €		
K2	Secretarial work					
K3	Meetings, information distribution		28 460,00 €	2 690,00 €	12 770,00 €	8 000,00 €
K4	Translations		10 000,00 €			
		30000				
Summ		785000	774 224,00 €	27 600,00 €	192 424,00 €	345 200,00 €
						102 000,00 €
						447 200,00 €
	Ordered work	551 764,00 €				
	Reservations	222 460,00 €				
	Total (offers)	774 224,00 €				
	Paid work (15.1.2010)	220 024,00 €				
	Reported to TEKES (31.10.2009)	139 559,00 €				
	Difference	80 465,00 €				
	Funding from participants total	455 000,00 €				
	Funding from participants collected (15.3.2010)	455 000,00 €				
	Funding from participants to be collected 2010	- €				
	Funding from TEKES total	350 000,00 €				
	Funding from TEKES (15.1.2010)	69 779,50 €				
	Funding from TEKES to be received 2010-2011	280 220,50 €				

2011

	Reserved
	Offer
12345	not ordered
	Ordered
	Paid

20 000,00 €

50 000,00 €

20 000,00 €

2 000,00 €

5 000,00 €

10 000,00 €

107 000,00 € | 774 224,00 €

APPENDIX II

Project schedule

SKYREC - schedule



- V2 Development of chemicals testing
- VTT (reservation)
- V3 Testing oxygen scavenging chemicals
- VTT: Magnetite formation
- V4 Formation of magnetite layer in autoclave
- V5 Formation of magnetite layer in recovery boiler

WP5 Coordination and other

- K1 Coordinator
- K2 Secretary services
- K3 Meetings and communication
- K4 Translations

Original start date for project 1.1.2008
 Decision from TEKES 24.4.2008
 Organisation meeting 5.6.2008
 Second meeting 18.9.2008
 First order 30.10.2008
 Intermediate report nro 1 to TEKES 1.1.2008 - 30.4.2008
 Intermediate report nro 2 to TEKES 1.5.2008 - 31.10.2008
 Intermediate report nro 3 to TEKES 1.11.2008 - 30.4.2009
 Intermediate report nro 4 to TEKES 1.5.2009 - 31.10.2009
 Intermediate report nro 5 to TEKES 1.11.2009 - 30.6.2010
 Intermediate report nro 6 to TEKES 1.7.2010 - 30.12.2010
 Intermediate report nro 7 to TEKES 1.1.2011 - 30.6.2011
 Final report to TEKES

Sep Oct

- reservation
- original schedule
- extended schedule (if needed)
- forecast
- x

preliminary report
- a

final report accepted



APPENDIX III

**Lappeenranta University of Technology:
Pulp mill optimal steam pressure levels –
Question list to mills**



Markus Nieminen

22.2.2010

JAKELU: Soodakattilayhdistyksen yhdyshenkilöt

Suomen Soodakattilayhdistyksen SKYREC-kehityshanke

SELLUTEHTAAN OPTIMAALISET HÖYRYPAINETASOT - PROJEKTI

Suomen Soodakattilayhdistys haluaa selvittää mahdollisuudet ja keinot käytössä olevien sellutehtaiden rakennusasteen nostamiseksi. Selvitystyötä varten keräämme tietoa tehtailla käytössä olevista painetasoista ja syistä nykyisten painetasojen valintaan. Ohessa työn tutkimussuunnitelma.

Tehdas		
Käyttöönottovuosi (suurimmat uudistukset)		
Painetasot	Paine bar (g)	Lämpötila °C
Tuorehöyry		
Tuorehöyry 2		
Nuohoushöyry		
Välipaine		
Välipaine 2		
Matalapaine		
Matalapaine 2		
Muu höyry (esim. lauhdeperä)		

Tärkeimmät syyt nykyisten painetasojen valintaan:

Tiedot painetasoista pyydetään lähettämään sihteeristöön Markus Niemiselle viimeistään **17.3.2010** sähköpostilla markus.nieminen@poyry.com tai faxilla 010 33 21163.

APPENDIX IV

**Lappeenranta University of Technology:
Once-through and reheater recovery boiler concepts –
Final report 17.02.2009**



Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta, Energiatekniikka

Vakkilainen Esa, Kaikko, Juha, Hamaguchi, Marcelo

Once-through and reheater recovery boiler – concept studies

Final report 15.2.2010

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology. Department of Energy Technology
PL 20
53851 LAPPEENRANTA

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta. Energiatekniikan osasto
PL 20
53851 LAPPEENRANTA

LUT ENERGY



Vakkilainen Esa, Kaikko, Juha, Hamaguchi, Marcelo

Once-through and reheater recovery boiler – concept studies

Final report 15.12.2009

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology. Department of Energy Technology
PI 20
53851 LAPPEENRANTA

Summary

The starting point of this study was increasing kraft pulp mill electricity generation. It has already considerably improved though higher main steam pressure and temperature values.

This research focuses on a new pulp mill with a large recovery boiler at nominal capacity 5500 tds/24h (as fired liquor) which runs at about 200 kg/s steam flow. This study considers both the pulp mill with biomass boiler as well as pulp mill without biomass boiler.

In this study several recovery boiler concepts were compared with the whole pulp mill energy balance being considered. The studied concepts are

- A. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (reference Joutseno)
- B. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (reference Kymi)
- C. Natural circulation 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (reference Yonago)
- D. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (reference SoTu)
- E. Natural circulation 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (SkyRec)
- F. Once-through 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (SkyRec+)

Steam and electricity generation for each recovery boiler case was calculated. The steam production increases from Case A to Case B because of higher black liquor dry solids and more air preheating. The steam production increases from Case B to Case C because of high pressure preheating. The recovery boiler steam flow starts decreasing as further increases in main steam parameters require more heat.

As can be seen the modern recovery boiler Case C does produce about 20 % more electricity than roughly ten years ago, case A. Reheating cases E and E160 seem to give only marginally better electricity production. The only alternative seems to be to increase the main steam temperature to 540 °C, Cases D and F. The pulping electricity usage is not constant. The main parameter that changes is the recovery boiler feedwater pump power requirement.

Electricity generation does not depend a lot on how the boiler steam side is configured. Reheating and once-through appear only marginally better when considering the recovery boiler electricity generation.

The increase in electricity generation seems very profitable up to case C. This confirms the rationality of design choices that have lead to the present recovery boiler. Case A costs more than it should have if it were built today. The reason is larger than required superheating surface and smaller than currently used superheater tube size. From cost of additional power, going to SoTu concept of 540 °C steam seems desirable. Currently the corrosion issues have not yet been solved so in this study we assume that superheaters do not corrode. Reheater boiler concept seems not at all profitable. The additional electricity generation was only marginal. Once-through recovery boiler did produce as much additional electricity as the SoTu concept of 540 °C steam. The corrosion issues still remain the same.

Yhteenveto

Tutkimuksen lähtökohtana on sellutehtaan sähköenergian kehityksen parantaminen. Sellutehtaan sähköenergiaa ovat parantaneet erilaiset jo käytetyt tavat kuten pähöyryn lämpötilan tai paineen nosto.

Tässä tutkimuksessa on otettu lähtökohdaksi kokonaan uusi sellutehdas, jossa nimelliskooltaan 5500 tka/24h (polttolipeänä) soodakattila ajaa noin 200 kg/s höyrykuormaa. Tarkasteluna on käsitelty sekä soodakattilan että voimakattilan muodostamaa kokonaisuutta samoin kuin pelkästään soodakattilan muodostamaa kokonaisuutta.

Tässä tutkimuksessa tarkastellaan useita soodakattila vaihtoehtoja. Kussakin tapauksessa on energiataseena käytetty koko sellutehtaan energiatasetta. Tutkitut tapaukset ovat

- A. Luonnonkierto 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (kuten Joutseno)
- B. Luonnonkierto 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (kuten Kymi)
- C. Luonnonkierto 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (kuten Yonago)
- D. Avustettu kierto 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (kuten SoTu)
- E. Luonnonkierto 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (SkyRec) Välitulistus!
- F. Läpivirtaus 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (SkyRec+) Välitulistus!

Kullekin tapaukselle laskettiin höyryn ja sähkön kehitys. Höyryn määrä nousee kun mustalipeän kuiva-aine kasvaa ja ilman esilämmitys nousee Tapaus A ja Tapaus B. Höyryn kehitys nousee Tapaus B ja Tapaus C koska aletaan käyttää korkeapaine-esilämmitystä. Tämän jälkeen alkaa höyryvirta laskea kun pähöyryn arvoja parannetaan jolloin tarvittava lämpöenergiaa kiloa höyryä kohti nousee.

Kuten huomataan niin moderni soodakattila Tapaus C tuottaa noin 20 % enemmän höyryä kuin suurin piirtein kymmenen vuotta sitten Tapaus A. Välitulistustapaukset E ja E160 näyttää lisäävän sähkön tuotantoa vain hieman. Vaihtoehto on lisätä höyryn lämpötilaa 540 °C, Tapaus D ja F. Sellutehtaan käyttämä sähkö ei pysy vakiona. Erityisesti syöttövesipumpun vaatima sähköteho nousee kattilan paineen noustessa.

Sähkön tuotanto ei näytä olevan merkittävästi riippuvainen siitä millaiseksi vesikiero on valittu. Välitulistus ja läpivirtaus näyttävät antavan vain hieman paremman lopputuloksen soodakattilan sähkön tuotannoksi.

Sähkön lisätuotanto näyttää hyvin kannattavalta aina vaihtoehtoon Tapaus C asti. Tämä vahvistaa että tähän asti on edetty järkevää polkua eteenpäin. Tapaus A maksaa enemmän kuin mitä se maksaisi tänä päivänä. Syynä tähän on suuri tulistinpinta ja pienehkö tulistimien putkikoko. Jos ajatellaan sähkötehoa, SoTu Tapaus 540 °C höyry näyttää hyvinkin kannattavalta. Toistaiseksi korroosion vähentämisessä ei ole varmoja menetelmiä. Tässä tutkimuksessa oletettiin että korroosiota ei tapahdu. Välitulistus soodakattila ei näytä kovinkaan kannattavalta. Lisäsähkön tuotanto oli vain marginaalista. Läpivirtauskonsepti tuotti merkittävästi lisää sähköä samoin kuin Tapaus SoTu koska sähkö 540 °C. Korroosioasiat olisivat läpivirtauskattilalla SoTu vaihtoehtoa vastaavat.

TABLE OF CONTENTS

SUMMARY

YHTEENVETO

ABBREVIATIONS

1	INTRODUCTION	8
1.1	COMMENTS TO TARGETS GIVEN 25.6.2009	8
2	DEVELOPMENT OF RECOVERY BOILER	10
2.1	MAIN STEAM TEMPERATURE	10
2.2	RELATIONSHIP BETWEEN MAIN STEAM VALUES	11
2.3	BLACK LIQUOR DRY SOLIDS	11
3	RECOVERY BOILER CONCEPTS.....	13
3.1	CASE A - MODERN HIGH EFFICIENCY BOILER	13
3.2	CASE B – HIGH EFFICIENCY RECOVERY BOILER.....	14
3.3	CASE C – HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE RECOVERY BOILER	16
3.4	CASE D - ASSISTED CIRCULATION RECOVERY BOILER CONCEPT	17
3.5	CASE E - REHEATER CONCEPTS	18
3.5.1	<i>Case E – High pressure and temperature recovery boiler with reheater concept</i>	<i>18</i>
3.5.2	<i>First choice of reheat temperature.....</i>	<i>18</i>
3.5.3	<i>Comparison of chosen reheat temperature and pressure.....</i>	<i>19</i>
3.5.4	<i>Improving reheat from first premise</i>	<i>20</i>
3.6	CASE F - ONCE-THROUGH RECOVERY BOILER WITH REHEATER CONCEPT.....	21
4	WATER AND STEAM CIRCULATION	22
4.1	LARGE VOLUME BOILERS	22
4.2	NATURAL CIRCULATION BOILER	23
4.3	ASSISTED CIRCULATION	24
4.3.1	<i>Controlled circulation.....</i>	<i>24</i>
4.3.2	<i>La Mont boiler.....</i>	<i>25</i>
4.4	ONCE-THROUGH BOILER	25
4.4.1	<i>Sultzzer Monotube boiler.....</i>	<i>26</i>
4.4.2	<i>Benson-boiler</i>	<i>27</i>
4.4.3	<i>Ramzin-boiler</i>	<i>28</i>
4.4.4	<i>Tube selection for once through boiler</i>	<i>28</i>
4.4.5	<i>Combined circulation.....</i>	<i>29</i>
4.4.6	<i>Departure from nucleate boiling</i>	<i>30</i>
5	MILL BALANCES.....	31
5.1	MILL BASE DIMENSIONING	31
5.2	MILL DEPARTMENT SIZING	32
5.3	MILL STEAM AND ELECTRICITY BALANCES	32
6	BOILER DIMENSIONING	36
6.1	CASE A - MODERN HIGH EFFICIENCY BOILER	39
6.2	CASE B – HIGH EFFICIENCY RECOVERY BOILER.....	42
6.3	CASE C – HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE RECOVERY BOILER	45
6.4	CASE D - ASSISTED CIRCULATION RECOVERY BOILER CONCEPT	48
6.5	CASE E – HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE RECOVERY BOILER WITH REHEAT CONCEPT	50
6.6	CASE F – ONCE-THROUGH RECOVERY BOILER WITH REHEAT CONCEPT	53
6.7	BOILER SIZE COMPARISON.....	57
6.8	BOILER COST AND PROFITABILITY OF ELECTRICITY GENERATING COMPARISON.....	58

7	APROS-STUDIES	59
7.1	MODEL COMPOSITION	59
7.2	INPUT VALUES AND SIMULATION PROCEDURE	61
7.3	RESULTS AND DISCUSSION	62
8	PREHEATER CONCEPTS	64
8.1	AIR PREHEATER CONCEPTS.....	64
8.2	WATER PREHEATER CONCEPTS.....	64
8.3	SOOTBLOWING CONCEPTS	64
8.4	ELECTRICTY GENERATION CHANGES.....	64
9	CONCLUSIONS.....	67
REFERENCES		
APPENDICES		

ABBREVIATIONS

CHP	combined heat and power
CNCG	concentrated non condensable gases
DNB	departure from nucleate boiling.
DNCG	diluted non condensable gases
HP	high pressure steam (steam from recovery boiler)
LP	low pressure steam (3.5 - 6 bar)
MCR	maximum continuous rating
MP	medium pressure steam (9.5 – 14 bar)
NBSW	Northern bleached softwood pulp

1 INTRODUCTION

The Finnish Recovery Boiler Committee has undertaken to study the future recovery boiler concepts. The aim is to increase the electricity generating potential and energy efficiency of recovery boilers. This is in line with the Finnish Government's long-term climate and energy strategy and the aims of the European Union and its objectives. This work has been supported by Tekes.

The work consists of once-through recovery boiler concept and study how this might increase the electrical efficiency. Necessary automation and safety changes are to be listed. Final report is a summary of the main tasks.

1. Calculate mass and energy balances to a recovery boiler of about 200 kg_{steam}/s (~5000 tds/d).
2. Place heating surfaces at several typical pressures and temperatures along the flue gas flow
3. Show how water-steam circulation is done
4. Examine 100 % ja 80 % flows with concepts studied with APROS
5. Examine the effect of feedwater preheating
6. Examine the effect of air preheating
7. Look at how placing of reheater affects the recovery boiler

1.1 Comments to targets given 25.6.2009

SKYREC organized a meeting to get comments on different concepts studied. The following comments were received

Maximum current superheating with long term experience is 515°C
 Calculate once-through boiler with reheater (without reheater does not make sense)
 The need is to calculate new concepts 515°C with reheating
 Choose main steam and reheated steam values so that for LP-steam desuperheating is maximum 30 °C or minimum 2 % of moisture.
 Study effect of feedwater preheating for Case C include the resizing of superheaters
 Study effect of air preheating for Case C include the resizing of superheaters
 Do mill steam consumption and electricity steam consumption separate to recovery boiler
 Reheater boiler needs more Sootblowing steam
 Sanicro price is ~300 €/m
 Examine low pressure or medium pressure steam production from flue gases

Case C represents the state-of-the-art with respect of electricity generation. It utilizes the maximum main steam temperature that can be considered currently economically 515°C. The mill is producing MP or LP steam from the recovery boiler flue gases 197°C -> 155°C.

To find from literature clear comparisons of current cases e.g. Swedish boilers and Finnish boilers.

The main steam pressure and temperature of concept D needs more thought.

When choosing the main steam values the low pressure steam the maximum moisture allowed for LP steam is 2 % and the maximum attemperating fro Lp steam is 30 °C.

There is no reason to consider just once-though boiler but to consider once-through reheater boiler.

2 DEVELOPMENT OF RECOVERY BOILER

The pulp and paper industry faces a new era. New environmental expectations have appeared. Cutting down air emissions is not enough. Pulp and paper mills need to maximize their bioenergy potential and minimize their electricity consumption to produce green electricity.

Recovery boilers, which produce bioenergy, are built all over the world. The recovery boiler has developed in the past 70 years. It has culminated with units that are among largest biofuel boilers in the world. For pulp mills the significance of electricity generation from the recovery boiler has been secondary. The most important design criterion for the recovery boiler has been the high availability.

2.1 Main steam temperature

Maximizing electricity generation is driving increases in the main steam pressures and temperatures. The maximum steam temperature can be limited by the ash properties. The first melting curve at the superheater front should be taken into account. Increasing mill closure with high chlorine and potassium decreases the melting temperatures. The overall mill heat balance should be used to optimize the feed water and flue gas temperatures.

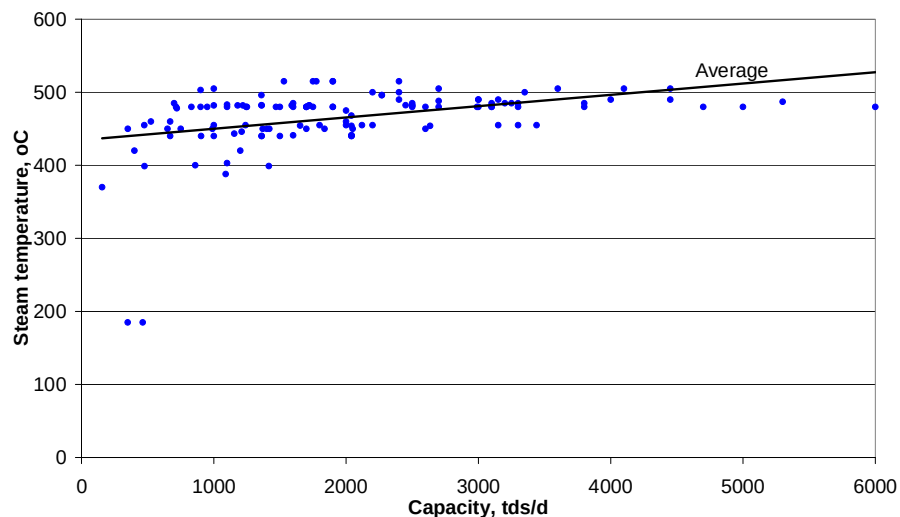


Figure 2-1, Main steam temperature as a function of recovery boiler capacity.

The main steam temperature of recent recovery boilers is shown in Figure 2-1 as a function of MCR capacity of that boiler. The average steam temperature increases with size. Small boilers tend to have lower pressures to reduce specific cost. There are many boilers with main steam parameters higher than 500 °C. Most of them are in Japan.

2.2 Relationship between main steam values

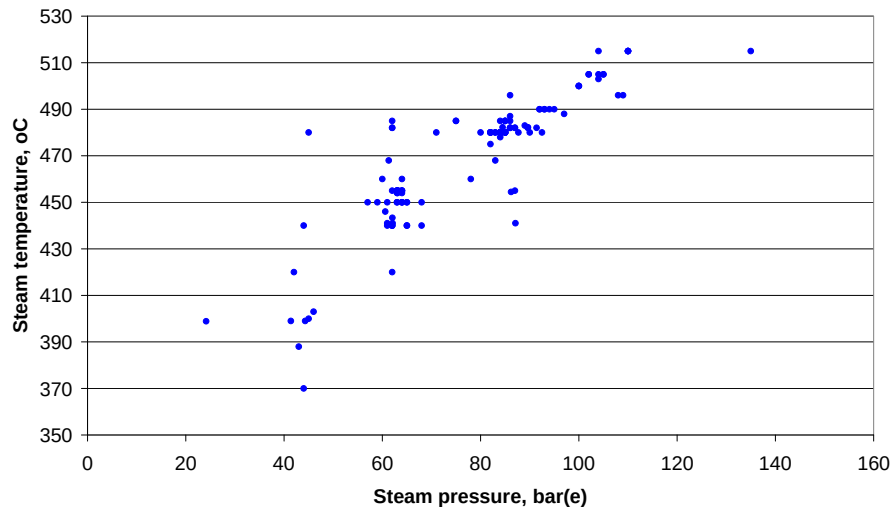


Figure 2-2, Main steam temperature as a function of recovery boiler main steam pressure.

The main steam temperature of recovery boilers is shown in Figure 2-2 with the corresponding main steam pressure. An increase in main steam temperature is usually accompanied with an increase in the main steam pressure. Increasing just either steam pressure or temperature alone has only a minor effect on back pressure electricity generation.

2.3 Black liquor dry solids

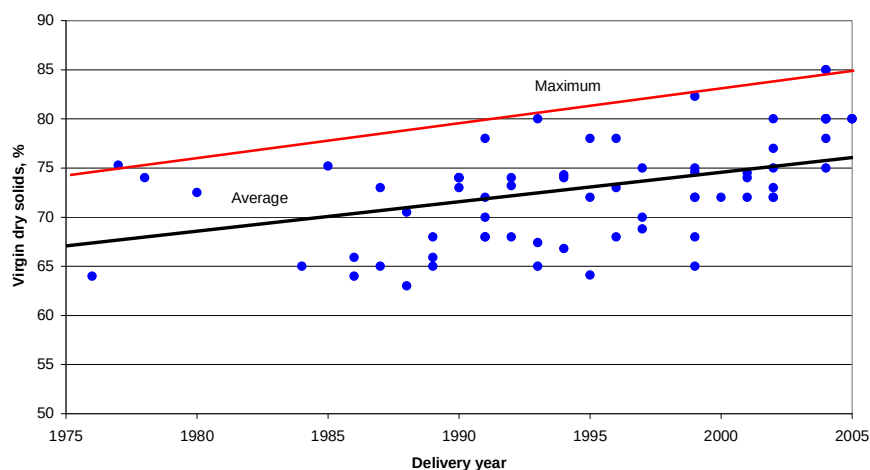


Figure 2-3, Virgin black liquor dry solids as a function of purchase year of the recovery boiler.

Black liquor dry solids has always been limited by the ability of available evaporation technology to handle highly viscous liquor. As technology has evolved so has the final

black liquor dry solids. The virgin black liquor dry solids of recovery boilers is shown in Figure 2-3 as a function of purchase year of that boiler.

On average the virgin black liquor dry solids content has increased. This is especially true for latest very large recovery boilers. Design dry solids for the new green field mills and new recovery islands have been either 80 or 85 % dry solids. In Asia and South America 80 % (earlier 75 %) dry solids is in use. In Europe 85 % (earlier 80 %) dry solids is in use.

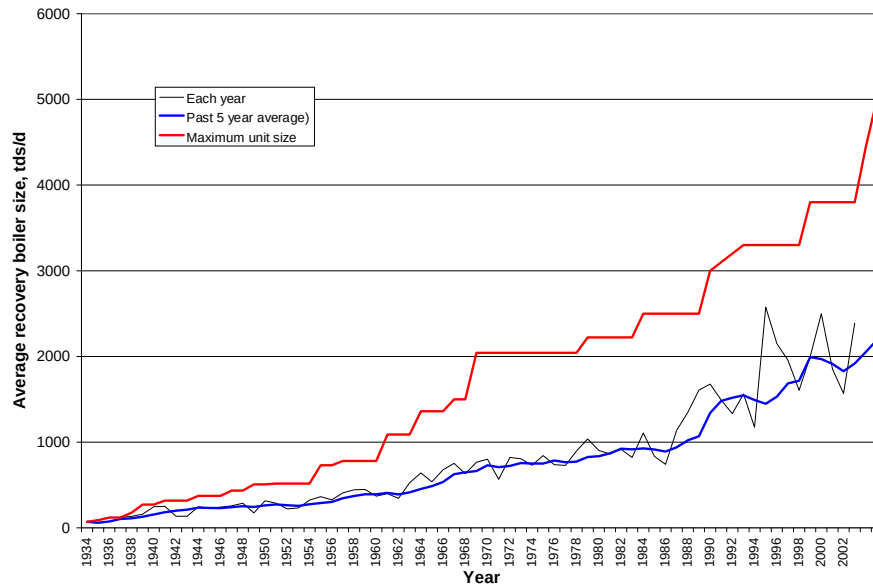


Figure 2-4, Size of the recovery boiler as a function of purchase year.

Recovery boiler size keeps increasing. The recovery boiler size doubles about every 20 years. Boilers with over 200 square meter bottom area are typical for the largest new greenfield mills. The largest recent proposals have been for a 6000 tds/d boiler. Average boiler size has typically been about half of the largest boiler bought.

The recovery boiler is now challenging circulating fluidized bed boilers for the title of largest bio-fuel fired boiler. Recovery boiler furnace size is about the size of the largest natural circulation coal fired boilers. This means that the existing mechanical and commercial limits of furnace size for natural circulation units have now been reached.

3 RECOVERY BOILER CONCEPTS

In the study some of the existing recovery boiler concepts are compared to future recovery boiler concepts. In the meeting 26.6.2009 it was agreed that the studied concepts are

- A. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (reference Joutseno)
- B. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (reference Kymi)
- C. Natural circulation 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (reference Yonago)
- D. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (reference SoTu)
- E. Natural circulation 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (SkyRec)
- F. Once-through 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (SkyRec+)

3.1 Case A - Modern high efficiency boiler

The modern recovery boiler is of a single drum design, with vertical steam generating bank and wide spaced superheaters. The most marked change was the adoption of single drum construction. The construction of the vertical steam generating bank is similar to the vertical economizer.

The effect of increasing dry solids concentration has had a significant effect on the main operating variables. The steam flow increases with increasing black liquor dry solids content. Increasing closure of the pulp mill means that less heat per unit of black liquor dry solids will be available in the furnace (Clement 1990).

The flue gas heat loss will decrease as the flue gas flow diminishes. Increasing black liquor dry solids is especially helpful since the recovery boiler capacity is often limited by the flue gas flow.

The most marked change in this case was that the mill (market NBSW pulp mill) was able to produce substantial amounts of electricity for sale even when selling all bark to neighbouring mills (Veitola, 2000).

In this concept the benefits of having a condensing tail were first realized. In addition this was one of the first boilers where biosludge with both DNCG and CNCG were burned with high dry solids black liquor (Vakkilainen, 2000)

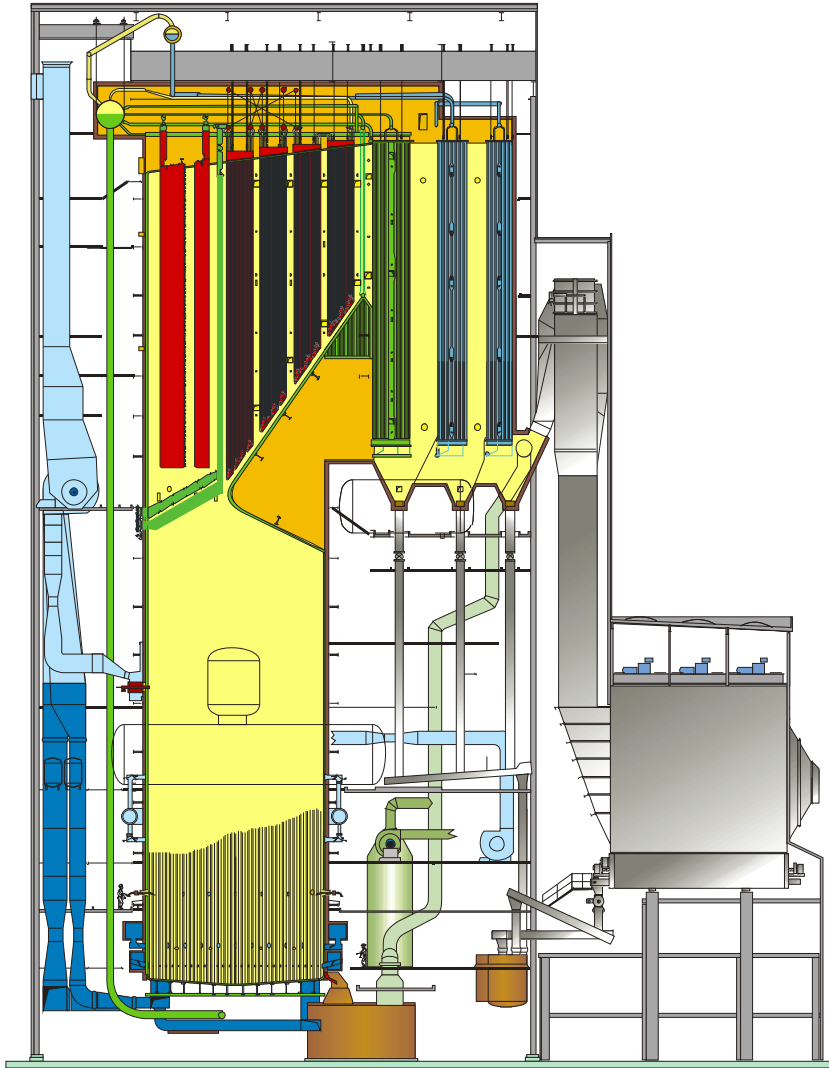


Figure 3-1, Modern recovery boiler, Vendor Andritz Oy, Capacity 3500 t ds/24h, Black liquor ds 82,3 % (80 %) Main steam 130 kg/s 93 bar(a) 490 °C.

3.2 Case B – High efficiency recovery boiler

During recent years the price of electricity has increased and especially the desirability of electricity produced from renewable fuels has risen. This has led to mills adopting strategies to increase the electrical generating efficiency (Raukola et al., 2002, Saviharju and Lehtinen 2005, Westberg 2007).

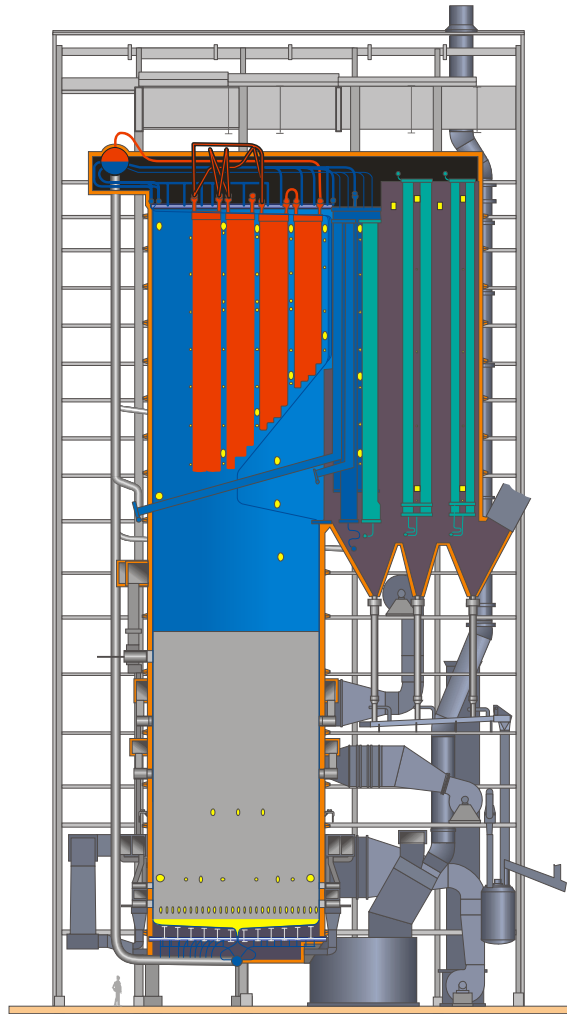


Figure 3-2, High efficiency recovery boiler, Vendor Metso Power Oy, Capacity 3600 t ds/24h, Black liquor ds 85 % (80 %) Main steam 170 kg/s 102 bar(a) 505 °C.

One of the aims of this project was to increase the share of electricity produced with biomass (Tikka, 2008). A special feature of this boiler is usage of 29 bar unregulated steam for sootblowing and high air preheating temperature to 190 °C. The feedwater inlet temperature has been raised to 148 °C and there is an intermediate HP steam feedwater preheat stage between economizer I and Economizer II. Because of the high superheating temperature the last tubes of tertiary superheaters are of Sanicro 28 (Aikio, 2008)

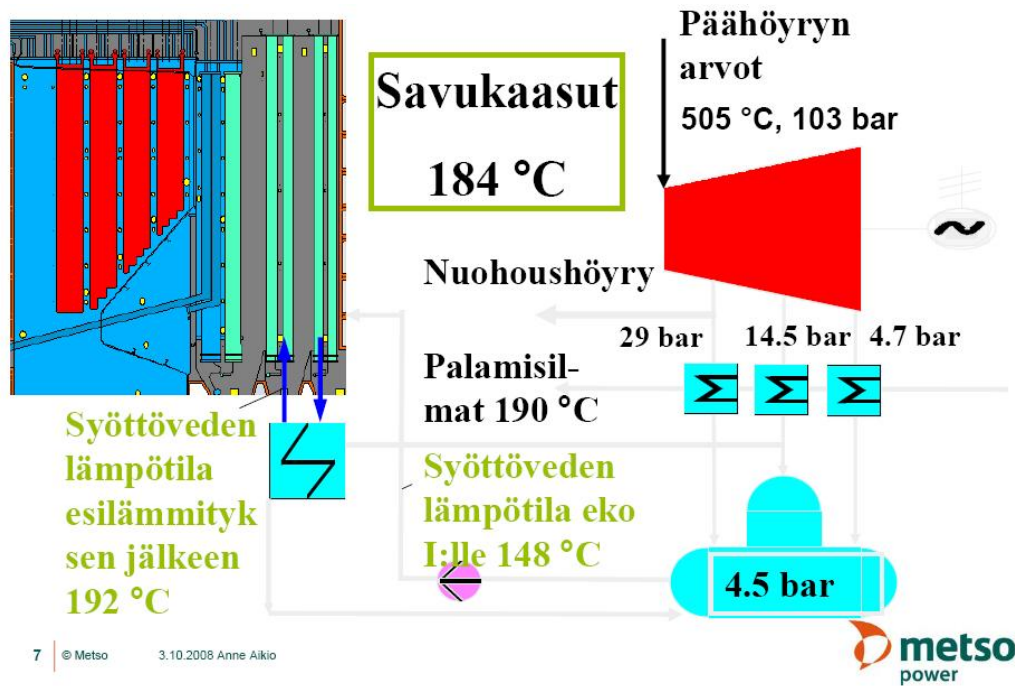


Figure 3-3, Some special features to increase electricity generating efficiency (Aikio, 2008).

3.3 Case C – High pressure and temperature recovery boiler

In 1998 the second generation high pressure and temperature recovery boiler started commercial operation in Japan (Arakawa et al., 2004). Figure 3-4 shows a second-generation high pressure and temperature recovery boilers. The second-generation recovery boiler is of single drum without evaporator design. Furnace outlet water or steam cooled screen tubes are not necessary with new 25%Cr special stainless steel for superheater.

Increasing superheating means that more heat transfer surface needs to be added. The higher main steam outlet temperature requires more heat to be added in the superheating section. Typically the furnace outlet gas temperature has increased. The alternative is to significantly increase superheating surface to decrease boiler bank inlet fluegas temperature. If boiler bank inlet gas temperature is reduced the average temperature difference between flue gas and steam is also decreased. This reduces heat transfer and substantially more superheating surface is needed. Low furnace outlet temperature design has been abandoned because of increased cost. With increasing dry solids content the furnace exit temperature can safely increase without fear of corrosion caused by carryover.

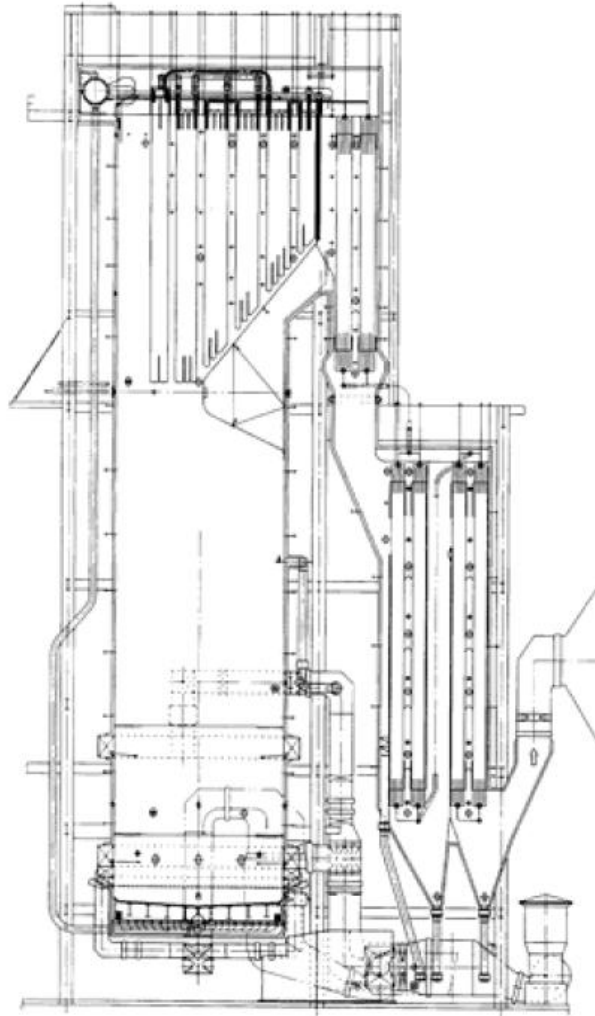


Figure 3-4, High pressure and temperature recovery boiler, Vendor Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Capacity 2500 t ds/24h, Black liquor ds 75 % Main steam 114 kg/s 109 bar(a) 515 °C.

3.4 Case D - Assisted circulation recovery boiler concept

Previously the target for higher electricity production has been to further increase temperature and pressure. previously the target concept has been maximum pressure with traditional design (Suomen Soodakattilayhdistys ry., 2007.)

The limit with natural circulation / assisted circulation design was chosen based on literature as 16 MPa (Steam 1992, Steam power engineering 1999). The target steam temperature was chosen as 540 °C. Concept was however never detailedly studied.

3.5 Case E - Reheater concepts

From steam boiler literature we know that one way to increase electrical generation is applying reheating (Steam, 1992). That is after the steam has expanded partly in a turbine we take it back to the boiler and through another set of heat transfer surfaces called reheating surfaces, where the steam temperature is again raised. Reheating has been practiced in steam boilers for about 100 years.

3.5.1 Case E – High pressure and temperature recovery boiler with reheater concept

Babcock and Wilcox has recently promoted reheating recovery boilers (Hicks et al., 2009). One of the key features is the ability to use old turbine and just add new high pressure set with the new recovery boiler. This typically means rather high reheating pressures.

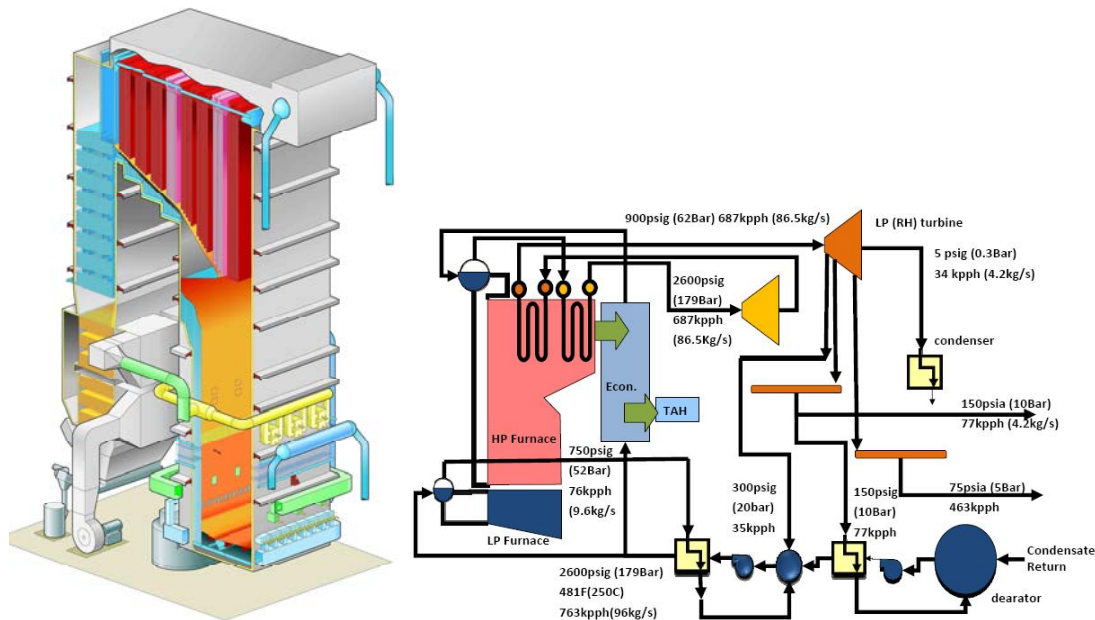


Figure 3-5, Reheater recovery boiler concept Vendor Babcock & Wilcox, Capacity 4500 t ds/24h, Black liquor ds 85 % Main steam 130 kg/s 179 bar(a) 510 °C reheated steam 62 bar(a) 443 °C.

One should also note the horizontal tube economizer. Running high dry solids i.e. practically no SO_2 creates non sticky conditions to economizer area.

3.5.2 First choice of reheat temperature

When choosing reheating pressure and temperature the requirement given (Chapter 1.1) was kept in mind. Choose main steam and reheated steam values so that for LP-steam desuperheating is maximum 30 °C or minimum 2 % of moisture. In table 3-1 several different steam values are examined. The starting condition was chosen based on given instructions as 515°C/12 MPa.

Table 3-1 4.5 bar(a) steam temperature and moisture with different reheats from 515 °C/12 MPa to different pressure and temperature combinations (bold values fullfill condition <30 °C desuperheat and < 2 % moisture).

	480°C	460°C	440°C	420°C	400°C	380°C	360°C	340°C	320°C
5.4 MPa	182.7	169.9	157.1	147.9	147.9	147.9	147.9	147.9	147.9
	1.000	1.000	1.000	0.994	0.978	0.938	0.920	0.900	0.879
4.4 MPa	202.4	189.3	176.1	162.8	147.9	147.9	147.9	147.9	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.984	0.967	0.934	0.914
3.4 MPa	228.2	214.5	200.8	187.0	173.2	159.3	147.9	147.9	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.995	0.978	0.960
2.4 MPa	264.8	250.3	235.8	221.2	206.6	192.0	177.3	162.6	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.998
1.4 MPa	326.8	310.8	294.8	278.7	262.6	246.5	230.4	214.3	198.1
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Of the choices the combination of 3.6 MPa out and 3.4 MP in with reheating to 400 °C was chosen. This means that steam to be reheated can be used as sootblowing steam.

3.5.3 Comparison of chosen reheat temperature and pressure

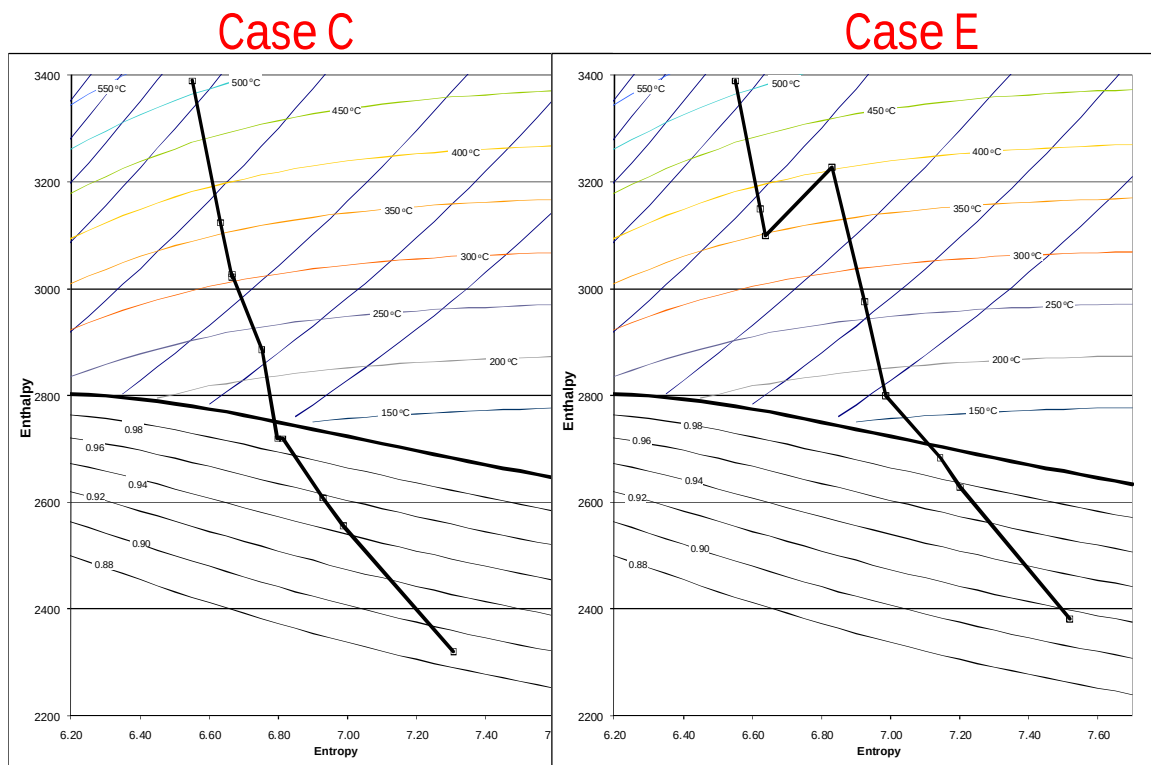


Figure 3-6, Comparison of case C and E

The chosen concept was calculated but the increase in electricity generation remained rather small. Therefore comparison with Case C was done.

Both start expansion at $h=3389.2$ kJ/kg at $514^\circ\text{C}/118$. After expansion to $h=3098.9$ kJ/kg at $348^\circ\text{C}/34$ reheat case E goes back for more heating and traditional case C continues expansion in the turbine. Case C expands to $h=2726.1$ kJ/kg at $149.5^\circ\text{C}/4.5$ while case E expands after reheat from $h=3227.3$ kJ/kg at $400^\circ\text{C}/32$ to $h=2799.1$ kJ/kg at $173^\circ\text{C}/4.5$.

In case C the turbine expands $3389.2-2726.1 = 663.1$ kJ/kg and in case E $3389.2-3098.9 + 3227.3-2799.1 = 718.5$ kJ/kg from main steam to low pressure steam. The difference in expansion is 55.4 kJ/kg. The additional expansion is only $55.4/(3389.2-2799.1) = 9.4\%$. We can assume that condensing tail expansion enthalpy difference remains the same. If we reheat then each kg of steam expanding through turbine generates more electricity.

To generate reheated steam more heat per kg of steam is needed. In case C the heat addition is from $148^\circ\text{C} = 623.5$ kJ/kg to main steam = 3389.2 kJ/kg ($=2765.7$ kJ/kg). In case E more heat is added in reheat from $348^\circ\text{C} = 3098.9$ kJ/kg to $400^\circ\text{C} = 3225.9$ kJ/kg. So in Case C the heat addition is $3389.2 - 623.5 = 2765.7$ kJ/kg and in Case E this is $2716.9 + (3227.3 - 3098.9) = 2894.1$ kJ/kg. So in case C the heat that produces 1 kg of steam produces in case E only 0.956 kg steam with the same heat addition. The increase in electricity generation is therefore reduced to $0.956 \times 718.5 = 686.6$ kJ/kg or 3.4 %. If we take into account that the added sootblowing (+2 kg/s) reduces steam flow through the turbine and reheating causes poorer working of the condensing tail, the net benefit is reduced to almost zero.

3.5.4 Improving reheat from first premise

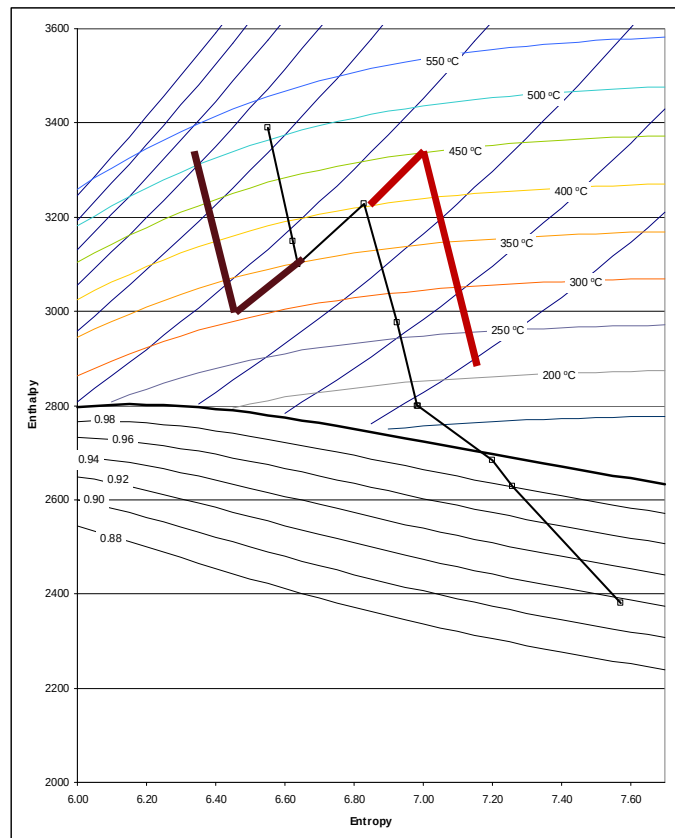


Figure 3-7, Options to improve reheat

One can increase reheating (the bright red line), but then the LP steam gets more and more superheated. A better alternative is to increase main steam pressure to e.g. 160 bar resulting in larger expansion, more heat addition and increased steam generation.

Therefore the alternative Case E with 160 bar furnace was calculated. The drawback is even more reheater surface.

3.6 Case F - Once-through recovery boiler with reheater concept

If we still want to increase the operating pressure we need to change to once-through boiler concept. Once-through boilers have been used since the 1930's and have been the main type for large utility boilers from the 1950's.

To improve cycle efficiency, utility boiler main steam pressures have increased to typically 248 bar. The steam temperatures have long remained conservative i.e. 540 °C, but have recently started to climb close to 600 °C.

Utility boilers use typically multiple feedwater heaters and have regenerative air heaters where flue gas heats air. These features add significantly to steam generation efficiency. To make comparison valid no additional heaters have been used for Case F. To choose main parameters again a comparison for end expansion conditions has been done, Table 3-2.

Table 3-2 4.5 bar(a) steam temperature and moisture with different reheats from 540 °C/26 MPa to different pressure and temperature combinations (bold values fullfill condition <30 °C desuperheat and < 2 % moisture).

	520°C	500°C	480°C	460°C	440°C	420°C	400°C	380°C	360°C
5.4 MPa	208.2	195.4	182.7	169.9	157.1	147.9	147.9	147.9	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.994	0.978	0.938	0.920
4.4 MPa	228.7	215.6	202.4	189.3	176.1	162.8	147.9	147.9	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.984	0.967
3.4 MPa	255.5	241.8	228.2	214.5	200.8	187.0	173.2	159.3	147.9
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.995
2.4 MPa	293.8	279.3	264.8	250.3	235.8	221.2	206.6	192.0	177.3
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.4 MPa	358.9	342.9	326.8	310.8	294.8	278.7	262.6	246.5	230.4
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Of the choices the combination of 5.6 MPa out and 5.4 MP in with reheating to 460 °C was chosen. This means that the reheat lines remain smaller than with lower pressures. If a higher temperature was chosen (e.g. 540 °C) then the expansion would be quite dry at around 5 bar.

4 WATER AND STEAM CIRCULATION

For a boiler to operate properly the steam water circulation must be designed for large variations of load, manageable temperature differences in parallel tubes and low possibility of tube inside erosion.

The main areas in steam-water side circulation design are choosing the right type of circulation, dimensioning downcomers and risers, dimensioning of superheater and dimensioning boiler banks.

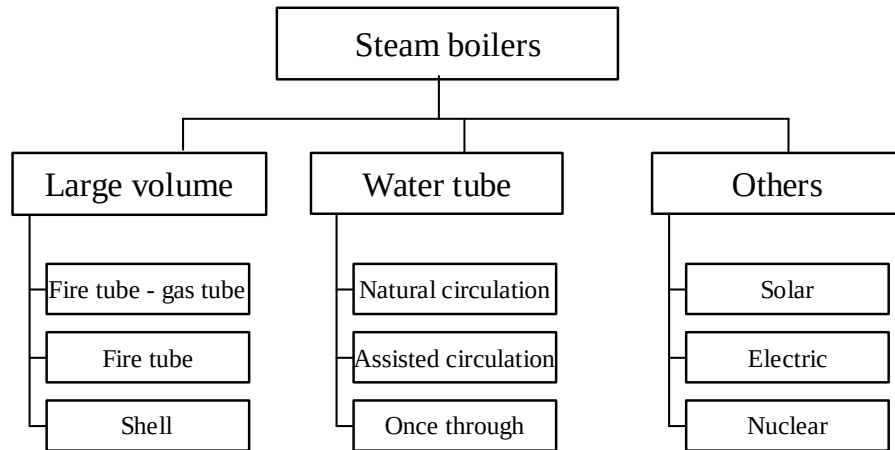


Figure 4-1, Classification of steam water side

There are two main groups of steam water circulation, Figure 4-1. The first group is the large volume boilers. In them the heating evaporates steam inside a large volume of water. For example a teakettle could be considered a large volume type.

Second group is the boilers where boiling occurs inside a tube filled initially with water. For example the coffee maker operates on this principle. Most of the large modern boilers belong to this group. In addition there is a group that could be called others of miscellaneous. They have features from both of these two groups. Many of the nuclear plant steam circuits as well as solar power circuits belong to this mixed group. All groups, in spite of the design are governed by the same laws.

4.1 Large volume boilers

Large volume boilers are usually fire tube boilers. Because of design they are limited by steam production (capacity) and operating pressure. The basic design has remained the same since the Scottish marine boilers of 1800.

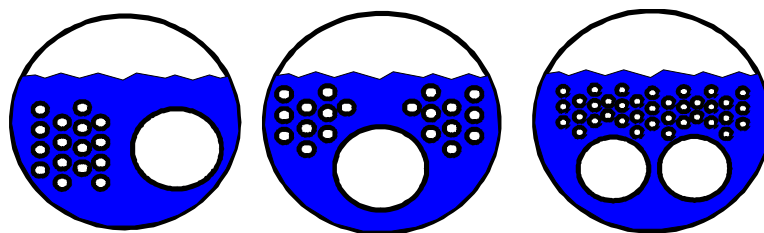


Figure 4-2, Firetube – gas tube boiler designs (Effenberger, 2000).

In large volume boilers water circulates downwards at the edges of the boilers, Figure 4-2. Steam bubbles rise, creating upward flow in the centerline of the boilers. Same mode of operation can be seen by watching a pot of water boiler on a stove.

4.2 Natural circulation boiler

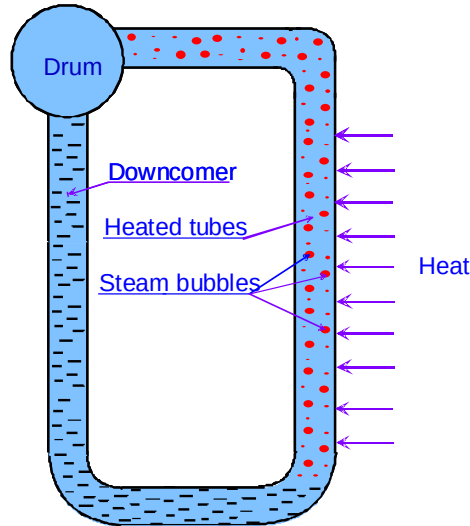


Figure 4-3, Principle of natural circulation.

Natural circulation is based on the density differences. The same principle can be seen in e.g. room in a cold winter day. Heated air rises on the wall where room is heated and subsequently cooled more dense air falls downwards on the opposite wall.

Natural circulation is caused by the density difference between saturated water and heated water partially filled with steam bubbles. In a natural circulation unit water tubes are connected to a loop, Figure 4-3. Heat is applied to one leg called raiser tubes, where water steam mixture flows upward. Denser saturated water flows downward in unheated leg called downcomer. Natural circulation means that the steam water movement in the evaporative tubes is achieved without use of external prime energy and mechanical means.

Driving force is static head difference between water in downcomers and steam/water mixture in furnace tubes.

$$\Delta P_{\text{losses}} = (\rho_{\text{water}} - \rho_{\text{mixture}})gh \quad 4-1$$

where

ΔP_{losses} is the flow losses in the circulation

ρ_{water} is the density of the water in the downcomers

ρ_{mixture} is the density of the water steam mixture in the heated section

h height of the circulation

Pressure increase decreases driving force. Natural circulation design is affected by several design factors. If we increase furnace height the driving head increases. We must try to avoid steam in downcomers. Efficient steam separators reduce the fraction of steam inside the drum. Inserting feedwater to drum at subsaturated state cools down and

collapses remaining bubbles. Minimize axial flow inside drum helps creating equal flow in all parts of boilers. Natural circulation is also improved by higher heat flux in lower part of the tubes.

4.3 Assisted circulation

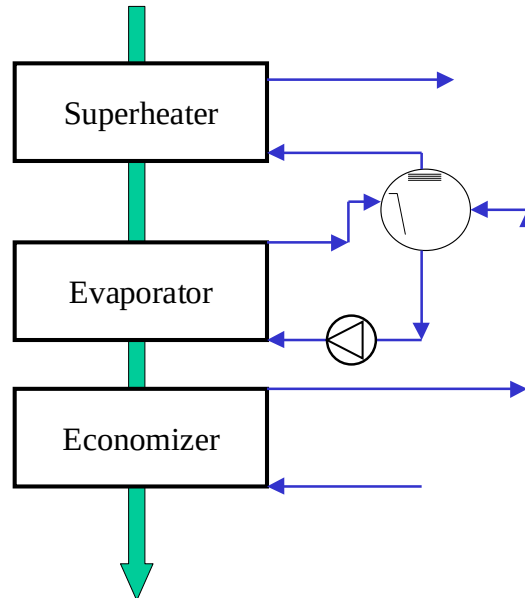


Figure 4-4, Assisted circulation in a HRSG.

Assisted circulation is typical in HRSG boilers and high pressure units. Water from the drum is pumped through evaporative surfaces. Synonyms for assisted circulation are forced circulation and controlled circulation.

4.3.1 Controlled circulation

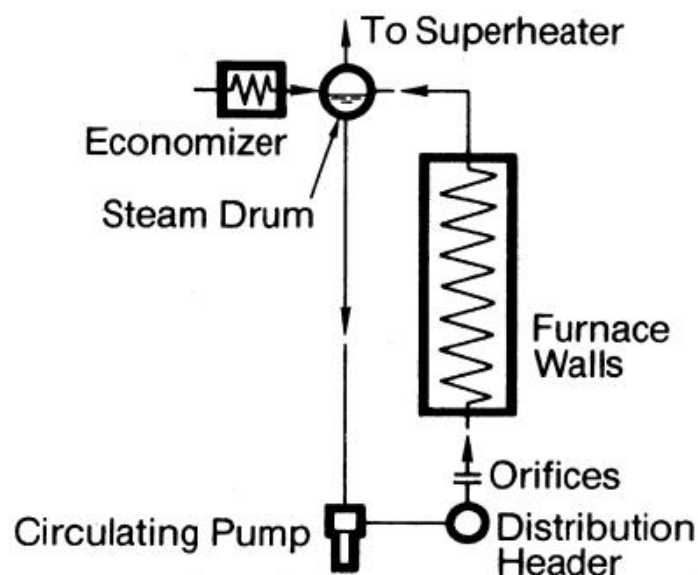


Figure 4-5, Controlled circulation (Combustion, 1991).

In controlled circulation a pump assists flow. Flow is regulated by orifices. This ensures even flow in all wall tubes. Controlled circulation is a trademark of ABB.

4.3.2 La Mont boiler

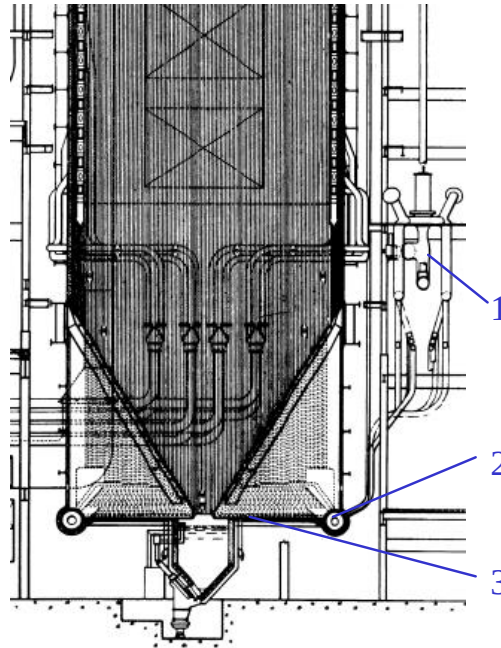


Figure 4-6, La Mont boiler, 1 - HP circulating pump, 2 - header with orifices, 3 - individual wall tubes (Ledinegg, 1966).

The most famous assisted circulation type is the La Mont boiler. The name comes from one manufacturer of these boilers. In La Mont boilers the drum pressure was usually below 19.0 MPa. The main advantage is that the designer can quite freely choose the tube pattern. Water flow through the tubes is controlled by appropriate sized orifices.

Circulation ratio in la Mont boilers is from 4 to 10. Pressure loss in a circuit was usually from 0.1 to 0.3 MPa.

4.4 Once-through boiler

In once-through boiler the water flows continuously through the boiler coming as 100 % steam at the main steam outlet. The circulation does not limit the pressure so boiler can be built at very high pressures. As positive circulation is kept up with the pressure difference the pressure loss through the boiler tends to be large. High pressure loss means high own power demand.

Feedwater purity must be very high as any contaminant tends to stay at the boiler walls. The feedwater must have about the same purity than the steam. The steam purity is dictated by the turbine requirements. Starting and shutting the boiler is problematic.

Because of pumps the mass flow densities in once through boilers are high, Table 4-1.

Table 4-1, Mass flow densities.

Surface	Mass flow density
	kg/m ² s
Convective superheater	1000
Furnace tubes	2000-3000
Economizer	600

The furnace tube arrangement is difficult. In natural and assisted circulation the furnace could be made of straight tubes of same temperature. Once-through boilers employ various tube patterns to cover the furnace walls. Based on the type of these circuits the once through boilers are divided into Sultzor Monotube boilers, Benson boilers and Ramzin boilers.

4.4.1 Sultzor Monotube boiler

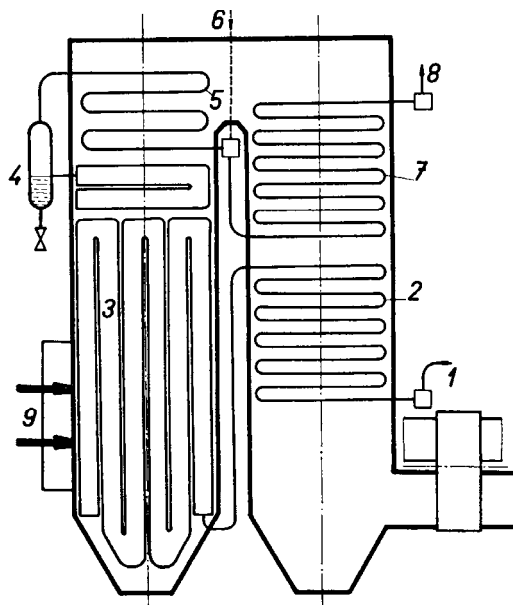


Figure 4-7, Sultzor Monotube circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-bottle, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

One of the first successful once through boilers was the Sultzor Monotube boiler. Its trademark is the use of a bottle, where remaining water droplets are separated from the steam. The flow in the furnace uses u-shaped tube bundles.

4.4.2 Benson-boiler

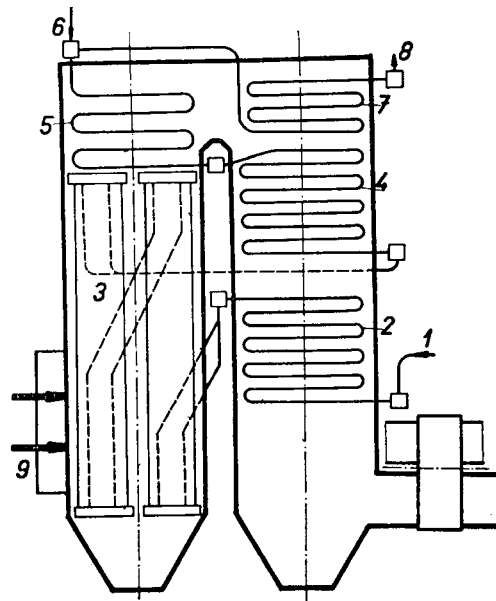


Figure 4-8, Benson boiler circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-backpass surface, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

A competitor to the Sultzer design the Benson boiler had a very similar tube pattern. Very rarely was the bottle or similar device used in a Benson boiler. To facilitate design Benson boiler uses straight heated up flowing parts and unheated down flow parts. In Benson boiler there is no definite point where the evaporation ends and the superheating begins, when operated under the critical pressure.

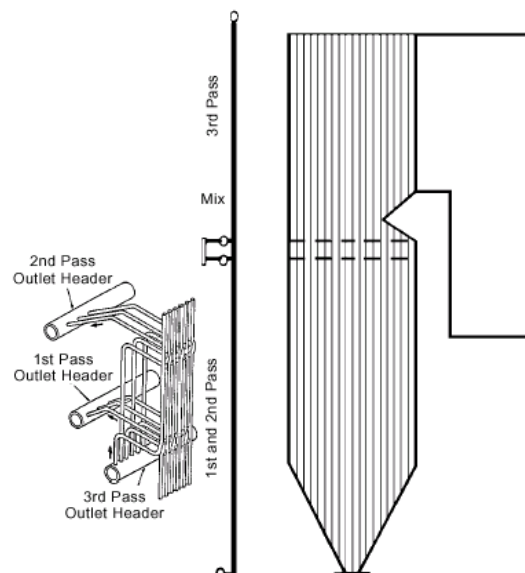


Figure 4-9, Dividing wall passes to segments (Smith, 1998).

Dividing each pass to several segments helps to maintain low temperature differences between adjacent tubes. Heat flux to tubes can vary because of localized fouling and tube placement.

4.4.3 Ramzin-boiler

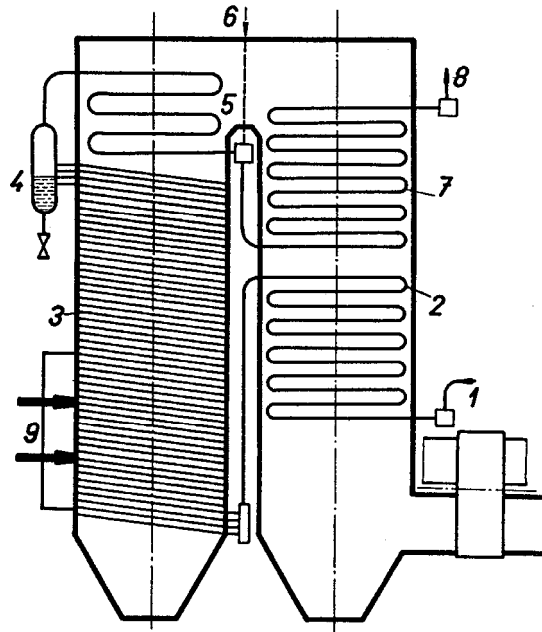


Figure 4-10, Ramzin circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-bottle, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

Ramzin boiler was developed in the Russia. It uses much the same operating principles that the Sultzert monotube boiler. The main distinctive feature of Ramzin boiler is that the tubes circle the furnace. It is expensive to manufacture. Separation (4) similar to Sultzert design, was added later. The main use of Ramzin boilers has been in former eastern block.

4.4.4 Tube selection for once through boiler

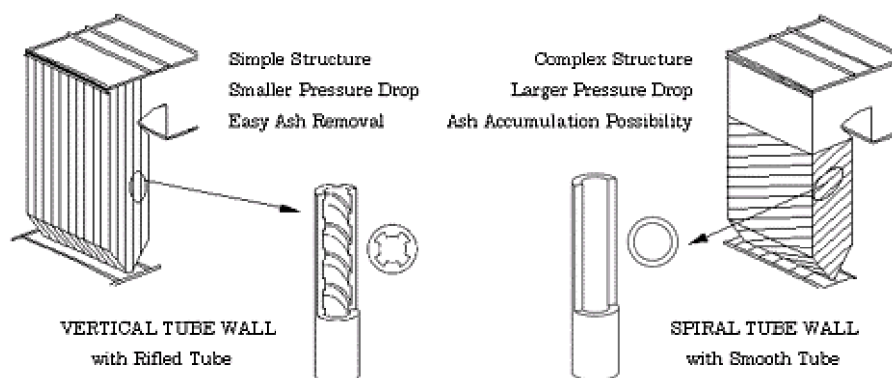


Figure 4-11, Selection of tubes for once through boilers (Mitsubishi Heavy Industries Ltd, 2001).

In once through boilers the evaporation is brought to completion. Therefore parts of the tubes must be operated at very high vapor contents. This kind of operation stresses some tubes when water sometimes is separated from the tube walls and sometimes not. One helpful way is to make parts of the tubes from rifled or internally finned tubes. Water steam solution is brought into rotative motion and heavier water tends to stay longer at the tube walls.

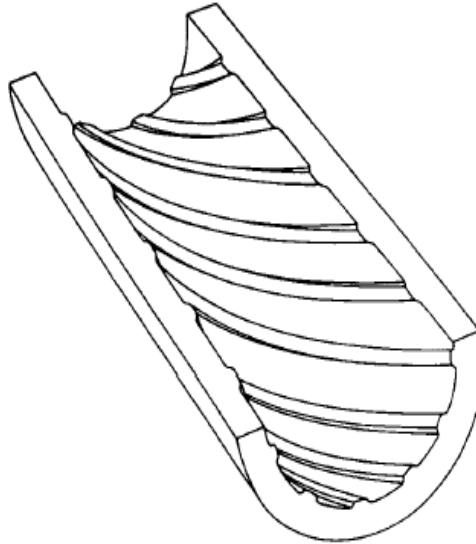


Figure 4-12, Typical internally spirally finned tube.

Spirally finned tube increases wall wetting, decreases the possibility of DNB and is more expensive than straight tube.

4.4.5 Combined circulation

Combined circulation is a trademark of former Combustion Engineering, now part of Ahlstrom Power. Target in combined circulation is to improve 'once-through' in low loads. Includes pump for partial load operation. When low loads are run a part of the steam water solution can be recirculated to drum and pumped again through the boiler.

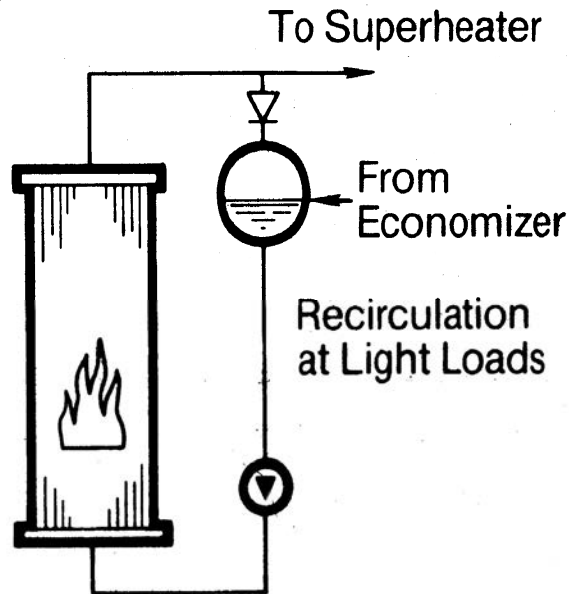


Figure 4-13, Combined circulation (Singer, 1981).

Headers were earlier of various shapes. Even square cross section was used. Nowadays only tubular headers are used.

4.4.6 Departure from nucleate boiling

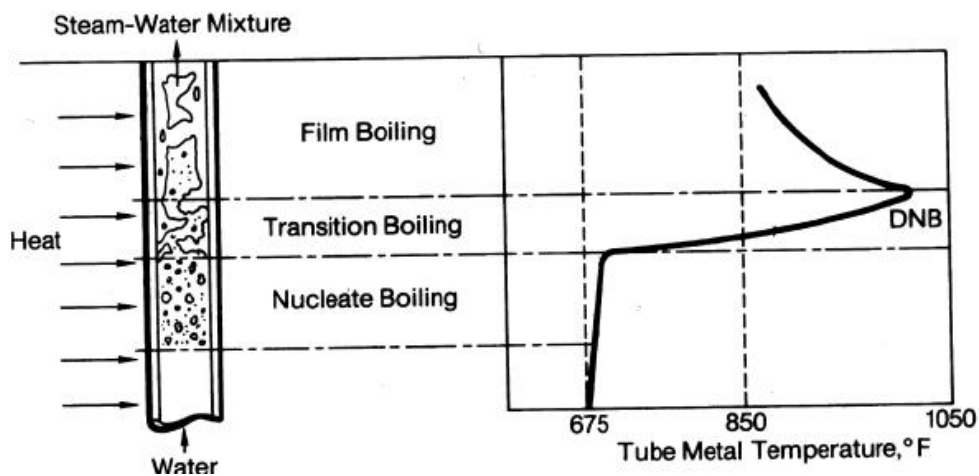


Figure 4-14, Departure from nucleate boiling.

The biggest design concern for once-through design is that DNB must be avoided. Furnace heat transfer must be arranged so that the furnace tube temperatures keep relatively constant even at partial load.

5 MILL BALANCES

Every recovery boiler case was considered in a mill setting. Two alternatives were used. The first is typical new mill with biomass boiler. The second was the same mill but with no additional boilers i.e. bark etc. are sold. This was done for not to confuse the electricity generating values with possible biomass boiler specific extra electricity generation.

5.1 Mill base dimensioning

Target annual production, t/a	1100000
Softwood, ADt/a	480000
Hardwood, ADt/a	620000
Target operating days, d	350
Required average production, ADt/24h	3143
Mill debarking	
Additional wood for combustion, m ³ sub/a	500000

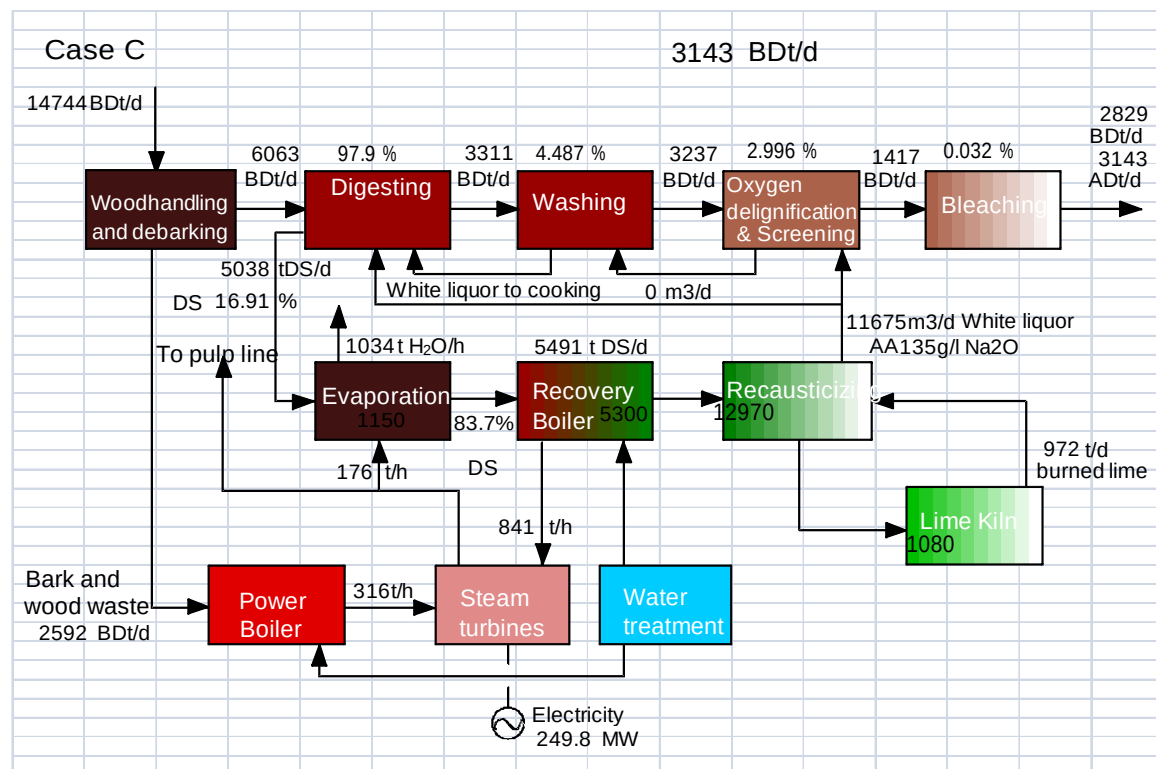


Figure 5-1, Pulp mill overview.

This mill corresponds to a new large mill at northern latitudes. The size was chosen large. The economical possibilities for extra electricity generation are better with large boilers.

5.2 Mill department sizing

Woodroom, m ³ _{sub} /d	34300
Digester, ADt/d	3680
Oxygendel., ADt/d	3680
Screening, ADt/d	3680
Pulp washing, ADt/d	3680
Bleaching, ADt/d	3490
Pulpdryer, ADt/d	3490
Evaporation, t H ₂ O/h	1140
Recovery boiler, tDS/d	5300
Causticizing, m ³ WL/d	20956
Lime kiln, t lime/d	1080
CNCG-handling, m ³ /h	2300
DNCG-handling, m ³ /s	40
Power boiler, kg/s	90
Turbogenerators	Case

The mill department sizing was done using LUT based mill balance program MILLFLOW.

5.3 Mill steam and electricity balances

Mill main balances were calculated to find out how changing the recovery boiler main steam parameters affect the kraft mill balances especially the recovery boiler electricity generation. The main balances were calculated using MILLFLOW excel spreadsheet as basis for balances.

When calculating the main balances the departmental steam usages correspond to needs for each case. So for each case the full mill steam and electricity balances are satisfied. The fiberline operation remains essentially unchanged as the mill production is kept constant. Recovery boiler preheating and pumping needs change from case to case. In addition in case A the evaporation is to lower solids. Main balance summary for recovery boiler is seen in Table 5-1.

Table 5-1 Recovery boiler operating values for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+	SkyRec
Case		A	B	C	D	E	F	E160
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
HHV	MJ/kgds	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
LHV	MJ/kgds	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28
O ₂ in dry flue gas	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Primary air percentage	%	23.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Primary air temp.	°C	150.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Secondary air percentage	%	50.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temp.	°C	120.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Tertiary air percentage	%	27.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temp.	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Quaternary air percent.	%	0.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quaternary air temp.	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Total air temperature	°C	102.6	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0	164.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0	515.0
Main steam pressure PB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	124.0	102.0
Main steam temp. PB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	515.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	146.0	290.0	290.0
Feedwater temp.	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56	36
Reheater inlet temp.	°C					348	337	310
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54	34
Reheater outlet temp.	°C					400	460	400
HP FW preheater inlet	°C	200	200	200	200	200	200	200
HP FWpreheater outlet	°C	200	200	220	220	220	220	220
Flue gas temp. (eco out)	°C	155	197	197	197	197	197	197
Flue gas temp. (to stack)	°C		155	155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0

The main balances were calculated using MILLFLOW excel spreadsheet as basis for balances. The mill condensing tail flow was set to balance the steam balance. The example pulp mill has condensing tail in its turbine. Most of the older pulp mills do not have a condensing tail, but run only backpressure operation. It should be noted that in the example mill there is no bark boiler. Recovery boiler is the sole steam producer in the mill. The bark is sold to outside of the mill.

In all cases the pulp mil produces more electricity than it consumes. This is because the mill is modern and thus energy efficient i.e. it has steam surplus. The second reason for high electricity generation is high steam parameters. The third reason is extra electricity generation done with condensing tail in the steam turbine.

Table 5-2 Main balance values for each case, power boiler in operation.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+	SkyRec
Case		A	B	C	D	E	F	E160
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0	164.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0	515.0
Main steam pressure PB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	124.0	102.0
Main steam temp. PB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	515.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	146.0	290.0	290.0
Feedwater temp.	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56	36
Reheater inlet temp.	°C					348	337	310
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54	34
Reheater outlet temp.	°C					400	460	400
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0
Steam flow RB	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5	220.8
Change in steam flow	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6	2.7
Pulping usage total	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2	90.0
Mill total usage	MW	95.5	96.1	96.9	98.2	96.2	101.2	98.0
Electricity production	MW	234.4	239.5	249.8	262.9	250.1	263.4	251.1
Surplus electricity	MW	138.9	143.3	153.0	164.7	153.8	162.2	153.1
Efficiency to electricity	%	23.2	23.1	24.1	25.4	24.1	25.4	24.2
Change in electrcity	MW	0.0	4.4	14.0	25.8	14.9	23.2	14.1
	%	0.0	3.2	10.1	18.5	10.7	16.7	10.2

We note that the steam production increases from Case A to Case B because of higher black liquor dry solids and more air preheating. The steam production increases from Case B to Case C because of high pressure preheating. The recovery boiler steam flow starts decreasing as further increases in main steam parameters require more heat.

The pulping electricity usage is not constant. The main parameter that changes is the recovery boiler feedwater pump power requirement, Table 5-3.

Table 5-3 Recovery boiler own power usage for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+	SkyRec
Case		A	B	C	D	E	F	E160
Air fan power	kW	2275	2296	2296	2296	2296	2296	2296
Flue gas fan power	kW	2570	2534	2534	2534	2534	2534	2534
Feedwater pumping power	kW	3055	3556	4347	5719	4187	8606	5443
Other power	kW	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Total power	kW	9401	9886	10677	12049	10518	14937	11773

Table 5-4 Main balance values for each case, no power boiler in operation.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+	SkyRec
Case		A	B	C	D	E	F	E160
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0	164.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0	515.0
Main steam pressure PB	bar(a)	91.0	104.0	124.0	164.0	124.0	124.0	102.0
Main steam temp. PB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	515.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	146.0	290.0	290.0
Feedwater temp.	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56	36
Reheater inlet temp.	°C					348	337	310
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54	34
Reheater outlet temp.	°C					400	460	400
Sootblowing	kg/s	6.00	6.00	6.00	6.00	8.00	8.00	8.00
Steam flow RB	kg/s	215.0	226.4	233.6	232.0	224.0	218.5	224.0
Change in steam flow	%	0.0	5.3	8.6	7.9	4.1	1.6	4.1
Pulping usage total	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2	90.0
Mill total usage	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8	93.6
Electricity production	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9	167.0
Surplus electricity	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1	73.4
Efficiency to electricity	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5	22.7
Change in electrcity	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9	15.2
	%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4	26.2

As can be seen the modern recovery boiler Case C does produce about 20 % more electricity than roughly ten years ago, case A. reheating cases E and E160 seem to give only marginally better electricity production. The only alternative seems to be to increase the main steam temperature to 540 °C, Cases D and F.

Electricity generation does not depend a lot on how the boiler steam side is configured. Reheating and once through appear only marginally better when considering the recovery boiler electricity generation.

6 BOILER DIMENSIONING

All described cases have been dimensioned. The dimensioning is based on typical recovery boiler dimensioning. The studied cases were

- A. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (reference Joutseno)
- B. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (reference Kymi)
- C. Natural circulation 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (reference Yonago)
- D. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (SoTu)
- E. Natural circulation 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (SkyRec) *Reheating*
- F. Once-through 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (Skyrec+) *Reheating*

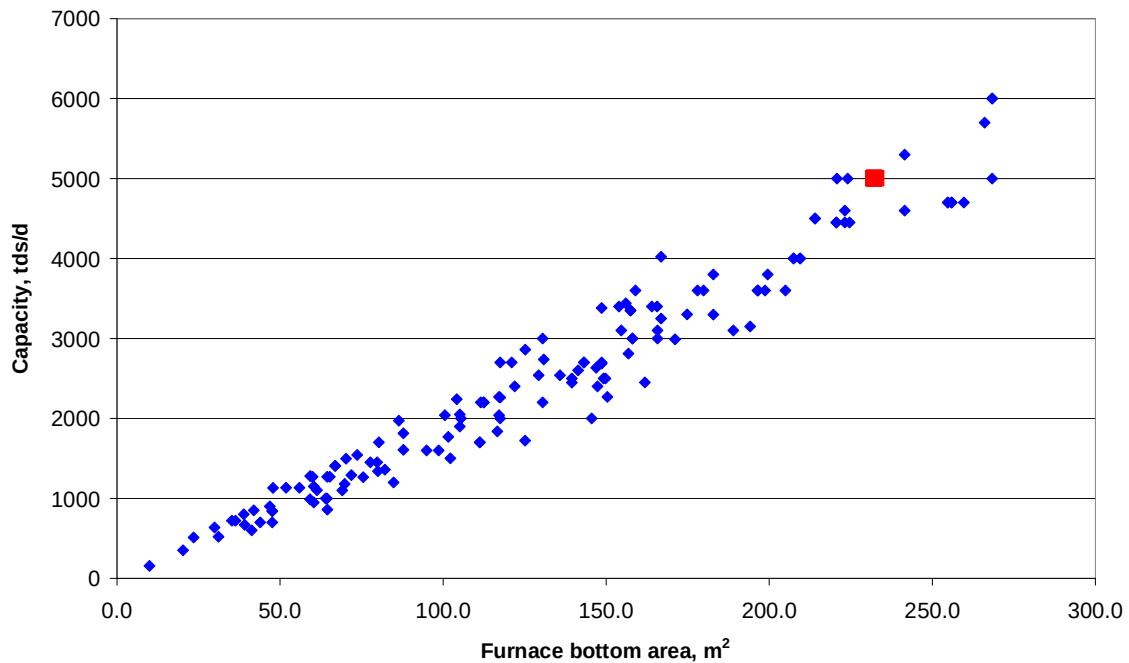


Figure 6-1, Boiler bottom area vs capacity, red squares indicate cases A-F.

Each boiler was dimensioned similar to commercial recovery boilers using recovery boiler specific dimensioning. The furnace bottom area size was constant for cases B to E and was 1.5 m² and 1.3 m² larger for cases A and F respectively. This was because of chosen furnace tube spacings. Furnace height varied, Figure 6-2. Furnace height for case A was 36.5 m and increased to 41.6 m to cases B and C. Furnace height then decreased to 39.6 m, 38.4 m and 33.6 m for cases D, E and F respectively. As can be seen the reheater cases E and F have rather low furnaces and thus high furnace nose temperatures. If we try to use traditional furnace nose temperatures the superheater surface area required quickly becomes quite large. Choice of variable furnace nose temperature meant that boiler bank entrance section temperature was kept reasonably unchanged.

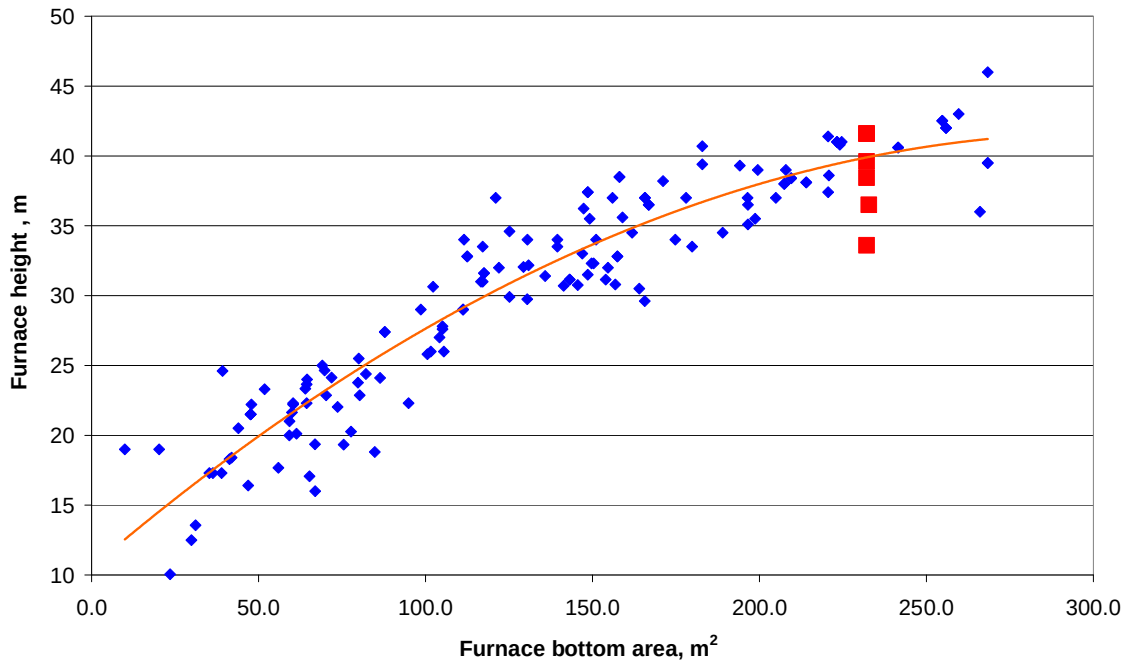


Figure 6-2, Boiler bottom area vs furnace height, red squares indicate cases A-F.

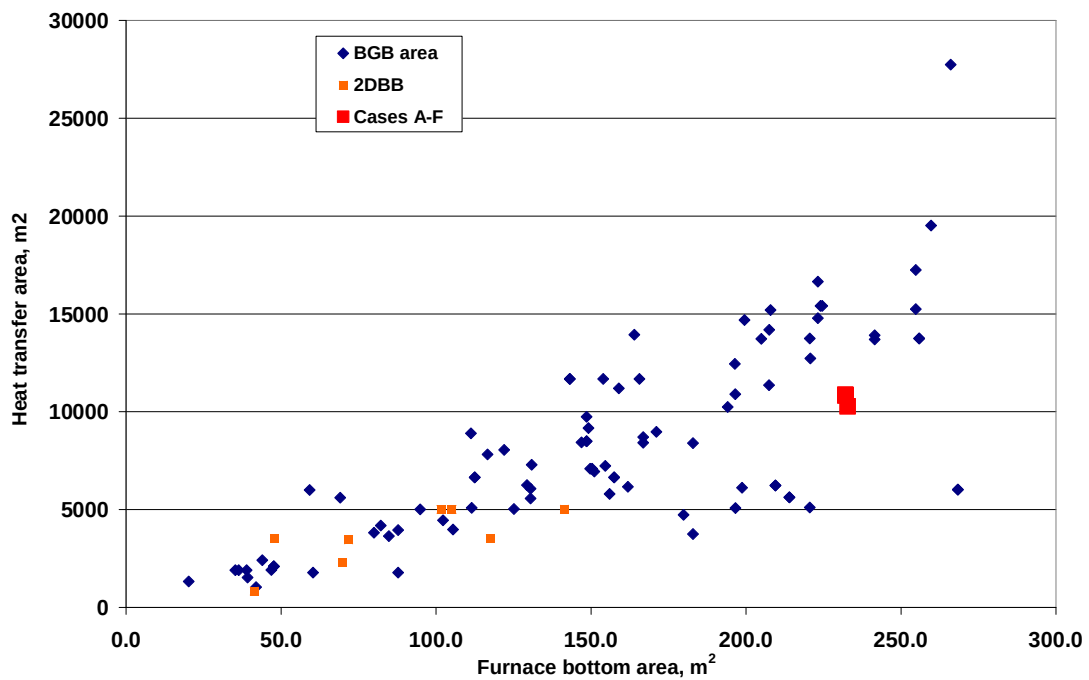


Figure 6-3, Boiler bottom area vs boiler bank area, red squares indicate cases A-F.

Because of equal boiler bank entrance section temperature the boiler bank area, figure 6-3 could be kept fairly equal. Similarly the economizer areas were fairly similar.

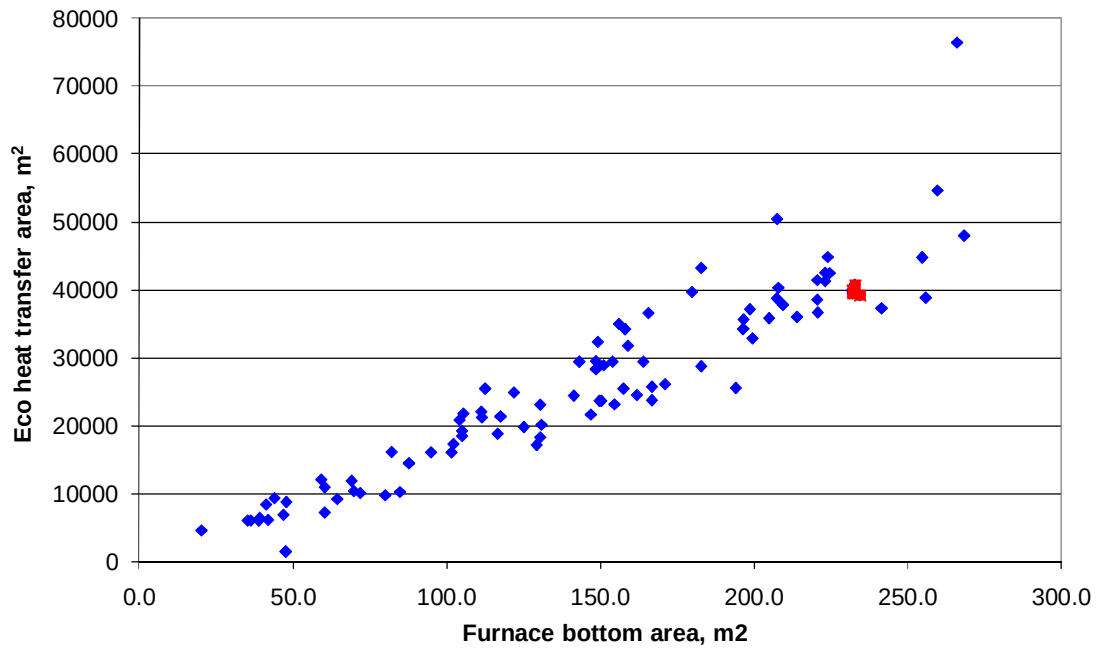


Figure 6-4, Boiler bottom area vs economizer area, red squares indicate cases A-F.

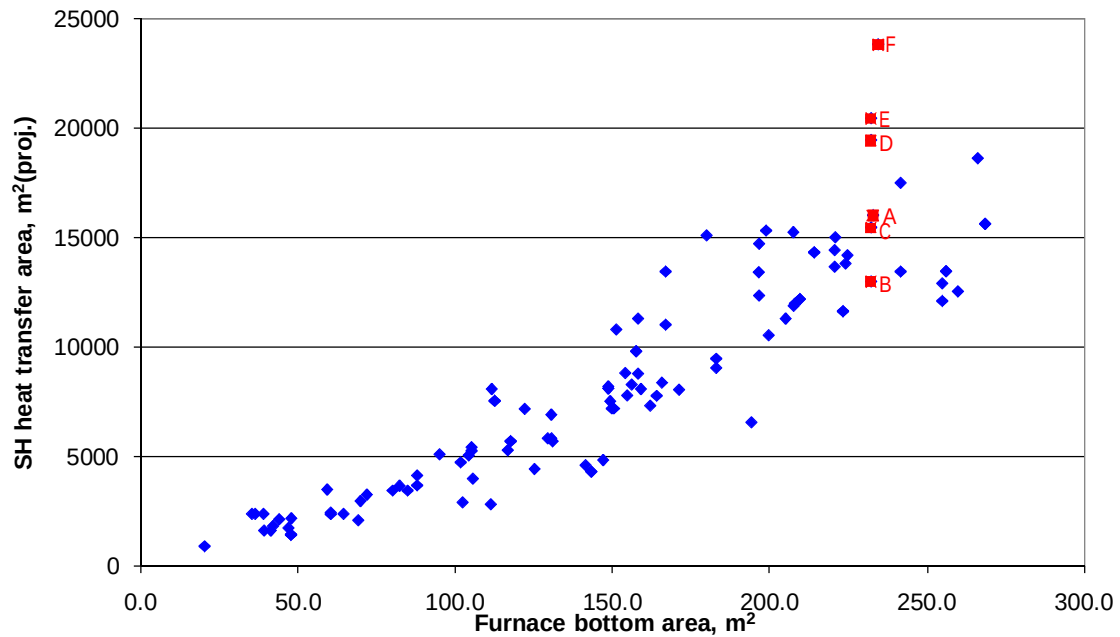


Figure 6-5, Boiler bottom area vs sum of superheater and reheater area, red squares indicate cases A-F.

The superheater and reheater area between different cases varied quite much. The area in case A could be smaller with different dimensioning. Otherwise the superheater area increases with higher main steam temperature and pressure. Each case dimensioning is discussed in more detail in the following sections.

6.1 Case A - Modern high efficiency boiler

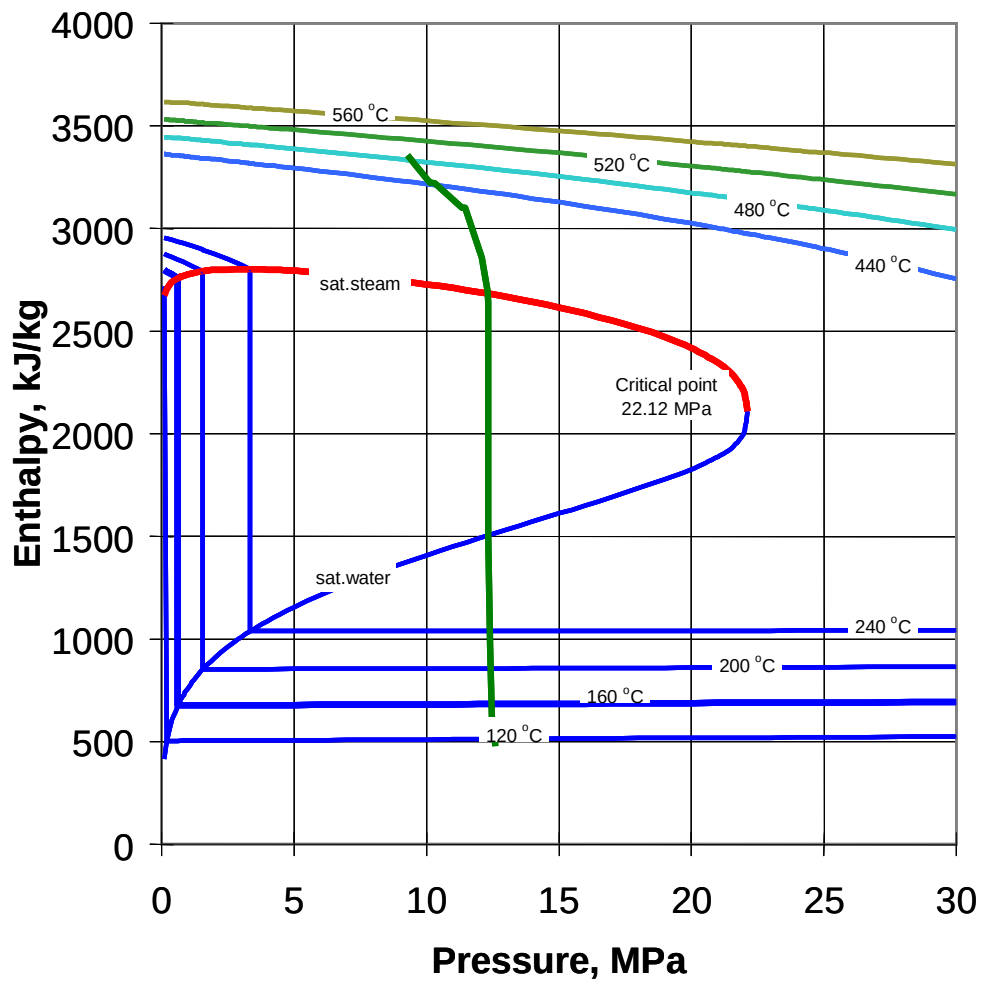


Figure 6-6, Modern recovery boiler in p-h-diagram, 215.0 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

The heat addition diagram for Case A is presented as figure 6-1. As is typical the biggest pressure drop is in the superheaters. Because of low pressure there is fairly high requirement for economizing and evaporating.

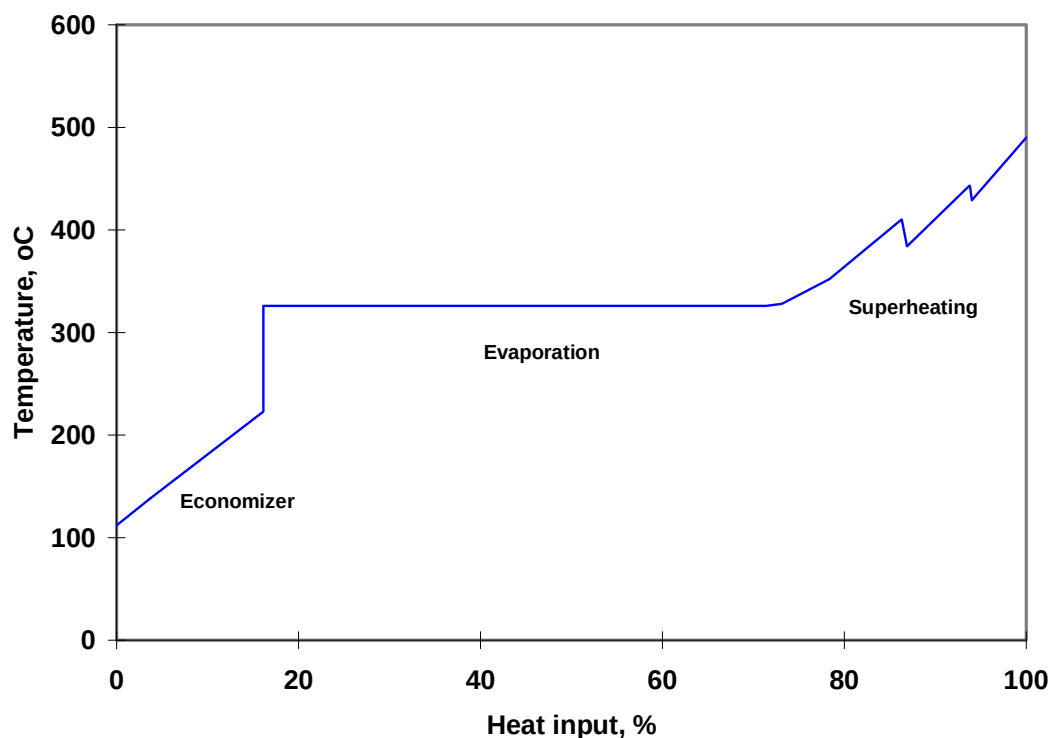


Figure 6-7, Modern recovery boiler in Φ -t-diagram, 215.0 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

The heat-steam/waterside temperature diagram for Case A is presented as figure 6-2. The evaporation is overdimensioned as is typical and economizers are underdimensioned. This is because sizing boiler bank and economizers roughly of equal height gives savings in boiler house volume. The main dimensions for Case A are shown in Table 6-1.

Table 6-1 Main dimensions of modern recovery boiler, Case A.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	233.6
Furnace height	m	36.5
Total boiler height	m	75.5
Furnace area	m ²	4417
Screen area	m ²	0
Superheater area	m ²	23712
Superheater area (proj)	m ²	16004
Boiler bank area	m ²	13600
Economizer area	m ²	40720
Total area	m ²	98454

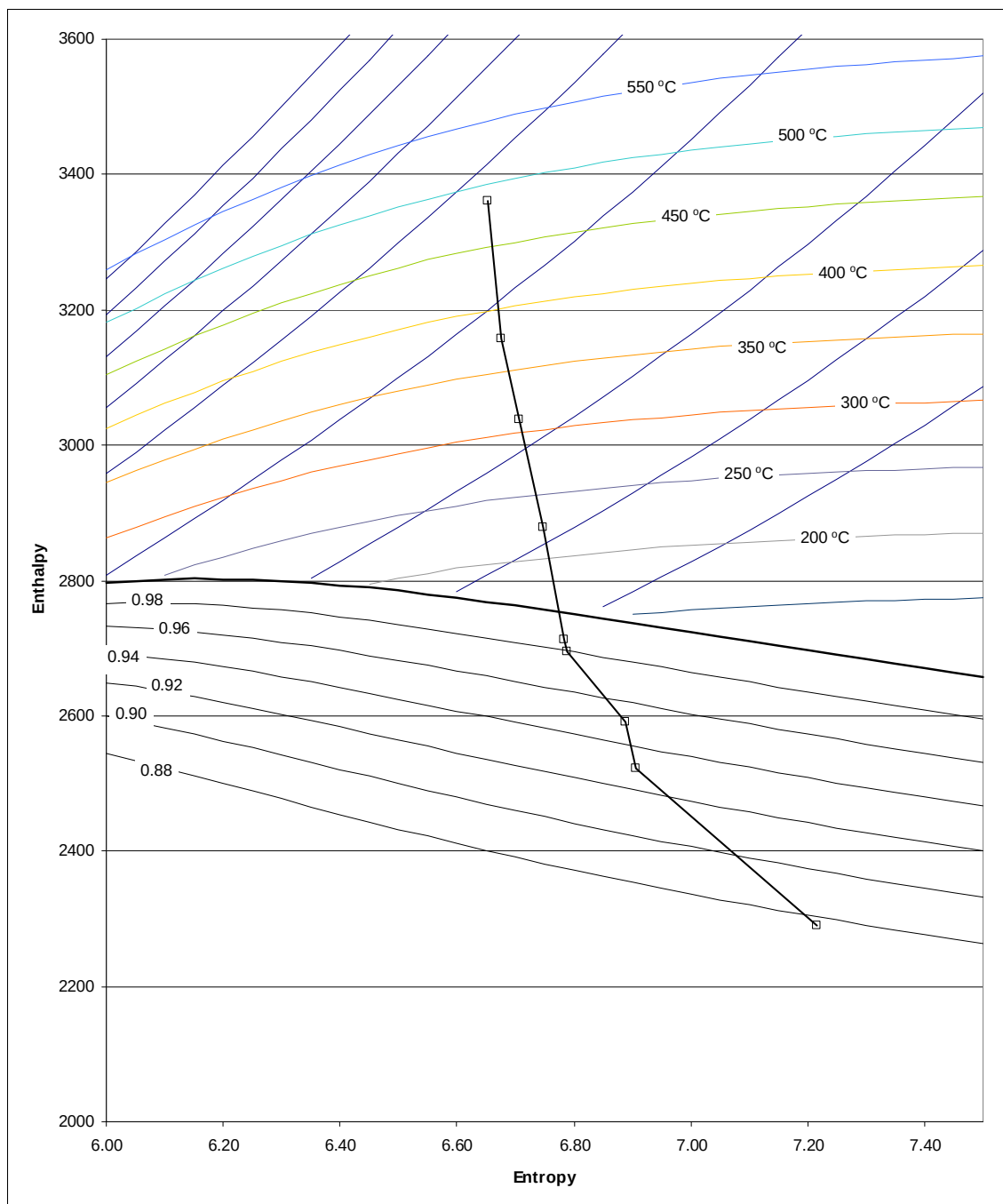


Figure 6-8, Modern recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 215 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

As seen in the figure 6-3 the turbine expansion tends to go to wet steam at about 5 bar(g) so this option requires higher low pressure steam values than others. In addition the turbine condenser end is at moisture which exceeds 12 %. Normally this would require special turbine design to be feasible. This temperature and pressure were used in the first recovery boiler turbines with condensing tail. If the turbine isentropic efficiency is lowered or turbine condenser end pressure is increased the turbine can be brought to more normal design conditions.

6.2 Case B – High efficiency recovery boiler

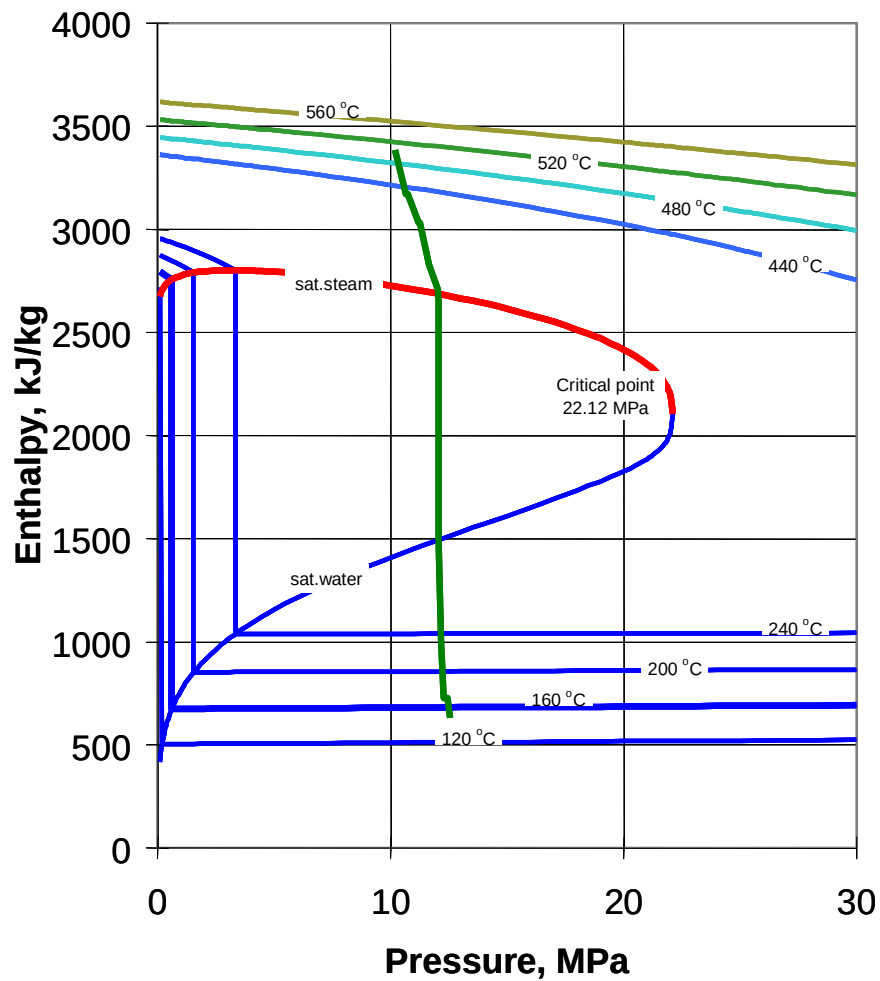


Figure 6-9, High efficiency recovery boiler in p-h-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

The heat addition diagram for Case B is presented as figure 6-9. This diagram does not markedly differ from the one for Case A. As can be seen the preheating of feedwater takes a fairly large portion of the heat flow. Increased economizer inlet temperature decreases economizing requirement.

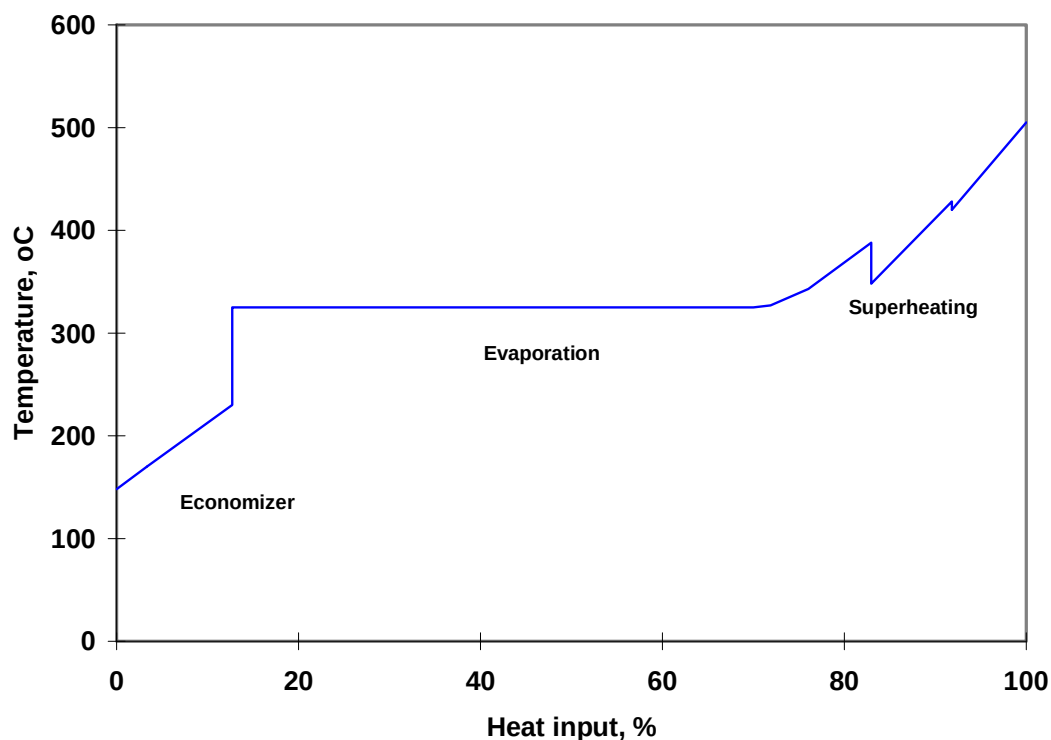


Figure 6-10, High efficiency recovery boiler in Φ -t-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

The heat-steam/waterside temperature diagram for Case B is presented as figure 6-10. The diagram is fairly similar to case A. The main dimensions for Case B are shown in Table 6-2.

Table 6-2 Main dimensions of high efficiency recovery boiler, Case B.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	232.1
Furnace height	m	41.6
Total boiler height	m	75.1
Furnace area	m ²	5056
Screen area	m ²	796
Superheater area	m ²	13536
Superheater area (proj)	m ²	12984
Boiler bank area	m ²	10262
Economizer area	m ²	39676
Total area	m ²	82310

The case B is dimensioned more modern than case A. Furnace is higher and superheater area has been brought to reasonable size. Because of this the total area required has decreased.

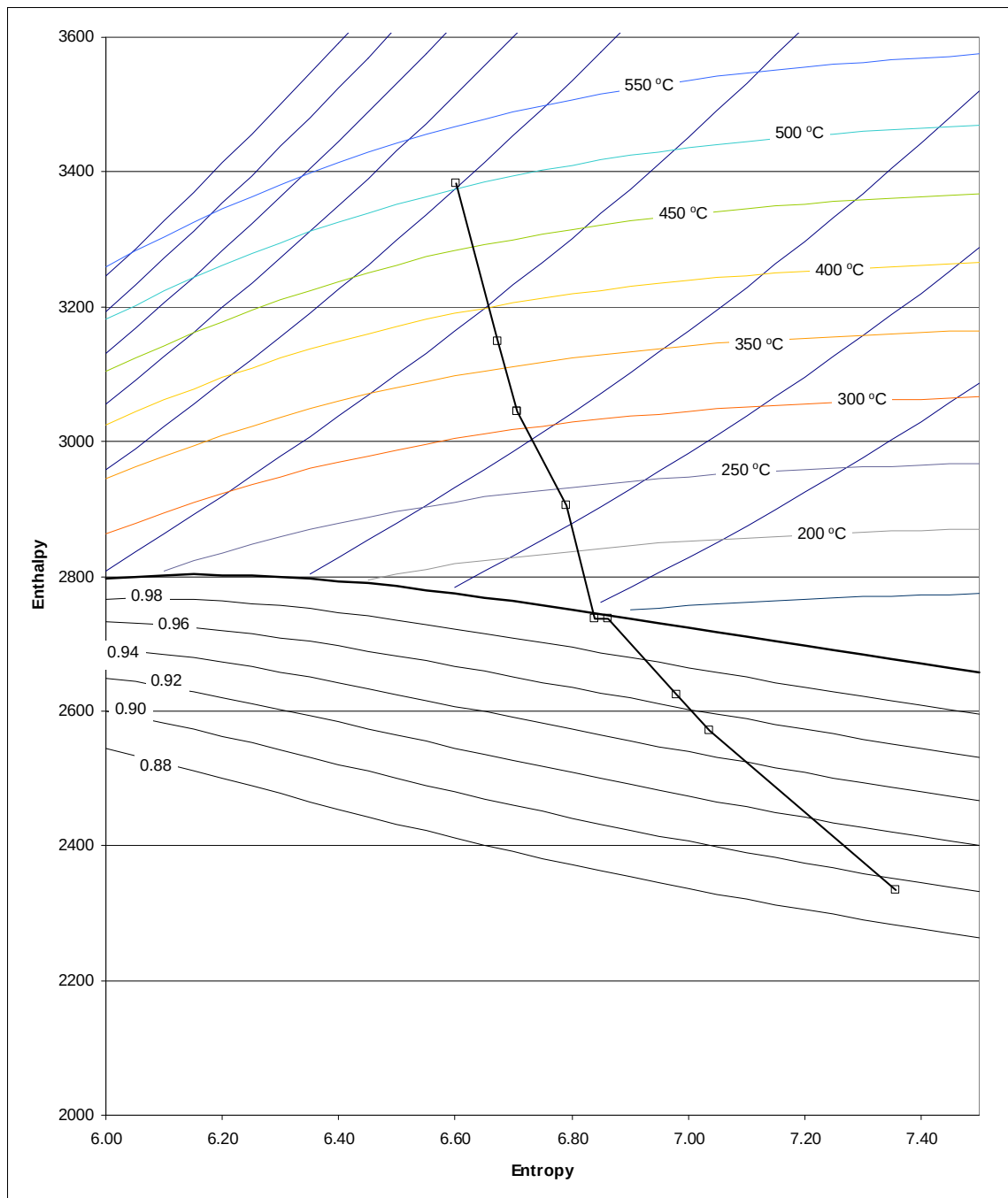


Figure 6-11, High efficiency recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

The high efficiency boiler turbine expansion seems to fit better the chosen LP pressure 3.5 bar(g). The end moisture is somewhat over 10 % which is fairly typical for condensing power turbines. Steam moisture of over 10 % requires better materials for the last rows of low pressure end turbine blades.

6.3 Case C – High pressure and temperature recovery boiler

The heat addition diagram for Case C is presented as figure 6-12. As is typical the biggest pressure drop is in the superheaters.

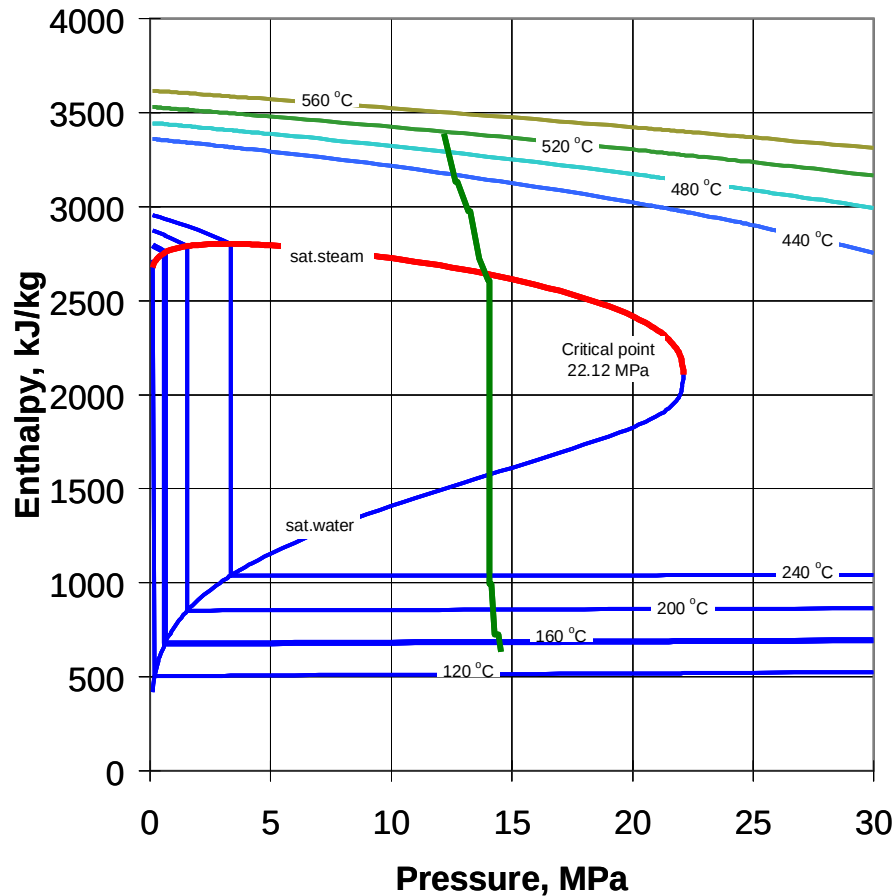


Figure 6-12, High pressure and temperature recovery boiler in p-h-diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

There are no big changes in heat transfer surface placement nor in their sizing, therefore the p-h-diagram is fairly similar to cases A and B. As the pressure increases the portion of heat to evaporation decreases and the portion of heat to both superheating and preheating increases. This is the reason why different constructions from traditional are used in the boiler bank. Because the entrance to boiler bank has been kept fairly close to traditional values then the furnace inlet temperature has increased.

In the Φ -t-diagram one notices that the economizer outlet temperature starts to be fairly low compared to the evaporation temperature.

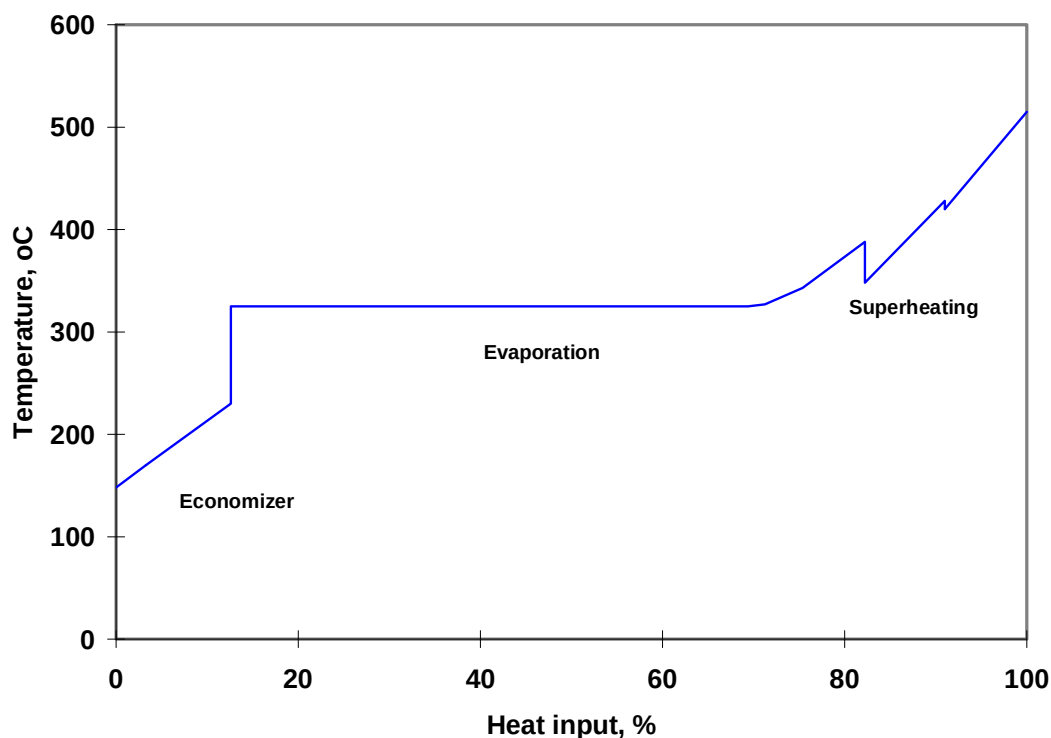


Figure 6-13, High pressure and temperature recovery boiler in Φ -t-diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

Increasing pressure and temperature has required larger amount of heat used for superheating. This means that the superheating area has increased 19 %. This has also required more total boiler height meaning bigger boiler house. To maintain the end temperature more heat transfer surface area has been added to boiler bank area.

Table 6-3 Main dimensions of high pressure and temperature recovery boiler, Case C.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	232.1
Furnace height	m	41.6
Total boiler height	m	78.0
Furnace area	m ²	5056
Screen area	m ²	0
Superheater area	m ²	16102
Superheater area (proj)	m ²	15446
Boiler bank area	m ²	11982
Economizer area	m ²	39676
Total area	m ²	88262

Superheater area has increased 19 % compared to case B because of the higher main steam temperature requirement. To keep the flue gas end temperature constant some more boiler bank surface has been added. This addition is about the equivalent of the screen area that was removed.

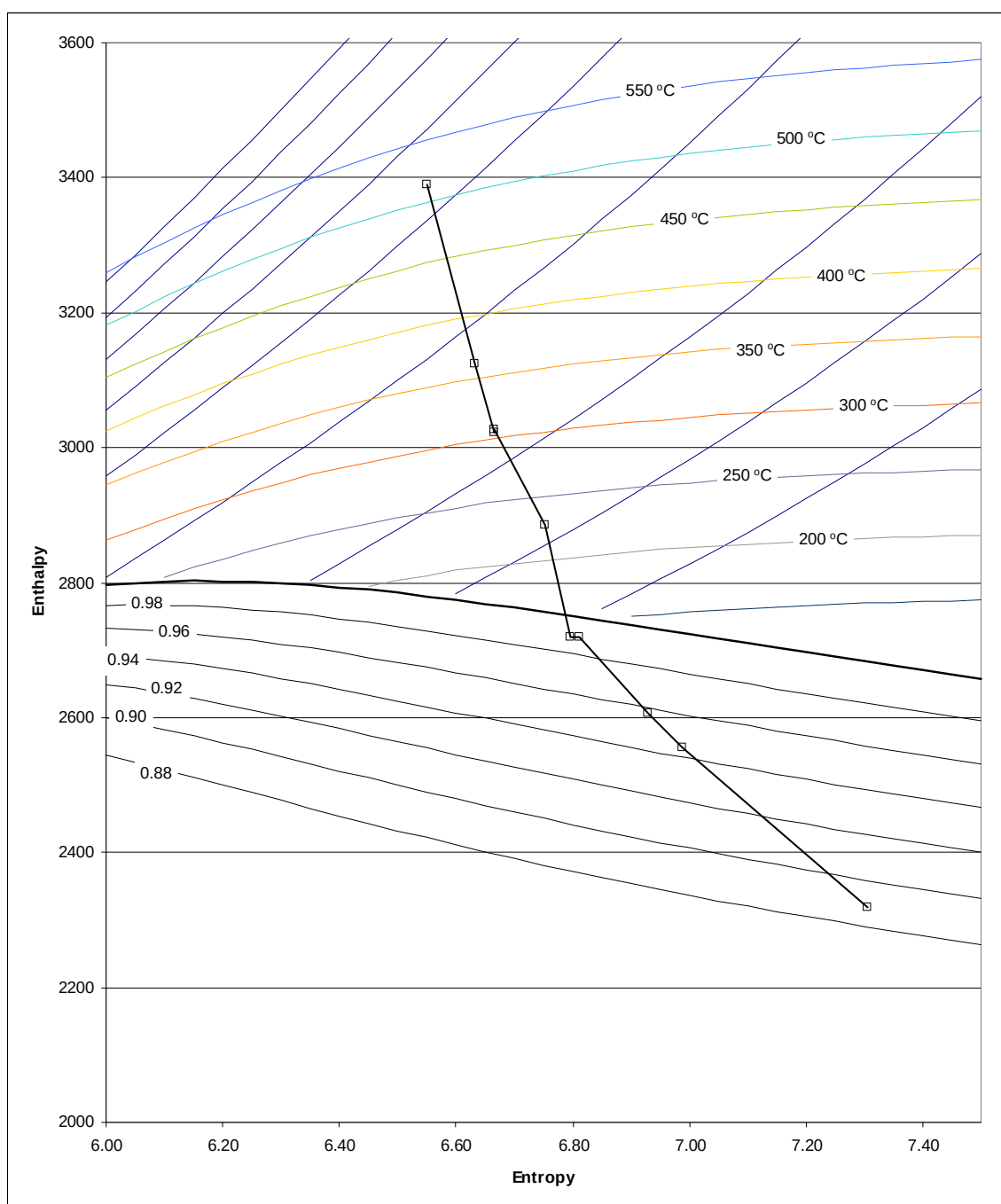


Figure 6-14, High pressure and temperature recovery boiler turbine expansion in h-s diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

High pressure and temperature recovery expansion goes clearly below saturation, Figure 6-14. This ensures high electrical output, but requires attention to be paid to condensate removal from low pressure lines.

6.4 Case D - Assisted circulation recovery boiler concept

The heat addition diagram for Case D is presented as figure 6-15. Increased pressure is decreasing the required evaporation and increasing the required evaporation.

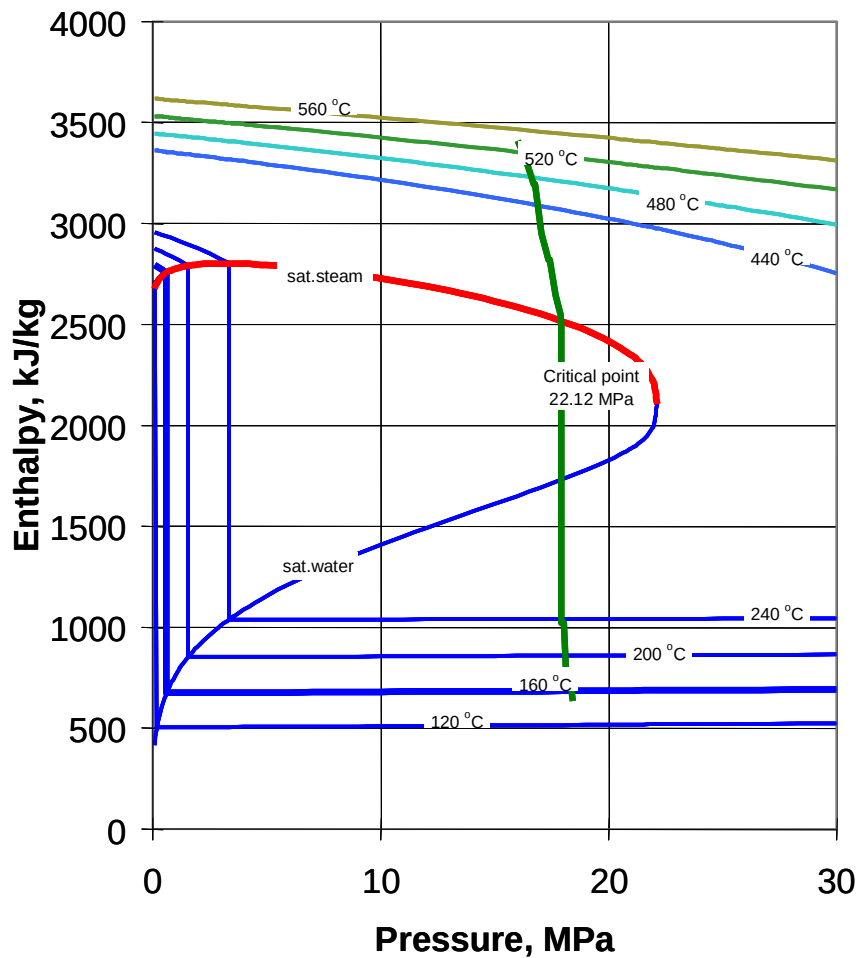


Figure 6-15, Assisted circulation recovery boiler in p-h-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

Because of lower evaporation requirement and addition of screen the furnace height and total boiler height are smaller. This saves in the boiler house costs. Higher pressure and temperature in main steam requires more superheating.

Table 6-4 Main dimensions of assisted circulation recovery boiler, case D.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	232.1
Furnace height	m	39.6
Total boiler height	m	76.0
Furnace area	m ²	4813
Screen area	m ²	796
Superheater area	m ²	20255
Superheater area (proj)	m ²	19429
Boiler bank area	m ²	11982
Economizer area	m ²	39529
Total area	m ²	96804

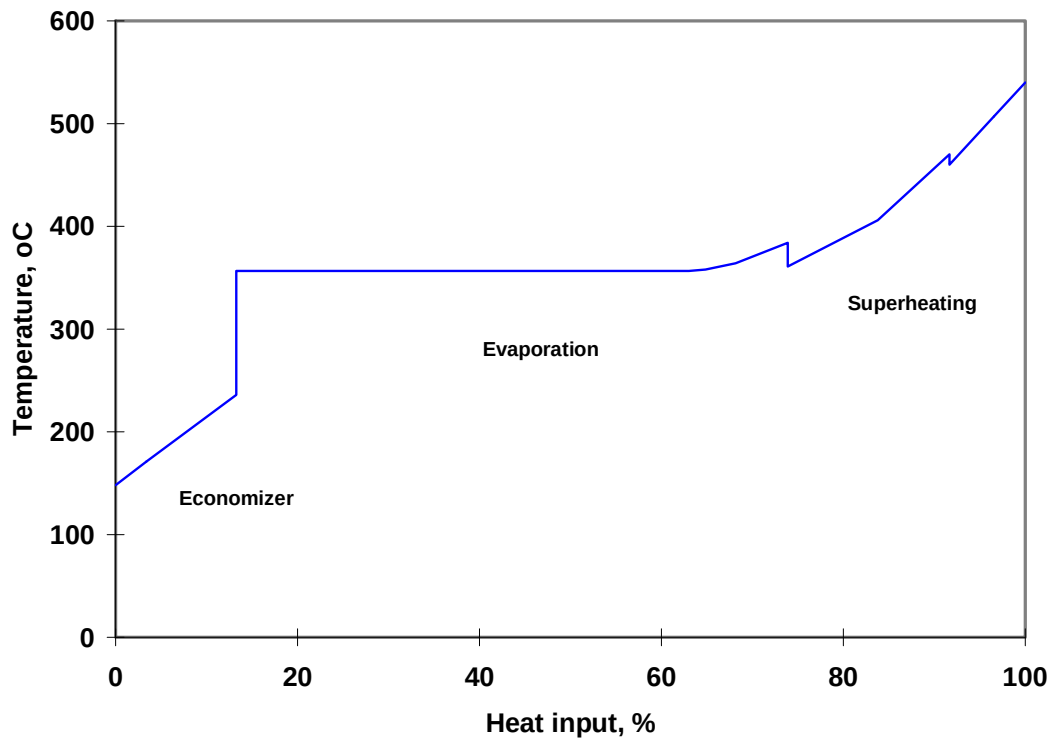


Figure 6-16, Assisted circulation recovery boiler in Φ -t-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

The heat-steam/waterside temperature diagram for Case D is presented as figure 6-16. One notices the large temperature difference between economizer outlet and drum saturated water temperatures. It could be possible to replace boiler bank with 3rd evaporator thus having a recovery boiler with no boiler bank.

Assisted circulation recovery expansion goes clearly below saturation, Figure 6-17. This is not acceptable and requires either changes to the turbine construction or higher low pressure values to be used in the mill. Also condensate end goes over 12 % moisture which would require much higher cost of turbine. An alternative approach would be to buy a turbine with lower efficiency and thus get the values to normal level. This would destroy any benefit achieved.

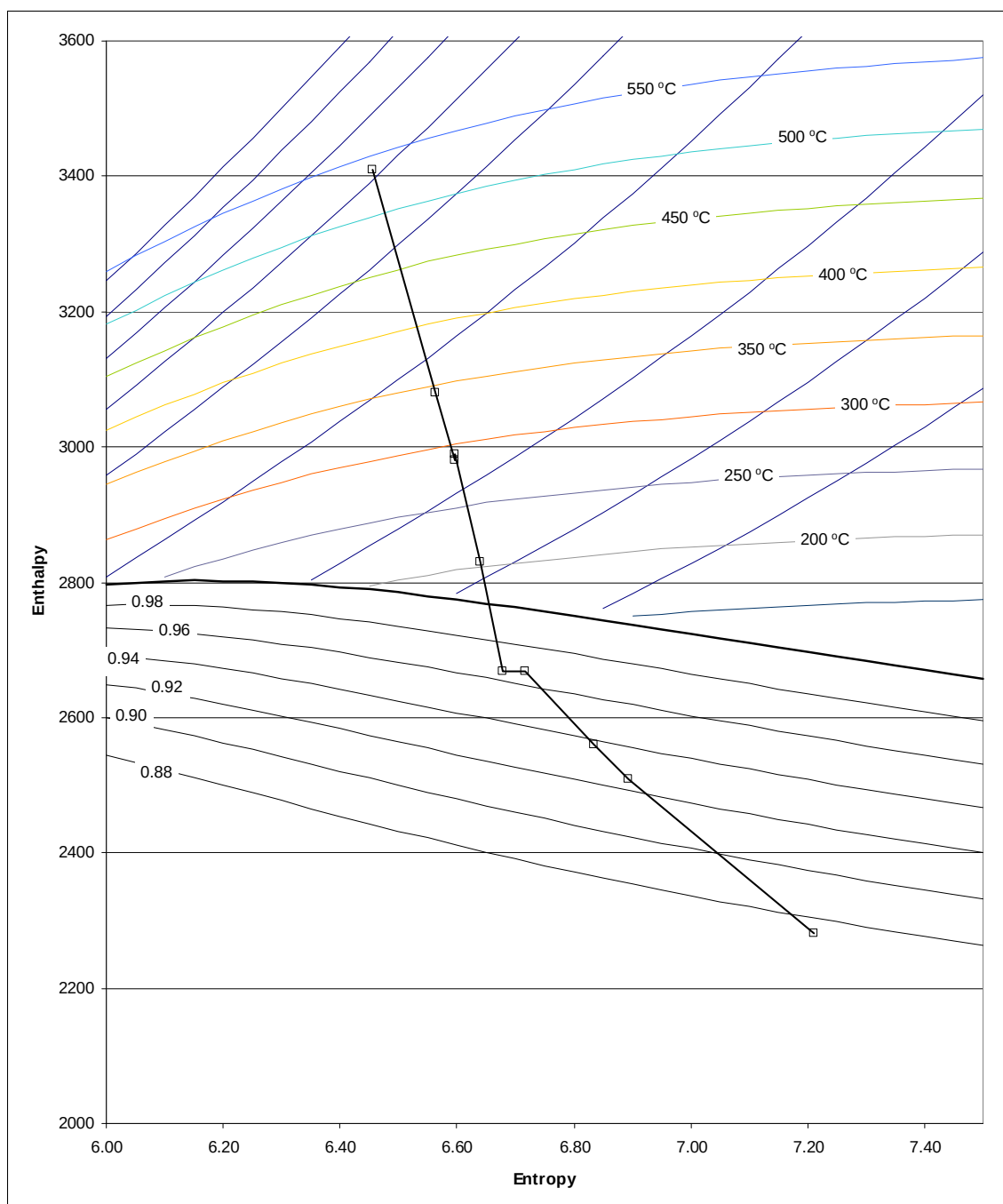


Figure 6-17, Assisted circulation recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

6.5 Case E – High pressure and temperature recovery boiler with reheat concept

This boiler equals the boiler of Case C but with reheating applied. Reheating can be seen in Figure 6-18 as additional superheating requirement, but at lower pressure.

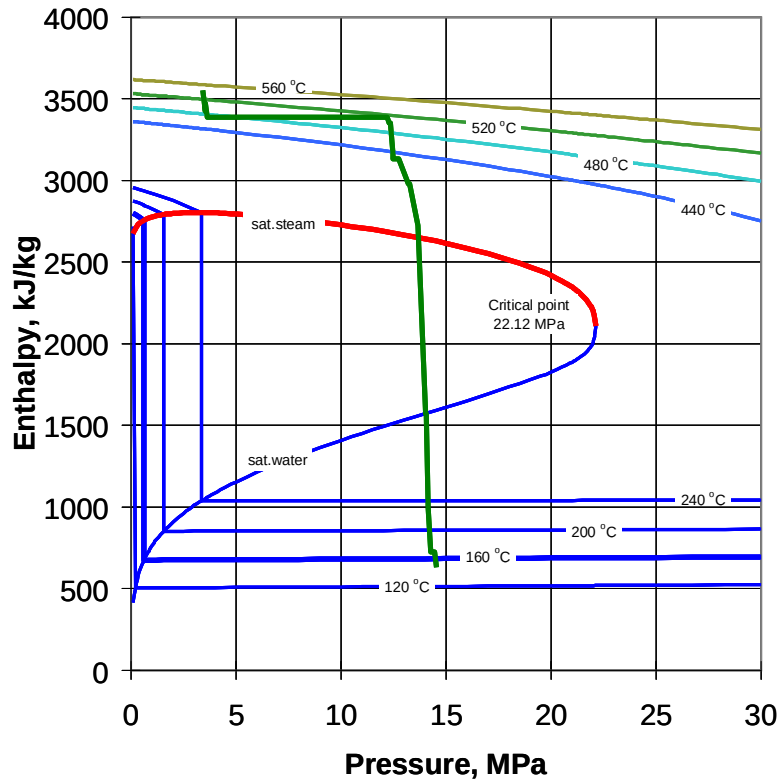


Figure 6-18, High pressure and temperature recovery boiler with reheat in p-h-diagram, 224.0 kg/s, 12.0/3.4 MPa, 515/400 °C.

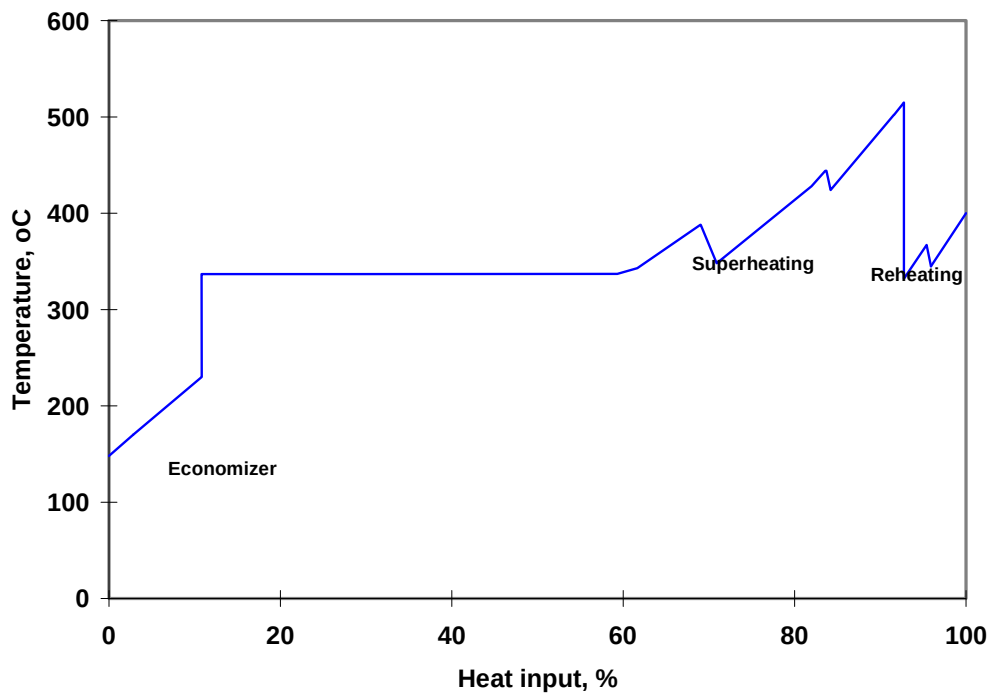


Figure 6-19, High pressure and temperature recovery boiler with reheat in Φ -t-diagram, 224.0 kg/s, 12.0/3.4 MPa, 515/400 °C.

Reheating does not change the basic boiler heat input much Figure 6-19. It just adds more superheating like heat requirement. Thus the percentage of economizing and evaporating decreases.

One again notices the large temperature difference between economizer outlet and drum saturated water temperatures. It could be possible to replace boiler bank with 3rd evaporator thus having a recovery boiler with no boiler bank.

Table 6-5 Main dimensions of high pressure and temperature recovery boiler with reheat, case E.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	232.1
Furnace height	m	38.4
Total boiler height	m	75.0
Furnace area	m ²	4672
Screen area	m ²	796
Superheater area	m ²	16102
Superheater area (proj)	m ²	15446
Reheater area	m ²	5203
Reheater area (proj)	m ²	4991
Boiler bank area	m ²	11982
Economizer area	m ²	39382
Total area	m ²	98575

The total increase in superheater area compared to case D is not that big, only 5 %. If compare case C to case E, then the increase of required superheater area is rather large 32 %. This inspite of the fact that furnace height was reduced 3.2 m from case C to case E. If the furnace height would have been kept constant, meaning constant furnace exit temperature, the required superheating area increase would have been even larger.

The reheat boiler low pressure conditions are of high temperature. This could require spraying to get low pressure steam conditions closer to the saturated. This is mainly because the main steam pressure was chosen to correspond case C. If higher pressure were chosen the expansion could be closer to saturation or alternatively even more superheating could be used.

Condensate tail end moisture is between 8 and 9 % so fairly moderate and could be increased somewhat. Increasing would mean e.g. higher pressure. Higher pressure alone would not mean more electricity.

6.6 Case F – Once-through recovery boiler with reheat concept

Once through boiler case F is both heat transfer surface tube size wise and heat absorption wise quite different from other concepts. High pressure means that traditional change from water to steam requiring latent heat does not happen. Instead the steam/water stays fluid because of the pressure.

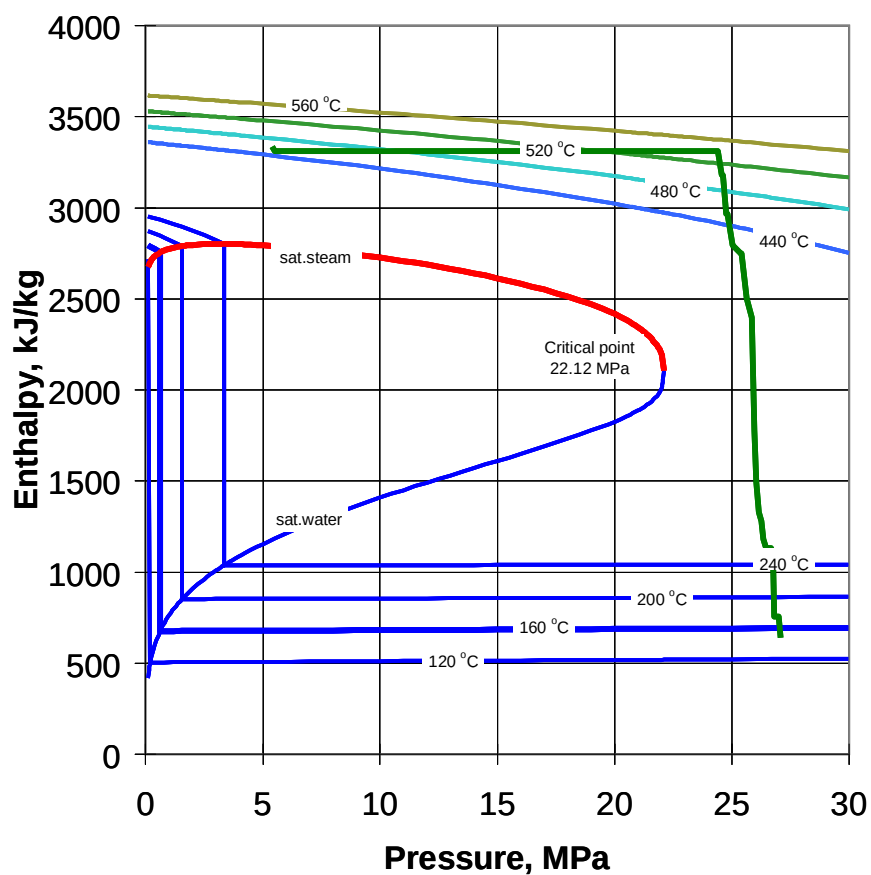


Figure 6-21, Once-through recovery boiler with reheat in p-h-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

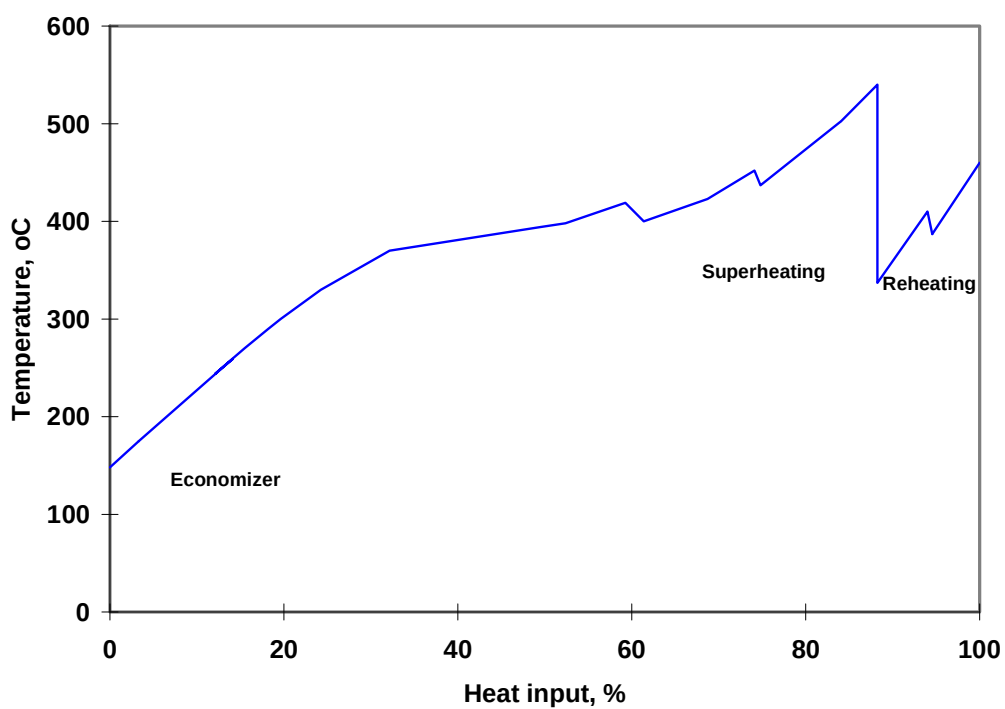


Figure 6-22, Once-through recovery boiler with reheat in Φ -t-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

The temperature of steam/water in once-through recovery boiler stays higher on average than in lower pressure boilers. This decreases the available temperature difference and heat transfer, thus requiring more heat transfer surface, Figure 6-21 and 6-22.

Table 6-6 Main dimensions of once-through recovery boiler with reheat, Case F.

Surface	unit	
Furnace area	m ²	234.4
Furnace height	m	33.6
Total boiler height	m	72.0
Furnace area	m ²	4084
Screen area	m ²	796
Superheater area	m ²	19160
Superheater area (proj)	m ²	18713
Reheater area	m ²	5212
Reheater area (proj)	m ²	5090
Boiler bank area	m ²	12786
Economizer area	m ²	39235
Total area	m ²	105075

Compared to case C once-through reheater recovery boiler has 19 % more total heat-transfer area and 54 % more superheating area. To keep flow velocities high enough, the tube size in furnace walls is much smaller than in natural circulation boilers.

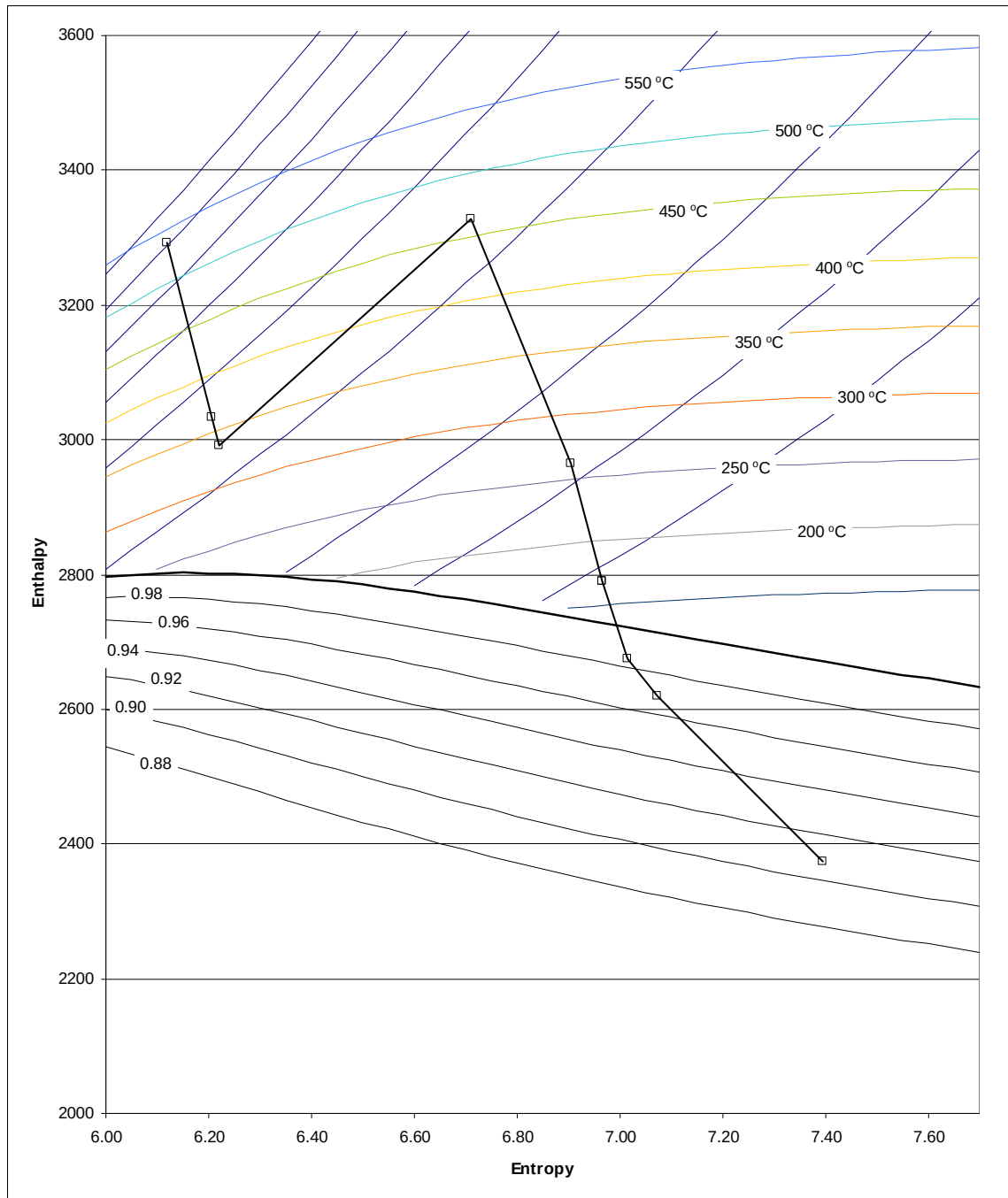


Figure 6-23, Once-through recovery boiler with reheat in h-s-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

Because we start from much higher pressure we can have much higher reheating and still achieve about the same end conditions, Figure 6-23, than turbines for natural circulation boilers cases A-C.

6.7 Boiler size comparison

Recovery boiler pressure part weights for different options are shown in Table 6-7.

Table 6-7 Main size values for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+
Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
General data							
Design pressure	bar(e)	130	129	148	186	148	289
Areas							
Furnace bottom area	m2	233.6	232.1	232.1	232.1	232.1	234.4
Furnace height	m	36.5	41.6	41.6	39.6	38.4	33.6
Total boiler height	m	75.5	75.1	78.0	76.0	75.0	72.0
Furnace area	m2	4417	5056	5056	4813	4672	4084
Screen area	m2	0	796	0	796	796	796
Superheater area	m2	23712	13536	16102	20255	21306	24372
Superheater area (proj)	m2	16004	12984	15446	19429	20437	23803
Boiler bank area	m2	13600	10262	11982	11982	11982	12786
Economizer area	m2	40720	39676	39676	39529	39382	39235
Total area	m2	98454	82310	88262	96804	98575	105075
Pressure part weight							
Furnace panels weight	tons	1035	1085	1107	1157	1051	843
Screen weight	tons	0	465	0	588	503	543
Superheater weight	tons	2254	1463	1827	2490	2417	2569
Boiler bank weight	tons	813	740	1041	1041	1041	1080
Economizer weight	tons	1845	2080	2080	2072	2063	2057
Total weight	tons	5946	5832	6055	7348	7075	7091
Total hanging weight	tons	9250	8760	9270	10290	10170	10140

Case A weight and superheater size is clearly larger than for Case B. This is not because of steam side values. The bigger size reflects the trend at that time to use significantly oversized superheaters and smaller tube diameters than is currently used. Both of these increase pressure part weight.

Increasing design pressure and increasing superheating increase the pressure part weight from Case B to Case C and to Case D. Eco and boiler bank weights do not increase significantly. Weight of connecting piping does increase.

Reheater cases E and F add more superheating surface and increase the total weight. Because of smaller tube in the furnace and shorter height, the weight of furnace is decreased.

6.8 Boiler cost and profitability of electricity generating comparison

Recovery boiler prices, additional electricity and investment difference for various cases are shown in Table 6-8.

Table 6-8 Prices, additional electricity and investment difference for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+
Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Cost							
Cost difference	M€	9.2	0.0	6.5	17.1	24.3	27.0
Electricity difference	MWe	-4.0	0.0	7.3	19.6	8.3	19.0
Cost for additional	k€/MWe	-2310	0	890	875	2921	1422
Price of extra power	€/MWh	-57.8	0.0	22.2	21.9	73.0	35.6

The The increase in electricity generation seems very profitable up to case C. This confirms the rationality of design choices that have lead to the present recovery boiler. Case A costs more that it should were it built today. The reason is larger than required superheating surface and smaller than currently used superheater tube size. From cost of additional power, going to SoTu concept of 540 °C steam seems desirable. Currently the corrosion issues have not yet been solved so in this study we assume that superheaters do not corrode. Reheater boiler concept seems not at all profitable. The additional electricity generation was only marginal. Once-through recovery boiler did produce as much additional electricity than the SoTu concept of 540 °C steam. The corrosion issues still remain the same.

7 APROS-STUDIES

A dynamic model has been developed for the once-through recovery boiler with reheat and supercritical steam properties. The boiler is of the Benson type where the location for evaporation varies with the load. Simulation results are presented for the load change from 100 % to 80 % under sliding pressure operation.

The component-level specifications for the boiler have been obtained from LUT in-house design and serve as a basis for the dynamic modeling. The dynamic model has been implemented using the simulation software APROS (Advanced Process Simulation Environment).

The Advanced Process Simulation Environment (APROS) provides tools, solution algorithms and mode libraries for fullscale modelling and simulation of dynamic processes, such as combustion power plants. The model libraries have been comprehensively validated against real physical process experiments. The modular and hierarchical approach of APROS allows unique flexibility of process analysis at various conceptual levels.

APROS allows the inclusion of the user's own models in the calculation as well as easy connection to external models, automation systems or control room equipment. A large process model can be divided into several flowsheet diagrams. This can be done both in a hierarchical and a horizontal way. At any time, the complete model information can be saved into a model snapshot file containing the full model configuration and its momentary state data at the time instant. Similarly, at any time, the user can backtrack to a snapshot once saved in the past.

7.1 Model Composition

The developed model includes all heat transfer surfaces of the boiler, with the following order on the water side:

- Economisers (1 and 2)
- Boiler generating bank
- Rear wall screen
- Lower furnace
- Upper furnace
- Superheaters (1A, 1B, 2A, and 3A)
- Reheaters (IA and IIA)

Two spray attemperators are employed between the superheaters while one is used for the reheaters. Water for the attemperators is taken from the feedwater that enters the boiler. For the completeness, the high-pressure turbine and bleed of the discharge steam are also included in the model. The model has a water-steam separator after the evaporator section to ensure the stability and water circulation at low load levels and under startups and shutdowns. For the studied load levels, the separator has no effect on the operation. The APROS flowsheet diagram for the developed model is presented in Figure 7-1.

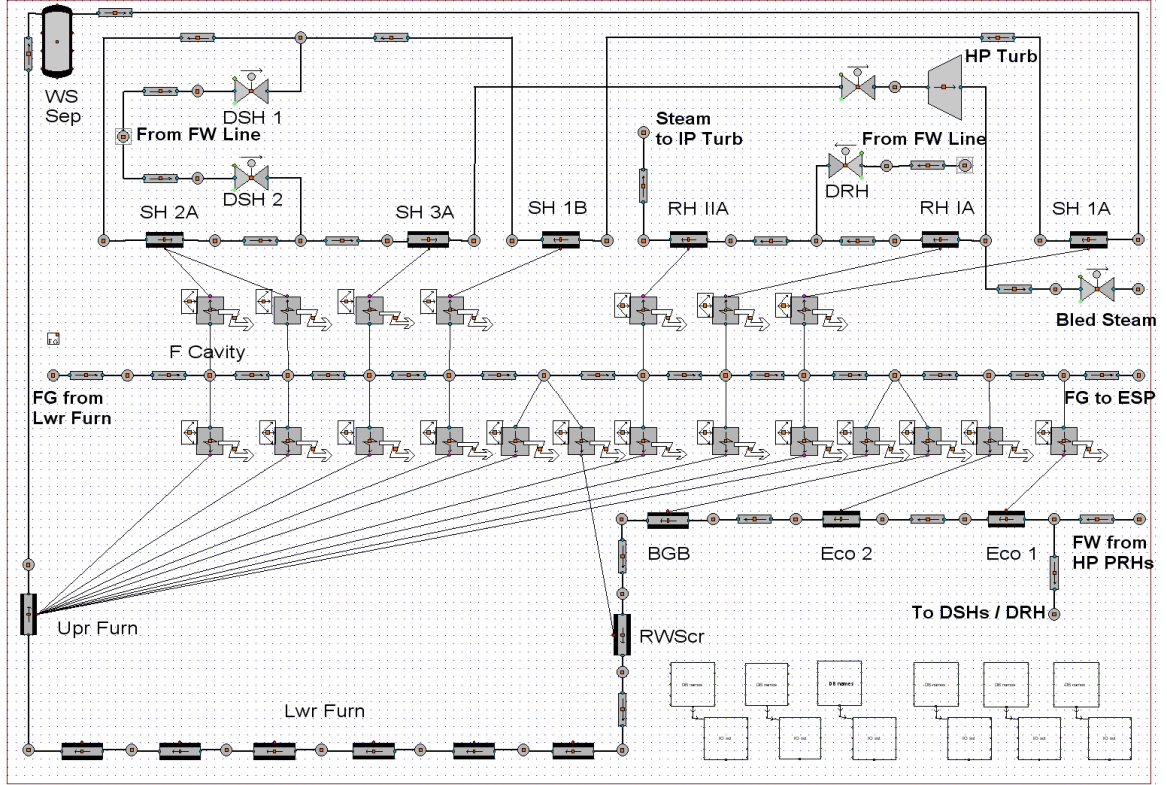


Figure 7-1, Once-through recovery boiler with reheat APROS model, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

In the lower furnace below the nose, heat fluxes are given as input values for different heights and at varying load levels. In the upper furnace and onwards in the flue gas duct, heat transfer rates that are obtained from the in-house design for 100 % load form the basis for the heat transfer modeling. In the APROS model, the heat transfer is first tuned for the convection and radiation heat transfer rates to correspond to the design values at 100 % load. The tuning is performed using convection and radiation constants, k_c and k_r , which in turn determine the convection and radiation heat transfer coefficients at the outer surface of the tube.

$$\alpha_c = k_c q_m^{0.6} \quad 7-1$$

$$\alpha_r = k_r \sigma \frac{T_g^4 - T_w^4}{T_g - T_w} \quad 7-2$$

In the equations q_m is the mass flow rate and T_g the mean temperature of the flue gas, T_w the mean temperature of the tube outer surface, and σ the Stefan-Boltzmann constant ($5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$).

The heat transfer coefficient at the tube outer surface is formed as a sum of the convection and radiation coefficients, while at the inner surface the heat transfer coefficient is calculated by the software.

When simulating the operation below 100 % load, the heat transfer coefficients and consequently heat transfer rates are calculated by the software using the constants that have been determined during the tuning phase.

7.2 Input Values and Simulation Procedure

As the load is reduced, the following parameters are altered on the water side: feedwater mass flow rate and pressure, attemperator and bled steam mass flow rates, and inlet pressure to the intermediate turbine. On the flue-gas side, the varying parameters include the heat fluxes in the lower furnace, mass flow rate, and temperature at the nose.

At 80 % load, all water side input parameters have been reduced to 80 % of the corresponding 100 % load value. Heat generation on the flue-gas side has been adjusted so that the steady-state live steam temperature becomes equal to 100 % value 540 °C. As a result, the reheat steam temperature experiences a small change from 459 to 457 °C.

The water side and flue-gas side input values that have been used as a basis for the simulation from 100 % to 80 % load are given in Table 7-1. The corresponding heat flux distribution is presented in Figure 7-2.

Table 7-1, Water side and flue-gas side input values for 100 % and 80 % loads.

		Load 100 %	Load 80 %
Water side			
FW mass flow rate	[kg/s]	223.1	178.5
FW pressure	[bar]	281.0	224.8
DSH1 mass flow rate	[kg/s]	20.0	16.0
DSH2 mass flow rate	[kg/s]	7.7	6.2
DRH mass flow rate	[kg/s]	4.6	3.7
Bled steam mass flow rate	[kg/s]	21.2	17.0
IP turbine inlet pressure	[bar]	54.0	43.2
Flue-gas side			
Mass flow rate	[kg/s]	322.1	274.6
Temperature at nose	[°C]	1401	1311

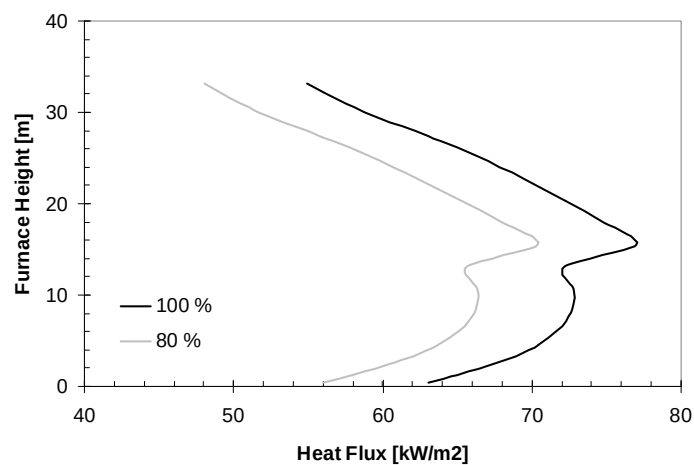


Figure 7-2, Heat flux distribution in the lower furnace for 100 % and 80 % loads.

The load change from 100 % to 80 % has been simulated assuming the input parameters to follow a decaying exponential function with given time constants. The time constant indicates the required time to reach approximately 63 % of the final value. A delay (dead time) occurs at the beginning of the simulation before any changes in input values. After the delay, the value for the input parameter is given by

$$y(t) = y_{100} + (y_{80} - y_{100}) \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \quad 7-3$$

In the equation, y_{100} and y_{80} are the initial (100 %) and final (80 %) values of the input parameter, t is time, τ time constant, and θ delay. The simulation starts at $t = 0$.

The selected time constant is 300 s for the heat fluxes, 300 s for the flue gas temperature at the nose, and 100 s for the flue gas mass flow rate. The time constant for the water side changes has been varied between 150 and 250 s. A delay of 100 s is used for all parameters.

Figure 7-3 provides the corresponding transient profiles of the input parameters, plotting the relative values of the parameter with different time constants and 100 s delay time.

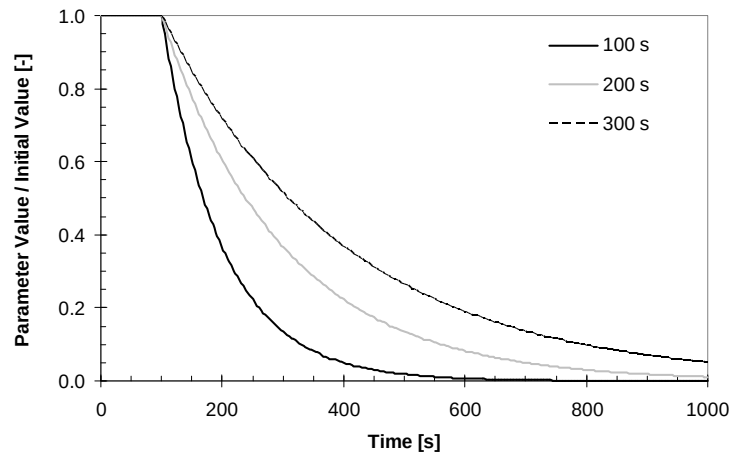


Figure 7-3, Transient profiles with different time constants.

7.3 Results and Discussion

Figures 7-4 and 7-5 present, as selected results from the simulation, the behavior of the live steam temperature and reheat steam temperature during 4000 s simulation for different values of water side time constant.

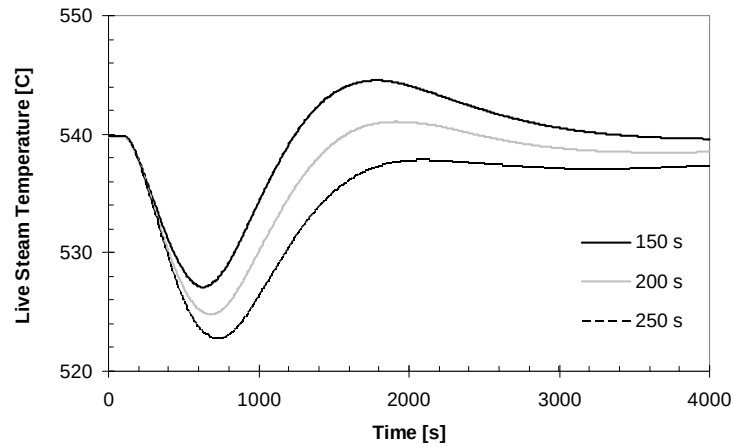


Figure 7-4, Variation of live steam temperature against time for different time constants on the water side.

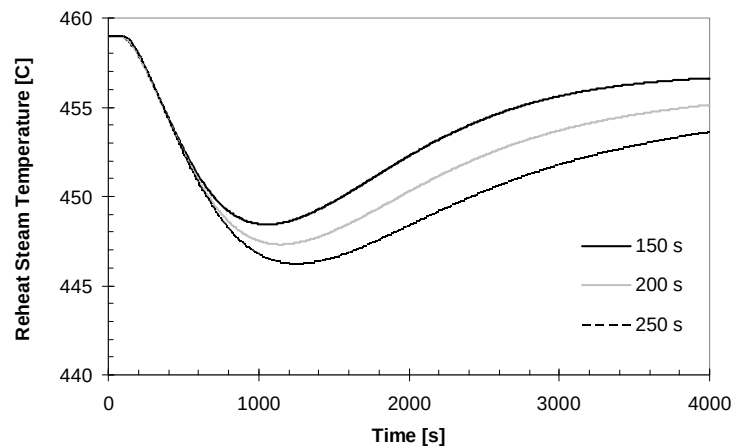


Figure 7-5, Variation of reheat steam temperature against time for different time constants on the water side.

As the figures show, the transient profiles on the water side have a significant effect on the steam temperature during the load change. Moreover, the temperature behavior can be affected via spray attenuators. In this concept-level study all water side mass flow rates are based on a common transient profile.

The simulation uses a simplified, time-constant based approach for describing the heat fluxes and flue-gas data during the load change. Increasing the accuracy of the dynamic behavior of the hot side would increase the accuracy of the simulation.

8 PREHEATER CONCEPTS

One of the most successful ways to increase electricity generation from recovery boilers has been the implementation of different preheating schemes (Raukola et al., 2002).

The preheating schemes have been selected based on typical practice.

8.1 Air preheater concepts

It is important to heat air. In Case C5 the air on average is preheated only to 121.2 °C. This was typical to so called cold tertiary air systems. Cold tertiary was used to increase the mixing of air to flue gases in the furnace.

In Case C4 the air on average is preheated already to 150.4 °C. This was typical after newer air systems became wider spread. In Case C3 the air on average is preheated to 190 °C. This is the case for modern high electricity boilers (Aikio, 2009).

8.2 Water preheater concepts

In cases C5 – C3 the feedwater was preheated to 120 °C. Flue gas temperature is then 155 °C. In Case C2 the feedwater is preheated to 148 °C before the economizers. This means that flue gas exit temperature increases to 198 °C. The flue gas is cooled down in feedwater preheater so the temperature to stack remains constant.

In case C1 the feedwater is additionally preheated between economizers from 200 to 220 °C. This high pressure preheater concept is patented.

8.3 Sootblowing concepts

In cases C5 – C1 the sootblowing was taken from inside the recovery boiler. In Case C0 the Sootblowing is taken from turbine so some expansion in turbine occurs which increases the electricity generation. Case C0 equals Case C.

8.4 Electricity generation changes

Electricity generation in cases C5 – C0 is shown in the Table 8-1.

Table 8-1 Main values and electricity generation for additional cases.

		As case C	inside SB	No FW prh	Low FW	Air 150	Air 120
Case		C0	C1	C2	C3	C4	C5
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Dry solids (virgin)	%	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8
Recycle ash	%	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
HHV	MJ/kgds	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
HHV (virgin)	MJ/kgds	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29
LHV	MJ/kgds	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28
LHV (virgin)	MJ/kgds	13.49	13.49	13.49	13.49	13.49	13.49
O ₂ in dry flue gas	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Primary air	%	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Primary air temperature	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	160.0	150.0
Secondary air	%	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	160.0	150.0
Tertiary air percentage	%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	120.0	30.0
Quartenary air	%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quartenary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	120.0	30.0
Total air percentage	%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Total air temperature	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	150.4	121.2
Reduction	%	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00
Main steam pressure RB	bar(a)	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0
Main steam temp RB	°C	515.0	505.0	515.0	515.0	515.0	515.0
Feedwater pressure	bar(a)	146.0	146.0	146.0	146.0	146.0	146.0
Feedwater temperature	°C	148.0	148.0	148.0	120.0	120.0	120.0
HP FWpreh inlet temp	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWpreh outlet temp	°C	220	220	200	200	200	200
Flue gas temp (eco out)	°C	197	197	197	155	155	155
Flue gas temp (to stack)	°C	155	155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Steam flow	kg/s	232.5	228.6	221.0	217.1	213.6	211.1
Change in steam flow	%	0.0	-1.7	-5.0	-6.6	-8.1	-9.2
Pulping usage total	MW	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
Mill total usage	MW	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4
Electricity production	MW	161.8	160.8	158.4	156.5	154.5	153.6
Surplus electricity	MW	69.4	68.3	66.0	64.1	62.0	61.2

Changing Sootblowing from external to internal decreases electricity as the heat in steam does not produce electricity in the turbine, Case C0 to Case C1. High pressure feedwater preheating seems to add over 2 MW electricity, Case C1 to Case C2. About similar change is seen if we decrease the use of feedwater preheat, Case C2 to Case C3. Dropping air preheating decreases the electricity generation even more Case C3 to case C4 to case C5.

Table 8-2 Prices, additional electricity and investment difference for each case.

		As case C	inside SB	No FW prh	Low FW	Air 150	Air 120
Case		C0	C1	C2	C3	C4	C5
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Primary air temperature	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	160.0	150.0
Secondary air	%	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	160.0	150.0
Tertiary air percentage	%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	120.0	30.0
Quartenary air	%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quartenary air temp	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	120.0	30.0
Total air temperature	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	150.4	121.2
Main steam pressure RB	bar(a)	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0
Main steam temp RB	°C	515.0	505.0	515.0	515.0	515.0	515.0
Feedwater pressure	bar(a)	146.0	146.0	146.0	146.0	146.0	146.0
Feedwater temperature	°C	148.0	148.0	148.0	120.0	120.0	120.0
HP FWpreh outlet temp	°C	220	220	200	200	200	200
Flue gas temp (eco out)	°C	197	197	197	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Steam flow	kg/s	232.5	228.6	221.0	217.1	213.6	211.1
Surplus electricity	MW	69.4	68.3	66.0	64.1	62.0	61.2
Cost							
Cost difference	M€	0	-1.3	-1.9	-3.8	-4.4	-4.7
Electricity difference	MWe	0	-1.1	-3.5	-5.3	-7.4	-8.3
Cost for additional	k€/MWe	0	1193	550	711	590	568
Price of extra power	€/MWh	0.0	29.8	13.8	17.8	14.7	14.2

Price of additional electricity for internal vs. external sootblowing does not seem very profitable. But other typically used means to generate additional electricity do seem to make a lot of sense. The key in internal vs. external Sootblowing is whether one needs to invest more in the additional openings and their control in turbine.

9 CONCLUSIONS

In this study several recovery boiler concepts were compared with the whole pulp mill energy balance being considered. The studied concepts are

- G. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (reference Joutseno)
- H. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (reference Kymi)
- I. Natural circulation 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (reference Yonago)
- J. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (reference SoTu)
- K. Natural circulation 85 %, 515/400 °C, 12.0/3.4 MPa (SkyRec)
- L. Once-through 85 %, 540/460 °C, 26.0/5.4 MPa (SkyRec+)

Steam and electricity generation for each recovery boiler case is shown in Table 9-1. The steam production increases from Case A to Case B because of higher black liquor dry solids and more air preheating. The steam production increases from Case B to Case C because of high pressure preheating. The recovery boiler steam flow starts decreasing as further increases in main steam parameters require more heat.

Table 9-1 Steam and electricity generation for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+	SkyRec
Case		A	B	C	D	E	F	E160
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0	164.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0	515.0
Steam generation								
Steam flow RB	kg/s	215.0	226.4	233.6	232.0	224.0	218.5	224.0
Change in steam flow	%	0.0	5.3	8.6	7.9	4.1	1.6	4.1
Electricity								
Pulping usage total	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2	90.0
Mill total usage	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8	93.6
Electricity production	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9	167.0
Surplus electricity	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1	73.4
Efficiency to electricity	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5	22.7
Change in electricity	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9	15.2
	%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4	26.2

As can be seen the modern recovery boiler Case C does produce about 20 % more electricity than roughly ten years ago, case A. reheating cases E and E160 seem to give only marginally better electricity production. The only alternative seems to be to increase the main steam temperature to 540 °C, Cases D and F. The pulping electricity usage is not constant. The main parameter that changes is the recovery boiler feedwater pump power requirement.

Electricity generation does not depend a lot on how the boiler steam side is configured. Reheating and once-through appear only marginally better when considering the recovery boiler electricity generation.

Table 9-2 Cost difference and price of extra power for each case.

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+
Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam pressure RB	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam temp. RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Cost							
Cost difference	M€	9.2	0.0	6.5	17.1	24.3	27.0
Electricity difference	MWe	-4.0	0.0	7.3	19.6	8.3	19.0
Cost for additional	k€/MWe	-2310	0	890	875	2921	1422
Price of extra power	€/MWh	-57.8	0.0	22.2	21.9	73.0	35.6

The increase in electricity generation seems very profitable up to case C. This confirms the rationality of design choices that have lead to the present recovery boiler. Case A costs more than it should have if it were built today. The reason is larger than required superheating surface and smaller than currently used superheater tube size. From cost of additional power, going to SoTu concept of 540 °C steam seems desirable. Currently the corrosion issues have not yet been solved so in this study we assume that superheaters do not corrode. Reheater boiler concept seems not at all profitable. The additional electricity generation was only marginal. Once-through recovery boiler did produce as much additional electricity as the SoTu concept of 540 °C steam. The corrosion issues still remain the same.

One of the most successful ways to increase electricity generation from recovery boilers has been the implementation of different preheating schemes (Raukola et al., 2002). Several preheating schemes have been selected based on typical practice. In Case C5 the air on average is preheated only to 121.2 °C. In Case C4 the air on average is preheated already to 150.4 °C. In Case C3 the air on average is preheated to 190 °C. In Case C2 the feedwater is preheated to 148 °C instead of 120 °C before the economizers an additional feedwater preheater is installed. In case C1 the feedwater is additionally preheated between economizers from 200 to 220 °C. This high pressure preheater concept is patented. In Case C0 the Sootblowing is taken from turbine. Case C0 equals Case C.

Table 9-3 Prices, additional electricity and investment difference for each case.

		As case C	inside SB	No FW prh	Low FW	Air 150	Air 120
Case		C0	C1	C2	C3	C4	C5
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Total air temperature	°C	190.0	190.0	190.0	190.0	150.4	121.2
Main steam pressure RB	bar(a)	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0
Main steam temp RB	°C	515.0	505.0	515.0	515.0	515.0	515.0
Feedwater temperature	°C	148.0	148.0	148.0	120.0	120.0	120.0
HP FWpreh outlet temp	°C	220	220	200	200	200	200
Flue gas temp (eco out)	°C	197	197	197	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Steam flow	kg/s	232.5	228.6	221.0	217.1	213.6	211.1
Surplus electricity	MW	69.4	68.3	66.0	64.1	62.0	61.2
Cost							
Cost difference	M€	0	-1.3	-1.9	-3.8	-4.4	-4.7
Electricity difference	MWe	0	-1.1	-3.5	-5.3	-7.4	-8.3
Cost for additional	k€/MWe	0	1193	550	711	590	568
Price of extra power	€/MWh	0.0	29.8	13.8	17.8	14.7	14.2

Changing Sootblowing from external to internal decreases electricity as the heat in steam does not produce electricity in the turbine, Case C0 to Case C1. High pressure feedwater preheating seems to add over 2 MW electricity, Case C1 to Case C2. About similar change is seen if we decrease the use of feedwater preheat, Case C2 to Case C3. Dropping air preheating decreases the electricity generation even more Case C3 to case C4 to case C5.

Price of additional electricity for internal vs. external sootblowing does not seem very profitable. But other typically used means to generate additional electricity do seem to make a lot of sense. The key in internal vs. external Sootblowing is whether one needs to invest more in the additional openings and their control in turbine.

REFERENCES

- Aikio, Anne, 2008, Kymin uusi soodakattila. (New recovery boiler at Kymi-mill) Presentation at Suomen Soodakattila-yhdistys Ry Soodakattilapäivä 2008 Scandic Hotel Rosendahl, Tampere, 29.10.2008
- Arakawa, Yoshihisa, Taguchi, Yuzo, Maeda, Takayuki and Baba, Yoshitaka, 2004, Experience of high pressure and high temperature recovery boilers for two decades. Proceedings of 2004 International Chemical Recovery Conference, June 6-10 2004, Charleston, South Carolina, USA, pp. 35 - 43.
- Clement, Jack L., 1990, High pressure and temperature recovery boilers. Proceedings of Babcock & Wilcox, Pulp & Paper Seminar, February 12 – 14, 1990, Portland, Oregon, 7 p.
- Combustion fossil power, 1991, 4th edition, editor Singer, Joseph G., Asea Brown Boveri, 977 p. ISBN 0-9605974-0-9.
- Doležal, Richard, 1967, Large boiler furnaces, Elsevier Publishing Company, 394 p.
- Effenberger, Helmut, 2000, Dampferzeugung. (Steam boilers) In German, Springer Verlag, Berlin, 852 p. ISBN 3-540-64175-0.
- Hicks Tim, Stirgwolt, Bill and Monacelli, John, 2009, Recovery Boiler Reheat Steam Cycle. Proceedings of 2009 TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference, 10.11.2009 to 10.14.2009, Memphis Cook Convention Center, Memphis, TN USA.
- Ledinegg, Maximilian, 1966, Dampferzeugung dampfkessel, feuerungen, (Steam power, steam boiler, firing), Springer -Verlag, Wien. 485 p.
- Raukola, Antti T., Ruohola, Tuomo and Hakulinen, Aki, 2002, Increasing power generation with black liquor recovery boiler. Proceedings of 2002 TAPPI Fall Technical Conference, September 8 - 11, San Diego, Ca, 11 p.
- Saviharju, Kari and Lehtinen, Markku, 2005, More power from the recovery island. *Paperi ja Puu*, Vol. 87, No. 4, June 2005, pp. 226 - 229.
- Smith, J. W., 1998, Babcock & Wilcox Company supercritical (once through) boiler technology. Babcock & Wilcox Technical paper, BR-1658, Barberton, Ohio, 9 p.
- Steam its generation and use, 1992, 40th edition, editors Stultz, Steven C. and Kitto, John B., 929 p. ISBN 0-9634570-0-4.
- Steam power engineering, 1999, editor Seikan Ishigai, Cambridge University Press, New York, 394 p. ISBN 0-521-62635-8.
- Suomen Soodakattilayhdistys ry., 2007, Soodakattila Tulevaisuudessa II – Rakennusasteen noston edellytykset. 1.4.2003 - 30.10.2006. Loppuraportti (16A0913-E0077) Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy.

Tikka, Matti, 2008, UPM:n Kymmin sellutehtaan uusi talteenottolinja. Presentation at Suomen Soodakattilayhdistys Ry Soodakattilapäivä 2008 Scandic Hotel Rosendahl, Tampere, 29.10.2008

Vakkilainen, Esa K, Suutela, Jukka and Kankkonen, Sebastian, 2008, Advanced Efficiency options – increasing electricity generating potential from pulp mills. *Pulp and Paper Canada*, April, 2008, Vol. 109, No. 4, pp. 14 – 19.

Vakkilainen, Esa, 2000, Korkean kuiva-aineen polton erityispiirteet. (Firing high solids liquor) In Finnish, Presentation at Suomen Soodakattilayhdistys Ry Konemestaripäivä 2000, Imatran Valtionhotelli, Imatra 27.1.2000.

Vakkilainen, Esa and Holm, Ralf, 2000, Firing very high dry solids in recovery boilers. Proceedings of 2000 Tappi Engineering Conference, September 17-21, 2000, Atlanta

Vakkilainen, Esa and Sandegård, Ragnar and Veitola, Jukka, 1999, New recovery boiler at Metsä-Botnia Joutseno mill. Sodahus-konferenssen '99. ÅF-IPK. pp. 73 – 82.

Veitola, Jukka, 2000, Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp. Presentation at Suomen Soodakattilayhdistys Ry Konemestaripäivä 2000, Imatran Valtionhotelli, Imatra 27.1.2000.

Westberg, Åke, 2007, Optimering av elproduktionen vid SCA Östrands massafabrik. Värme- och Kraftföreningen, Panndagarna 2007, 7 -8 February, Uppsala, 14 p

APPENDICES

Appendix I: Recovery boiler balances for each case
Appendix II: Mill electricity generation for each case

APPENDIX I

APPENDIX II

Main equipment average steady state, required and selected capacity levels

Project Name Case B
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Target annual production	t/a	1100000	
Target operating days	days	350	
Required average production	ADt/24h	3143	
Design mill capacity	ADt/24h	3490	Overall efficiency 90 %

Fiberline		Balance output	Design Average/D	Calculated design	Selected design
Woodroom	m3sub/d	27433	80%	34291	34300
Digester	ADt/d	3311	90%	3679	3680
Oxygendelignification	ADt/d	3189	90%	3543	3540
Screening	ADt/d	3311	90%	3679	3680
Pulpwashing	ADt/d	3311	90%	3679	3680
Bleaching	ADt/d	3143	90%	3492	3490
Pulpdryer	ADt/d	3143	90%	3492	3490

Recovery					
Evaporation	t H2O/h	1030	90%	1144	1140
- evaporation spill capacity	%		0%		
Recovery boiler	tDS/d	5038	95%	5303	5300
Causticizing	m3WL/d	11675	90%	12973	12970
Lime kiln	t lime/d	972	90%	1080	1080
CTO-prod	t/h		90%	0	0
CNCG-handling	m3/h	1800	90%	2000	2000
DNCG-handling	m3/s	28	90%	31	30

Chemicals					
Chlorine Dioxide	tClO2/24h	113	80%	141	140
Peroxide	tH2O2/24h	31	80%	39	40
Oxygen	tO2/24h	182	80%	227	230
Caustic	tNaOH/24h	88	50%	176	180
Sulphuric acid	tH2SO4/24h	57	50%	113	110

Water and effluent					
Water treatment	m3/d	78257	50%	156514	156500
Effluent treatment	m3/d	65686	50%	131371	131400
Demineralized water	m3/d	1786	50%	3572	3600
Condensate treatment	m3/d	10724	50%	21448	21400

Power generation					
Power boiler	kg/s	88	90%	98	100
Turbogenerator	MW	259	90%	287	290

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case A
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12.21428571
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720
Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS**3.1 Cooking**

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	133
White liquor flow to cooking plant	m ³ /d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m ³	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	99
White liquor flow	m ³ /d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m ³	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m ³ /d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor total	m ³ /d	612
TOTAL	m ³ /d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION**5.1 Bleaching requirement**

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delinification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO2	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O2	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H2O2	kg/ADt	5
NaHSO3	kg/ADt	2
Antichlor as SO2	kg/ADt	0
H2SO4	kg/ADt	9
MgSO4	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m3/d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0
Oxygen total	BDt/d	182
ClO2	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO3	t/d	13
antichlor as SO2	BDt/d	0
H2SO4	t/d	57
MgSO4	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

Balance report

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m ³ /d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	80 %
As fired black liquor concentration	%	82 %
Evaporation capacity	t/h	1023
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1023
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6735
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	39
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

Balance report

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	82 %

Elemental analysis:

Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %

Higher heat value	MJ/kgDS	13.60

Superheated steam

Temperature	C	492
Pressure	bar(a)	94
Steam generation	kg/s/kgDS/s	3.71
Net steam flow	t/h	774
	kg/s	215

Balance report

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	305.6
	kg/s	84.9
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	

Hog fuel

Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.235

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	234.44

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114
Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case A
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1023	1140	94.3	99.7	4.25
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	43	44	9.30
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					669	87.59
Power Boiler	kg/s	85	120	1000	1207	4.27
Turbine	MW	234	260	30	32	0.31
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					729	95.52

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	300	300	19315	18757	234.38
Back pressure turbine	kg/s	0	150	14214	14659	0.06
Electricity production total					1790	234.44

Mill electricity usage and production

Project Name Case A - No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1023	1140	94.3	99.7	4.25
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	43	44	9.30
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					669	87.59
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	149	170	30	32	0.20
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					696	91.14

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	215	220	17378	16661	149.27
Back pressure turbine	kg/s	0	150	14214	14659	0.06
Electricity production total					1140	149.33

Mill electricity usage and production

Project Name Case A - No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1023	1140	94.3	99.7	4.25
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	43	44	9.30
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					669	87.59
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	149	170	30	32	0.20
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					696	91.14

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	215	220	17378	16661	149.27
Back pressure turbine	kg/s	0	150	14214	14659	0.06
Electricity production total					1140	149.33

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case B
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720
Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS

3.1 Cooking

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	133
White liquor flow to cooking plant	m ³ /d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m ³	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	99
White liquor flow	m ³ /d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m ³	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m ³ /d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor total	m ³ /d	612
TOTAL	m ³ /d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION

5.1 Bleaching requirement

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delignification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO ₂	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O ₂	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H ₂ O ₂	kg/ADt	5
NaHSO ₃	kg/ADt	2
Antichlor as SO ₂	kg/ADt	0
H ₂ SO ₄	kg/ADt	9
MgSO ₄	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0
Oxygen total	BDt/d	182
ClO ₂	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO ₃	t/d	13
antichlor as SO ₂	BDt/d	0
H ₂ SO ₄	t/d	57
MgSO ₄	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

Balance report

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m3/d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	84 %
As fired black liquor concentration	%	85 %
Evaporation capacity	t/h	1034
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1034
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6472
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	40
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

Balance report

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	85 %
Elemental analysis:		
Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %
Higher heat value	MJ/kgDS	13.70
Superheated steam		
Temperature	C	505
Pressure	bar(a)	163
Steam generation	kg/s/kgDS/s	3.93
Net steam flow	t/h	815
	kg/s	226

Balance report

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	316.6
	kg/s	87.9
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	

Hog fuel

Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.243

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	252.92

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114
Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case B
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47	9.82
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					673	88.15
Power Boiler	kg/s	88	120	1000	1182	4.33
Turbine	MW	239	270	30	32	0.32
CLO2 production	tClO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					734	96.15
Electricity production						
Condensing turbine	kg/s	226	240	15668	15508	146.27
Condensing turbine	kg/s	88	100	25444	25455	93.23
Electricity production total					1829	239.50

Mill electricity usage and production

Project Name Case B No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47	9.82
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					673	88.15
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	154	170	30	32	0.20
CLO2 production	tClO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					700	91.70

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	226	220	16693	16310	153.75
Condensing turbine	kg/s	0	100	25442	25467	0.11
Electricity production total					1175	153.86

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case C
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720
Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS

3.1 Cooking

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	133
White liquor flow to cooking plant	m ³ /d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m ³	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	99
White liquor flow	m ³ /d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m ³	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m ³ /d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor total	m ³ /d	612
TOTAL	m ³ /d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION**5.1 Bleaching requirement**

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delignification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO ₂	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O ₂	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H ₂ O ₂	kg/ADt	5
NaHSO ₃	kg/ADt	2
Antichlor as SO ₂	kg/ADt	0
H ₂ SO ₄	kg/ADt	9
MgSO ₄	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0
Oxygen total	BDt/d	182
ClO ₂	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO ₃	t/d	13
antichlor as SO ₂	BDt/d	0
H ₂ SO ₄	t/d	57
MgSO ₄	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m ³ /d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	84 %
As fired black liquor concentration	%	85 %
Evaporation capacity	t/h	1034
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1034
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6472
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	40
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

Balance report

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	85 %

Elemental analysis:

Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %

Higher heat value	MJ/kgDS	14.00

Superheated steam

Temperature	C	515
Pressure	bar(a)	124
Steam generation	kg/s/kgDS/s	4.07
Net steam flow	t/h	841
	kg/s	234

Balance report

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	316.3
	kg/s	87.9
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	

Hog fuel

Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.243

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	249.83

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114
Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case C
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	49	50	10.54
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					679	88.87
Power Boiler	kg/s	88	120	1000	1183	4.33
Turbine	MW	250	280	30	32	0.33
CLO2 production	tClO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					740	96.88

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	235	240	16358	15946	155.97
Condensing turbine	kg/s	87	90	25960	25981	93.86
Electricity production total					1908	249.83

Mill electricity usage and production

Project Name Case C - No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	49	50	10.54
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					679	88.87
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	162	180	30	32	0.21
CLO2 production	tClO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					706	92.43

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	233	240	17257	16626	161.74
Condensing turbine	kg/s	0	100	25475	25500	0.11
Electricity production total					1236	161.85

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case D
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12.21428571
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720
Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS

3.1 Cooking

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	133
White liquor flow to cooking plant	m ³ /d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m ³	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	99
White liquor flow	m ³ /d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m ³	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m ³ /d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor total	m ³ /d	612
TOTAL	m ³ /d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION**5.1 Bleaching requirement**

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delignification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO ₂	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O ₂	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H ₂ O ₂	kg/ADt	5
NaHSO ₃	kg/ADt	2
Antichlor as SO ₂	kg/ADt	0
H ₂ SO ₄	kg/ADt	9
MgSO ₄	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0
Oxygen total	BDt/d	182
ClO ₂	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO ₃	t/d	13
antichlor as SO ₂	BDt/d	0
H ₂ SO ₄	t/d	57
MgSO ₄	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m ³ /d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	84 %
As fired black liquor concentration	%	85 %
Evaporation capacity	t/h	1034
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1034
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6472
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	40
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

Balance report

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	85 %

Elemental analysis:

Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %

Higher heat value	MJ/kgDS	14.00

Superheated steam

Temperature	C	540
Pressure	bar(a)	164
Steam generation	kg/s/kgDS/s	4.04
Net steam flow	t/h	835
	kg/s	232

Balance report

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	313.9
	kg/s	87.2
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	
Hog fuel		
Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.241

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	262.93

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114
Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case D
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	55	57	11.91
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					689	90.24
Power Boiler	kg/s	87	120	1000	1188	4.32
Turbine	MW	263	290	30	32	0.35
ClO2 production	tClO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					750	98.25

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	231	240	17347	17011	163.90
Condensing turbine	kg/s	88	100	27024	27036	99.02
Electricity production total					2008	262.93

Mill electricity usage and production

Project Name Case D - No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	55	57	11.91
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					689	90.24
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	176	200	30	32	0.23
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					716	93.82

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	232	240	18484	18161	175.45
Condensing turbine	kg/s	0	100	27024	27050	0.11
Electricity production total					1341	175.57

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case E
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12.21428571
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720
Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS

3.1 Cooking

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	133
White liquor flow to cooking plant	m ³ /d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m ³	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m ³	99
White liquor flow	m ³ /d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m ³	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m ³ /d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0
Oxidized white liquor total	m ³ /d	612
TOTAL	m ³ /d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION**5.1 Bleaching requirement**

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delignification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO ₂	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O ₂	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H ₂ O ₂	kg/ADt	5
NaHSO ₃	kg/ADt	2
Antichlor as SO ₂	kg/ADt	0
H ₂ SO ₄	kg/ADt	9
MgSO ₄	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m ³ /d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0
Oxygen total	BDt/d	182
ClO ₂	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO ₃	t/d	13
antichlor as SO ₂	BDt/d	0
H ₂ SO ₄	t/d	57
MgSO ₄	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m ³ /d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	84 %
As fired black liquor concentration	%	85 %
Evaporation capacity	t/h	1034
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1034
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6472
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	40
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

Balance report

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	85 %

Elemental analysis:

Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %

Higher heat value	MJ/kgDS	13.56

Superheated steam

Temperature	C	515
Pressure	bar(a)	124
Steam generation	kg/s/kgDS/s	3.74
Net steam flow	t/h	807
	kg/s	224

Balance report

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	316.3
	kg/s	87.9
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	

Hog fuel

Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.243

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	250.07

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114
Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case E
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47	9.89
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					674	88.21
Power Boiler	kg/s	88	120	1000	1183	4.33
Turbine	MW	250	280	30	32	0.33
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					735	96.23

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	224	230	16963	16456	153.71
Condensing turbine	kg/s	88	100	25982	26309	96.36
Electricity production total					1910	250.07

Mill electricity usage and production

Project Name Case E - No PB
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood 480000 ADt/a
Hardwood 620000 ADt/a

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6	4.29
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47	9.89
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					674	88.21
Power Boiler	kg/s	0	120	1000	0	0.00
Turbine	MW	162	180	30	32	0.21
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137	0.18
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989	3.17
Mill total usage					701	91.78

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	224	230	17689	17366	162.16
Condensing turbine	kg/s	0	100	25981	26321	0.11
Electricity production total					1239	162.27

MILL BALANCE OVERVIEW

Project Name	Case F
Client name	LUT Calculation
Location	Northern Europe

		Balance
Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Operating days		350
Average daily production	ADt/a	3143

1.0 COOKING AND BLEACHING

Bleached Pulp production	ADt/a	1100000
Bleached Pulp production	BDt/a	990000
Pulp moisture	BDt/ADt	90 %
Bleached Pulp Production	BDt/d	2829
	ADt/d	3143
Shrinkage from unbleached to dried pulp	%	3.20 %
Unbleached pulp	ADt/d	1417
Oxygen delignification shrinkage	%	3.0
Screened brown stock	ADt/d	3237
Screening and knotting losses	%	4.5
Unscreened brown stock	ADt/d	3311
Unscreened brown stock	BDt/d	2980
Cooking yield	%	98
Kappa after cooking		30
Kappa after oxygen delignification		12.21428571
Chips to digester	BDt/d	6063
Chips to digester	BDt/a	1066911
Loss in drying machine	%	0.20
Bleached plant yield loss	%	3.00

2.0 WOOD HANDLING**2.1 Wood processing**

Wood species		Softwood
	log length m	2...4
	log diameter cm	10...40
Wood moisture	%	50
Bark content average	%	12
Chips to digester	BDt/d	12220
Days of operation	d/a	350
Annual chip requirement	BDt/a	2122197
Fines	%	2
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Chips to screening	BDt/a	2165507
Debris at debarking	%	4
Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Logs to barking drum	BDt/a	2565720
Logs to woodroom	BDt/a	2565720

Balance report

Woodyard wood intake	BDt/d	14744
Wood density	BDkg/m3sob	451
Woodyard wood intake	m3sob/d	33169
Wood consumption /ADt	m3sob/ADt	5.28
Design factor	%	75 %
Woodyard wood intake, design	m3sob/d	44225
Woodyard wood intake, design	m3sob/h	2764
Chip weight	kgBD/m3l	154
Wood loose/solid	m3l/m3s	3
Woodyard chipping	m3sub/d	27433
Chip storage time	days	14
Chip storage volume	m3	1119000
Wood handling operating time	d/week	7
Wood handling operating time	h/d	16

2.2 Hog fuel processing

Bark and debris at debarking	BDt/a	400213
Fines removed at screening	BDt/a	43310
Losses in the woodyard	%	3
Losses in the woodyard	BDt/a	12006
TOTAL to bark handling	BDt/a	455530
	BDt/d	2592
Bark density	kgBD/m3l	223
Bark volume	m3l/d	15515
Storage time	days	4
Storage volume	m3	62060

3.0 WHITE LIQUOR REQUIREMENTS

3.1 Cooking

Active alkali charge, as Na ₂ O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na ₂ O	BDt/d	1144
Active alkali charge, as NaOH	BDt/d	1477
Caustic in oxidized white liquor	kg/m3	133
White liquor flow to cooking plant	m3/d	11063
Real chemicals in white liquor	kg/m3	172
White liquor solids to digester	BDt/d	1910

3.2 Oxygen delignification

Caustic charge	kg NaOH/ADt	19
Oxygen charge	kg O ₂ /ADt	24
Caustic in oxidized white liquor	kg/m3	99
White liquor flow	m3/d	612
Real chemicals in oxidized white liquor	kg/m3	202
Oxidized white liquor solids to O ₂ reactor	BDt/d	124

3.3 Total white liquor required

White liquor to cooking plant	m3/d	0
Oxidized white liquor to ox delignification	m3/d	612
Oxidized white liquor to bleaching plant	m3/d	0

Balance report

Oxidized white liquor total	m3/d	612
TOTAL	m3/d	11675

4.0 BLACK LIQUOR CALCULATION

4.1 Cooking

Chips to digester	BDt/d	0
Cooking yield	%	49
Blown stock	BDt/d	2980
Organic solids generated	BDt/d	3084
White liquor solids to digester	BDt/d	1910
Water loss, as % of inorganic	%	6 %
Water loss	BDt/d	115
White liquor solids to black liquor	BDt/d	1795
Total solids to black liquor	BDt/d	4812

4.2 Oxygen delignification

Pulp to reactor	BDt/d	0
Oxygenated pulp	BDt/d	2889
Organic solids to black liquor	BDt/d	57
Oxidized white liquor solids to O2 reactor	BDt/d	124
Total solids to black liquor	BDt/d	222

4.3 Total solids in Black Liquor

Total solids to black liquor	BDt/d	0

5.0 BLEACHING CHEMICALS PREPARATION

5.1 Bleaching requirement

Delignification stage	Kappa in	14
	kappa out	9
O2 delignification stage	kg/ADt	24
Chemical charge DED bleaching	at kappa	8.5
ClO2	kg/ADt	47
NaOH	kg/ADt	14
O2	kg/ADt	4
HCl	kg/ADt	0
hydrogenperoxide, H2O2	kg/ADt	5
NaHSO3	kg/ADt	2
Antichlor as SO2	kg/ADt	0
H2SO4	kg/ADt	9
MgSO4	kg/ADt	0
Talc	kg/ADt	0
Oxidized white liquor to bleaching plant	m3/d	0

5.2 Bleaching chemicals demand

Oxygen for ox delignif and bleaching	BDt/d	182
Oxygen for white liquor oxidation	BDt/d	0

Balance report

Oxygen total	BDt/d	182
ClO ₂	BDt/d	113
HCl	BDt/d	0
NaOH for bleaching	BDt/d	88
NaOH for scrubber	BDt/d	0
NaOH required total	BDt/d	88
NaOH produced in balance	BDt/d	139
NaOH in imbalance	BDt/d	-51
NaHSO ₃	t/d	13
antichlor as SO ₂	BDt/d	0
H ₂ SO ₄	t/d	57
MgSO ₄	t/d	0
Talc	BDt/d	0
hydrogenperoxide	BDt/d	31

6.0 RECAUSTICIZING PLANT

Flow of white liquor	m ³ /d	11675
Sulfidity	%	36 %
Reduction	%	95 %
Causticizing efficiency	%	80 %
Active alkali in white liquor	g/l	135

7.0 LIME REBURNING PLANT

Causticizing power of burnt lime	%	80 %
Kiln product	t/d	972
Burnt lime for waste water neutralization	t/d	0
Kiln product total	t/d	972

8.0 EVAPORATION PLANT

Black liquor dry solids	BDt/d	5038
Weak black liquor conc	%	17 %
Strong black liquor concentration	%	84 %
As fired black liquor concentration	%	85 %
Evaporation capacity	t/h	1034
Spills	t/h	0
Evaporation capacity total	t/h	1034
Total solids to as fired black liquor	tDS/d	5491
Total as fired black liquor	tBL/d	6472
Steam economy with stripper	kg/kg	5.86
MP steam usage	%	19 %
MP Steam requirement	kg/s	9
LP Steam requirement	kg/s	40
Stripper TRS removal efficiency	%	95 %
Stripper methanol removal efficiency	%	90 %

9.0 RECOVERY BOILER

Black liquor solids capacity, as fired	BDt/d	5491
Black liquor solids capacity, virgin	BDt/d	5038
Strong black liquor concentration	%	85 %

Balance report

Elemental analysis:

Sodium	%	18.7 %
Hydrogen	%	3.6 %
Carbon	%	35.6 %
Oxygen	%	35.1 %
Sulfur	%	4.5 %
Potassium	%	2.0 %
Chloride	%	0.4 %
Nitrogen	%	0.1 %
Silica	%	0.021 %
Aluminium	%	0.002 %
Total inert	%	0.1 %
TOTAL		100 %

Higher heat value	MJ/kgDS	13.27

Superheated steam

Temperature	C	540
Pressure	bar(a)	260
Steam generation	kg/s/kgDS/s	3.64
Net steam flow	t/h	788
	kg/s	219

10.0 POWER BOILER

Continuous rating with hog fuel	t/h	316.6
	kg/s	87.9
Maximum continuous rating with fuel oil	t/h	
	kg/s	

Hog fuel

Hog fuel available	BDt/d	1301.5
Hog fuel steam generation	t steam/h/BDt/h	0.243

11.0 TURBINE GENERATOR

Total power generation	MW	279.35

12.0 FRESH WATER HANDLING

Design flow	m3/d	150495
	m3/ADt	48
	m3/d	65686
Balance	m3/ADt	21

13.0 WASTE WATER TREATMENT

	m3/ADt	
Effluent from Bleached Plant	14.5	45571
Effluent from Woodhandling	2.9	9114

Balance report

Pulp Dryer	1	3143
Miscellaneous	6.5	20429
TOTAL	24.9	78257
Balance	m3/ADt	25
Design factor	%	52 %
Waste water treatment, Design	m3/d	150495
	m3/ADt	48

Mill electricity usage and production

Project Name Case F
Client name LUT Calculation
Location Northern Europe

Pulp production

Softwood
Hardwood
Eucalyptus

Department usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151
Evaporation	t H2O/h	1034	1150	94.3	99.6
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7
Cooling towers	MW	242	350	108	132
Compressed air	m3/h	700	800	40	43
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36
Pulping usage total					674

Power Boiler	kg/s	88	120	1000	1182
Turbine	MW	279	310	30	32
CIO2 production	tCIO2/d	31	40	120	137
Oxygen+peroxide	tO2/d	77	85	940	989

Mill total usage **735**

Electricity production

Condensing turbine	kg/s	219	210	20941	20379
Condensing turbine	kg/s	88	100	25477	25487

Electricity production total **2133**

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **8.8.2009**

1. NAME

Case F

2. CAPACITY (as fired) 5500 tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating 140 °C
Liquor guns 140 °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) 12.00 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) 200.00 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow 0 g/kg ds
- Make-up T 20 °C
- Make-up cp 1.05 kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow 9.00 % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) 0 kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW 47.93 MJ/kg
- Analysis C 76.71 w-%
H 21.99 w-%
O 1.15 w-%
N 0.15 w-%
S 0.00 w-%
H2O 0.00 w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature 30.00 °C
- H2O in the air moisture 0 % 13.50 g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % 15.00 %
- Infiltration air 12.6 m3n/s 6.00 %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s 22.00 %
- Primary air temperature 190.00 °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s 54.00 %
- Secondary air temperature 190.00 °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Tertiary air temperature 190.00 °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Quaternary air temperature 190.00 °C
- Total air percentage 100.00 %
- Total air temperature 190.00 °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) 96.00 %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) 80.00 %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) 0.10 ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) 32.43 %
- HCl in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry 0.17 g/kg ds
- Flue gas temperature 197.00 °C

11. MAIN STEAM									
- pressure						260.00	bar(a)		
- temperature						540.00	°C		
12. FEED WATER									
- pressure						290.00	bar(a)		
- temperature						148.00	°C		
13. BLOWDOWN									
- mass flow		0 % of FW				0.00	kg/s	0.0 %	
		1423.5 kJ/kg				103.60	bar(a)		
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)									
- mass flow		2.7 % of FW				6.00	kg/s	10.4 %	
- pressure for indirect						26.00	bar(a)		
- temperature for indirect		2969.6 kJ/kg				285.00	°C		
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)									
- DNCG flow (wet)		0.00 kg/s				0.00	m3n/s		
- DNCG saturated temperature		0.12 kPa				50.00	°C		
- DNCG inlet temperature		0 kg(dry)/s				90.00	°C		
- Sulfur in wet DNCG						200.00	mg/m3n		
16. CNCG+ETC BURNING									
- CNCG flow (wet)		19.28 MJ/kg (HHV)				0.50	kg/s		
- CNCG saturated temperature		17.78 MJ/kg (LHV)				60.00	°C		
- CNCG inlet temperature		12.14 w-% water				82.00	°C		
- CNCG ejector steam		0.439 kg(dry)/s				0.00	kg/s		
- methanol flow		20.4 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in methanol flow		16.1 MJ/kg (LHV)				8.00	w-%		
- turpentine flow		38.3 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in turpentine flow		32.6 MJ/kg (LHV)				7.90	w-%		
		Methanol	Turpentine			CNCG			
- Analysis	C	32.82	80.77			16.57	w-%		
	H	10.98	10.87			5.48	w-%		
	O	42.12	0.00			4.17	w-%		
	N	3.57	0.19			21.31	w-%		
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17			40.33	w-%		
	H2O	7.90	8.00			12.14	w-%		
		100	100			100			
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)									
- DTVG flow (wet)		23.24 kg/s				0.30	m3n/s /kgds		
- DTVG saturated temperature		12.34 kPa				50.00	°C		
18. ENERGY BALANCE									
- Reference air temperature						0	°C		
- radiation & convection		5.604 MW				0.560	%-of heat input		
- unburnt and other losses		8.907 MW				0.890	%-of heat input		
- manufacturers margin		13.410 MW				1.340	%-of heat input		
19. ASH DATA									
- flow		Make-up	Dust loss			Recycle	g/kgds (as fired)		
		0.0	0.2			90.0			
- Analysis	Na	32.4	29.2			29.2	w-%	137.554363	
	K	0.0	6.5			6.5	w-%		
	Cl	0.3	1.6			1.6	w-%		
	CO3	0.0	6.8			6.8	w-%		
	S	0.0	0.1			0.1	w-%		
	BO2	0.0	0.0			0.0	w-%		
	SO4	67.2	55.8			55.8	w-%		
20. MP FW PREHEATING									
- FW temperature HP heater in						200.00	°C		
- FW temperature HP heater out						220.00	°C		
- Added enthalpy						88.00 kJ/kg FW			
21. REHEATER									
- Inlet pressure						54.00	bar(a)		
- Inlet temperature						337.00	°C		
- Outlet pressure						52.00	bar(a)		
- Outlet temperature						460.00	°C		
- Reheat flow						201.86	kg/s		
- Added enthalpy						313.52 kJ/kg FW			

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %			96							
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%			32.4268803 (as fired)			B/(Na3+K3), mol-%				
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%			34.9086389 => SO2 in dry (ppm)			0.11096035 B/Na, mol-%				
As fired	g/kgds	g/kgds 1176.5	H2O 176.47	C 321	H2 33	O2 362	N2 1	S 58	Na2 200	K2 20	Cl 5	B 0	Inerts 0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor	1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
Liquor to recovery boiler	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
DNCG	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dissolving tank vent	29.8	1.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas	1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Na2S (78.0395)	98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)	7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-
K2S (110.2566)	6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-	-
K2SO4 (174.2542)	0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt	390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Total to flue gas	703.3	11.500	24.204	16.584	6.222	0.095	0.000	0.000					

	Air			Dry gas			Water vapour				
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	11.500	0.258	207.177
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-		-	-	-				
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-	-				
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222	2778.915				
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001	1.656	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.712	0.061	48.852					From air	2.712	0.061	48.852
Stoichiom. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	3845.804	H2O in FG	30.796	0.690	554.795

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O2,dry	O2,wet	2.206					
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g			
excess O2	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804			
excess N2	14.866	0.333	416.430	excess dry air	18.812	0.421	542.793			
excess CO2	0.006	0.000	0.248							
excess H2O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596			
				H2O comb	28.084	0.629	505.943			
Excess wet air	19.219	0.431	550.120	H2O air	3.118	0.070	56.180			
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510							
				H2O sum	31.203	0.699	562.122			
Total wet air	147.347	3.301	4217.630							
					173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)			
H2O in stoich. air	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204		
H2O in excess air	0.407	0.009	7.328							
					178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)			
Water in air	3.118	0.070	56.180	DCE	0.000	0.000	0.000			
Total dry air	144.229	3.231	4161.450	Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)			
Composition of FG	Theoretical dry FG			Theoretical wet FG		Dry FG		Wet FG no sootb.		Wet FG
	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol
CO2	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57	13.50
H2O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39	20.41
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84	63.90
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS					Air		Dry FG		WetFG	
with DS capacity of:			63.66	kgds/s	210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
					268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150	kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case F

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:			
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	kJ/kg	pressure	temperature
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- RH steam out	3292.3	260.0	540.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- RH steam in	3338.2	52.00	460.00
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- feed water	3024.7	54.00	337.00
			- steam at fg out temp	641.8	290.0	148.0
T from evap	°C	140	- continuous blow down	2873.3	0.20	197.0
T at guns	°C	140	- steam at air in temp.	1423.5	103.6	
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- fwah ent difference	2842.1	0.0	180.4
			- auxiliary sootb. steam	0		
Combustion air:			- latent heat at ref. T	2969.6	26.0	285.0
Ambient	°C	30		2501.6		
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	Losses of heat input			
Heated	°C	190	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	- unburnt	%	0.89	
Infiltr. air	%	6	- margin	%	1.34	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05				
Smelt temperatur	°C	850	Wet flue gas:			
			- temperature	°C	197	
			- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
			- ref enthalpy	kJ/m3n	0.00	

INPUT				OUTPUT			
BL LHV (I=2440)	12280.4		%	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL 0.17647059	-430.6		(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	64.3	0.5
Unheated		118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		636.1	4.8				
Infiltration		7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056	20.8	0.2				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	% 0.56	74.0	0.6
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	% 0.89	117.5	0.9
Outside sootblowing steam		9.1	0.1	margin	% 1.34	177.0	1.3
Heat input		13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.432	0.0	0.0
				sb	0.094	0.0	0.0
Feedwater preheating		302.0		cbd	0.000	1423.5	0.0
				reheat	3.171	313.5	994.2
Feedwater	3.432	641.8	2202.9	16.7	steam	3.432	3292.3
						11300.2	85.5
Total		15721.1	119.0	Total		15721.1	119.0
Net heat to steam		9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
				Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production		3.4323	kg/kgds	218.492	kg/s	786.6	t/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow		3.4323	kg/kgds	218.492	kg/s	786.6	t/h

MASS BALANCE

Case F

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam 9789.52

STEAM

		Modern
Steam production		218.492
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		218.492

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **22.11.2009**

1. NAME

Case E

2. CAPACITY (as fired) **5500** tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating **140** °C
Liquor guns **140** °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) **12.00** 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) **200.00** 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow **0** g/kg ds
- Make-up T **20** °C
- Make-up cp **1.05** kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow **9.00** % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) **0** kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW **47.93** MJ/kg
- Analysis
C **76.71** w-%
H **21.99** w-%
O **1.15** w-%
N **0.15** w-%
S **0.00** w-%
H2O **0.00** w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature **30.00** °C
- H2O in the air moisture **13.50** g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % **15.00** %
- Infiltration air 12.6 m3n/s **6.00** %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s **22.00** %
- Primary air temperature **190.00** °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s **54.00** %
- Secondary air temperature **190.00** °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s **12.00** %
- Tertiary air temperature **190.00** °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s **12.00** %
- Quaternary air temperature **190.00** °C
- Total air percentage **100.00** %
- Total air temperature **190.00** °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) **96.00** %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) **80.00** %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) **0.10** ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) **32.43** %
- HCl in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry **0.17** g/kg ds
- Flue gas temperature **197.00** °C

11. MAIN STEAM					
- pressure			160.00	bar(a)	
- temperature			515.00	°C	
12. FEED WATER					
- pressure			290.00	bar(a)	
- temperature			148.00	°C	
13. BLOWDOWN					
- mass flow	0 % of FW		0.00	kg/s	0.0 %
	1423.5 kJ/kg		103.60	bar(a)	
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)					
- mass flow	2.7 % of FW		6.00	kg/s	10.4 %
- pressure for indirect			26.00	bar(a)	
- temperature for indirect	2969.6 kJ/kg		285.00	°C	
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)					
- DNCG flow (wet)	0.00 kg/s		0.00	m3n/s	
- DNCG saturated temperature	0.12 kPa		50.00	°C	
- DNCG inlet temperature	0 kg(dry)/s		90.00	°C	
- Sulfur in wet DNCG			200.00	mg/m3n	
16. CNCG+ETC BURNING					
- CNCG flow (wet)	19.28 MJ/kg (HHV)		0.50	kg/s	
- CNCG saturated temperature	17.78 MJ/kg (LHV)		60.00	°C	
- CNCG inlet temperature	12.14 w-% water		82.00	°C	
- CNCG ejector steam	0.439 kg(dry)/s		0.00	kg/s	
- methanol flow	20.4 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in methanol flow	16.1 MJ/kg (LHV)		8.00	w-%	
- turpentine flow	38.3 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in turpentine flow	32.6 MJ/kg (LHV)		7.90	w-%	
	Methanol	Turpentine	CNCG		
- Analysis	C	32.82	80.77	16.57	w-%
	H	10.98	10.87	5.48	w-%
	O	42.12	0.00	4.17	w-%
	N	3.57	0.19	21.31	w-%
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17	40.33	w-%
	H2O	7.90	8.00	12.14	w-%
		100	100	100	
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)					
- DTVG flow (wet)	23.24 kg/s		0.30	m3n/s /kgds	
- DTVG saturated temperature	12.34 kPa		50.00	°C	
18. ENERGY BALANCE					
- Reference air temperature			0	°C	
- radiation & convection	5.614 MW		0.560	%-of heat input	
- unburnt and other losses	8.922 MW		0.890	%-of heat input	
- manufacturers margin	13.432 MW		1.340	%-of heat input	
19. ASH DATA					
- flow	Make-up	Dust loss	Recycle	g/kgds (as fired)	
	0.0	0.2	90.0		
- Analysis	Na	32.4	29.2	29.2	w-%
	K	0.0	6.5	6.5	w-%
	Cl	0.3	1.6	1.6	w-%
	CO3	0.0	6.8	6.8	w-%
	S	0.0	0.1	0.1	w-%
	BO2	0.0	0.0	0.0	w-%
	SO4	67.2	55.8	55.8	w-%
20. MP FW PREHEATING					
- FW temperature HP heater in			200.00	°C	
- FW temperature HP heater out			220.00	°C	
- Added enthalpy			88.00 kJ/kg FW		
21. REHEATER					
- Inlet pressure			36.00	bar(a)	
- Inlet temperature			310.00	°C	
- Outlet pressure			34.00	bar(a)	
- Outlet temperature			400.00	°C	
- Reheat flow			210.00	kg/s	
- Added enthalpy			223.18 kJ/kg FW		

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %			96							
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%			32.4268803 (as fired)			B/(Na3+K3), mol-%				
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%			34.9086389 => SO2 in dry (ppm)			0.11096035 B/Na, mol-%				
As fired	g/kgds	g/kgds 1176.5	H2O 176.47	C 321	H2 33	O2 362	N2 1	S 58	Na2 200	K2 20	Cl 5	B 0	Inerts 0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor	1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
Liquor to recovery boiler	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
DNCG	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dissolving tank vent	29.8	1.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas	1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Na2S (78.0395)	98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)	7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-
K2S (110.2566)	6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-	-
K2SO4 (174.2542)	0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt	390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Total to flue gas	703.3	11.500	24.204	16.584	6.222	0.095	0.000	0.000					

	Air			Dry gas			Water vapour				
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	11.500	0.258	207.177
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-		-	-	-				
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-	-				
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222	2778.915				
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001	1.656	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.712	0.061	48.852					From air	2.712	0.061	48.852
Stoichiom. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	3845.804	H2O in FG	30.796	0.690	554.795

Excess air	%	15	O2,dry	O2,wet	2.206				
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g		
excess O2	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804		
excess N2	14.866	0.333	416.430	excess dry air	18.812	0.421	542.793		
excess CO2	0.006	0.000	0.248						
excess H2O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596		
				H2O comb	28.084	0.629	505.943		
Excess wet air	19.219	0.431	550.120	H2O air	3.118	0.070	56.180		
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510						
				H2O sum	31.203	0.699	562.122		
Total wet air	147.347	3.301	4217.630						
					173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)		
H2O in stoich. air	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204	
H2O in excess air	0.407	0.009	7.328						
					178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)		
Water in air	3.118	0.070	56.180	DCE	0.000	0.000	0.000		
Total dry air	144.229	3.231	4161.450	Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)		
Composition of FG	Theoretical dry FG		Theoretical wet FG		Dry FG		Wet FG no sootb.		Wet FG
	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol
CO2	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57
H2O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS					Air	Dry FG	WetFG		
with DS capacity of:			63.66	kgds/s	210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631
					268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150

HEAT BALANCE MODERN

Case E

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:			
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	kJ/kg	pressure	temperature
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- RH steam out	3340.4	160.0	515.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- RH steam in	3225.9	34.00	400.00
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- feed water	3002.7	36.00	310.00
			- steam at fg out temp	641.8	290.0	148.0
T from evap	°C	140	- continuous blow down	2873.3	0.20	197.0
T at guns	°C	140	- steam at air in temp.	1423.5	103.6	
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- fwah ent difference	2842.1	0.0	180.4
			- auxiliary sootb. steam	0		
Combustion air:			- latent heat at ref. T	2969.6	26.0	285.0
Ambient	°C	30		2501.6		
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	Losses of heat input			
Heated	°C	190	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	- unburnt	%	0.89	
Infiltr. air	%	6	- margin	%	1.34	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05				
Smelt temperatur	°C	850	Wet flue gas:			
			- temperature	°C	197	
			- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
			- ref enthalpy	kJ/m3n	0.00	

INPUT			kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)		12280.4		(92.9)	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature		0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL	0.17647059	-430.6		(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value			11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel			0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat			434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect			0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct			0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:						K2S	64.3	0.5
Unheated			118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated			636.1	4.8				
Infiltration			7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056		20.8	0.2				
CNCG			139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol			0.0	0.0	r/c loss	% 0.56	74.0	0.6
Turpentine			0.0	0.0	unburnt	% 0.89	117.5	0.9
Outside sootblowing steam			9.1	0.1	margin	% 1.34	177.0	1.3
Heat input			13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
						kg/kgds	kJ/kg	
					fwah	3.468	0.0	0.0
					sb	0.094	0.0	0.0
Feedwater preheating			305.2		cbd	0.000	1423.5	0.0
					reheat	3.299	223.2	5.6
Feedwater	3.468	641.8	2225.7	16.8	steam	3.468	3340.4	11584.1
								87.7
Total			15747.1	119.1	Total		15747.1	119.1
Net heat to steam			9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
					Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
Free heat in furnace			10974.5		Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production			3.4679	kg/kgds	220.755	kg/s	794.7	t/h
Sootblowing steam	Outside		0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown			0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow			3.4679	kg/kgds	220.755	kg/s	794.7	t/h

MASS BALANCE

Case E

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam	9789.52

STEAM

Steam production	Modern	220.755
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		220.755

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **7.8.2009**

1. NAME

Case E

2. CAPACITY (as fired) 5500 tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating 140 °C
Liquor guns 140 °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) 12.00 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) 200.00 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow 0 g/kg ds
- Make-up T 20 °C
- Make-up cp 1.05 kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow 9.00 % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) 0 kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW 47.93 MJ/kg
- Analysis C 76.71 w-%
H 21.99 w-%
O 1.15 w-%
N 0.15 w-%
S 0.00 w-%
H2O 0.00 w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature 30.00 °C
- H2O in the air moisture 0 % 13.50 g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % 15.00 %
- Infiltration air 12.6 m3n/s 6.00 %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s 22.00 %
- Primary air temperature 190.00 °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s 54.00 %
- Secondary air temperature 190.00 °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Tertiary air temperature 190.00 °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Quaternary air temperature 190.00 °C
- Total air percentage 100.00 %
- Total air temperature 190.00 °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) 96.00 %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) 80.00 %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) 0.10 ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) 32.43 %
- HCl in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry 0.17 g/kg ds
- Flue gas temperature 197.00 °C

11. MAIN STEAM					
- pressure			120.00	bar(a)	
- temperature			515.00	°C	
12. FEED WATER					
- pressure			290.00	bar(a)	
- temperature			148.00	°C	
13. BLOWDOWN					
- mass flow	0 % of FW		0.00	kg/s	0.0 %
	1423.5 kJ/kg		103.60	bar(a)	
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)					
- mass flow	2.7 % of FW		6.00	kg/s	10.4 %
- pressure for indirect			26.00	bar(a)	
- temperature for indirect	2969.6 kJ/kg		285.00	°C	
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)					
- DNCG flow (wet)	0.00 kg/s		0.00	m3n/s	
- DNCG saturated temperature	0.12 kPa		50.00	°C	
- DNCG inlet temperature	0 kg(dry)/s		90.00	°C	
- Sulfur in wet DNCG			200.00	mg/m3n	
16. CNCG+ETC BURNING					
- CNCG flow (wet)	19.28 MJ/kg (HHV)		0.50	kg/s	
- CNCG saturated temperature	17.78 MJ/kg (LHV)		60.00	°C	
- CNCG inlet temperature	12.14 w-% water		82.00	°C	
- CNCG ejector steam	0.439 kg(dry)/s		0.00	kg/s	
- methanol flow	20.4 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in methanol flow	16.1 MJ/kg (LHV)		8.00	w-%	
- turpentine flow	38.3 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in turpentine flow	32.6 MJ/kg (LHV)		7.90	w-%	
	Methanol	Turpentine	CNCG		
- Analysis	C	32.82	80.77	16.57	w-%
	H	10.98	10.87	5.48	w-%
	O	42.12	0.00	4.17	w-%
	N	3.57	0.19	21.31	w-%
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17	40.33	w-%
	H2O	7.90	8.00	12.14	w-%
		100	100	100	
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)					
- DTVG flow (wet)	23.24 kg/s		0.30	m3n/s /kgds	
- DTVG saturated temperature	12.34 kPa		50.00	°C	
18. ENERGY BALANCE					
- Reference air temperature			0	°C	
- radiation & convection	5.627 MW		0.560	%-of heat input	
- unburnt and other losses	8.942 MW		0.890	%-of heat input	
- manufacturers margin	13.464 MW		1.340	%-of heat input	
19. ASH DATA					
- flow	Make-up	Dust loss	Recycle	g/kgds (as fired)	
	0.0	0.2	90.0		
- Analysis	Na	32.4	29.2	29.2	w-%
	K	0.0	6.5	6.5	w-%
	Cl	0.3	1.6	1.6	w-%
	CO3	0.0	6.8	6.8	w-%
	S	0.0	0.1	0.1	w-%
	BO2	0.0	0.0	0.0	w-%
	SO4	67.2	55.8	55.8	w-%
20. MP FW PREHEATING					
- FW temperature HP heater in			200.00	°C	
- FW temperature HP heater out			220.00	°C	
- Added enthalpy			88.00 kJ/kg FW		
21. REHEATER					
- Inlet pressure			36.00	bar(a)	
- Inlet temperature			346.00	°C	
- Outlet pressure			34.00	bar(a)	
- Outlet temperature			400.00	°C	
- Reheat flow			210.00	kg/s	
- Added enthalpy			131.41 kJ/kg FW		

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %			96							
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%			32.4268803 (as fired)			B/(Na3+K3), mol-%				
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%			34.9086389 => SO2 in dry (ppm)			0.11096035 B/Na, mol-%				
As fired	g/kgds	g/kgds 1176.5	H2O 176.47	C 321	H2 33	O2 362	N2 1	S 58	Na2 200	K2 20	Cl 5	B 0	Inerts 0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor	1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
Liquor to recovery boiler	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	0.000
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	0.000
DNCG	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	0.099	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dissolving tank vent	29.8	1.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas	1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	0.000
Na2S (78.0395)	98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)	7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-
K2S (110.2566)	6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-	-
K2SO4 (174.2542)	0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt	390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	0.000
Total to flue gas	703.3	11.500	24.204	16.584									

	Air			Dry gas			Water vapour				
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	11.500	0.258	207.177
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-		-	-	-				
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-	-				
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222	2778.915				
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001	1.656	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.712	0.061	48.852					From air	2.712	0.061	48.852
Stoichiom. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	3845.804	H2O in FG	30.796	0.690	554.795

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O ₂ ,dry	O ₂ ,wet	2.206				
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g		
excess O ₂	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804		
excess N ₂	14.866	0.333	416.430	excess dry ai	18.812	0.421	542.793		
excess CO ₂	0.006	0.000	0.248						
excess H ₂ O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596		
				H ₂ O comb	28.084	0.629	505.943		
Excess wet air	19.219	0.431	550.120	H ₂ O air	3.118	0.070	56.180		
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510						
				H ₂ O sum	31.203	0.699	562.122		
Total wet air	147.347	3.301	4217.630						
					173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)		
H ₂ O in stoich. ai	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204	
H ₂ O in excess ai	0.407	0.009	7.328						
					178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)		
Water in air	3.118	0.070	56.180	DCE	0.000	0.000	0.000		
Total dry air	144.229	3.231	4161.450	Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)		
Composition of FG	Theoretical dry FG	Theoretical wet FG	Dry FG						
	mol	vol	mol	mol	vol	mol	vol	mol	vol
CO ₂	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57
H ₂ O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39
SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS				Air		Dry FG		WetFG	
with DS capacity of:		63.66	kgds/s	210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
				268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150	kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case E

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3389.2	120.0	515.0
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- RH steam out	3225.9	34.00	400.00
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- RH steam in	3094.4	36.00	346.00
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- feed water	641.8	290.0	148.0
			- steam at fg out temp	2873.3	0.20	197.0
T from evap	°C	140	- continuous blow down	1423.5	103.6	
T at guns	°C	140	- steam at air in temp.	2842.1	0.0	180.4
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- fwah ent difference	0		
			- auxiliary sootb. steam	2969.6	26.0	285.0
Combustion air:			- latent heat at ref. T	2501.6		
Ambient	°C	30				
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	Losses of heat input			
Heated	°C	190	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	- unburnt	%	0.89	
Infiltr. air	%	6	- margin	%	1.34	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05				
Smelt temperatur	°C	850	Wet flue gas:			
			- temperature	°C	197	
			- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
			- ref enthalpy	kJ/m3n	0.00	

INPUT		kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)	12280.4		(92.9)	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	64.3	0.5
Unheated		118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		636.1	4.8				
Infiltration		7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056	20.8	0.2				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	%	0.56	74.0
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	%	0.89	117.5
Outside sootblowing steam		9.1	0.1	margin	%	1.34	177.0
Heat input		13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.518	0.0	0.0
				sb	0.094	0.0	0.0
Feedwater preheating		309.6		cbd	0.000	1423.5	0.0
				reheat	3.299	131.4	433.5
Feedwater	3.518	641.8	2257.9	17.1	steam	3.518	3389.2
						11923.5	90.2
Total		15783.7	119.4	Total		15783.7	119.4
Net heat to steam		9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
				Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production		3.5181	kg/kgds	223.951	kg/s	806.2	t/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow		3.5181	kg/kgds	223.951	kg/s	806.2	t/h

MASS BALANCE

Case E

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam	9789.52

STEAM

Steam production	Modern	223.951
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		223.951

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **20.4.2009**

1. NAME

Case C

2. CAPACITY (as fired) **5500** tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating **140** °C
Liquor guns **140** °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) **12.00** 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) **200.00** 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow **0** g/kg ds
- Make-up T **20** °C
- Make-up cp **1.05** kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow **9.00** % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) **0** kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW **47.93** MJ/kg
- Analysis
C **76.71** w-%
H **21.99** w-%
O **1.15** w-%
N **0.15** w-%
S **0.00** w-%
H2O **0.00** w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature **30.00** °C
- H2O in the air moisture 0 % **13.50** g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % **15.00** %
- Infiltration air 12.6 m3n/s **6.00** %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s **22.00** %
- Primary air temperature **190.00** °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s **54.00** %
- Secondary air temperature **190.00** °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s **12.00** %
- Tertiary air temperature **190.00** °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s **12.00** %
- Quaternary air temperature **190.00** °C
- Total air percentage **100.00** %
- Total air temperature **190.00** °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) **96.00** %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) **80.00** %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) **0.10** ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) **32.43** %
- HCl in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry **0.17** g/kg ds
- Flue gas temperature **197.00** °C

11. MAIN STEAM					
- pressure			160.00	bar(a)	
- temperature			540.00	°C	
12. FEED WATER					
- pressure			180.00	bar(a)	
- temperature			148.00	°C	
13. BLOWDOWN					
- mass flow	0 % of FW		0.00	kg/s	0.0 %
	1423.5 kJ/kg		103.60	bar(a)	
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)					
- mass flow	2.6 % of FW		6.00	kg/s	10.4 %
- pressure for indirect			26.00	bar(a)	
- temperature for indirect	2969.6 kJ/kg		285.00	°C	
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)					
- DNCG flow (wet)	0.00 kg/s		0.00	m3n/s	
- DNCG saturated temperature	0.12 kPa		50.00	°C	
- DNCG inlet temperature	0 kg(dry)/s		90.00	°C	
- Sulfur in wet DNCG			200.00	mg/m3n	
16. CNCG+ETC BURNING					
- CNCG flow (wet)	19.28 MJ/kg (HHV)		0.50	kg/s	
- CNCG saturated temperature	17.78 MJ/kg (LHV)		60.00	°C	
- CNCG inlet temperature	12.14 w-% water		82.00	°C	
- CNCG ejector steam	0.439 kg(dry)/s		0.00	kg/s	
- methanol flow	20.4 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in methanol flow	16.1 MJ/kg (LHV)		8.00	w-%	
- turpentine flow	38.3 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in turpentine flow	32.6 MJ/kg (LHV)		7.90	w-%	
	Methanol	Turpentine	CNCG		
- Analysis	C	32.82	80.77	16.57	w-%
	H	10.98	10.87	5.48	w-%
	O	42.12	0.00	4.17	w-%
	N	3.57	0.19	21.31	w-%
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17	40.33	w-%
	H2O	7.90	8.00	12.14	w-%
		100	100	100	
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)					
- DTVG flow (wet)	23.24 kg/s		0.30	m3n/s /kgds	
- DTVG saturated temperature	12.34 kPa		50.00	°C	
18. ENERGY BALANCE					
- Reference air temperature			0	°C	
- radiation & convection	5.536 MW		0.560	%-of heat input	
- unburnt and other losses	8.798 MW		0.890	%-of heat input	
- manufacturers margin	13.246 MW		1.340	%-of heat input	
19. ASH DATA					
- flow	Make-up	Dust loss	Recycle	g/kgds (as fired)	
	0.0	0.2	90.0		
- Analysis	Na	32.4	29.2	29.2	w-%
	K	0.0	6.5	6.5	w-%
	Cl	0.3	1.6	1.6	w-%
	CO3	0.0	6.8	6.8	w-%
	S	0.0	0.1	0.1	w-%
	BO2	0.0	0.0	0.0	w-%
	SO4	67.2	55.8	55.8	w-%
20. MP FW PREHEATING					
- FW temperature HP heater in			200.00	°C	
- FW temperature HP heater out			220.00	°C	
- Added enthalpy			89.10 kJ/kg FW		
21. REHEATER					
- Inlet pressure			56.00	bar(a)	
- Inlet temperature			320.00	°C	
- Outlet pressure			56.00	bar(a)	
- Outlet temperature			320.00	°C	

137.554363

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %			96							
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%			32.4268803 (as fired)			B/(Na3+K3), mol-%				
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%			34.9086389 => SO2 in dry (ppm)			0.11096035 B/Na, mol-%				
As fired	g/kgds	g/kgds 1176.5	H2O 176.47	C 321	H2 33	O2 362	N2 1	S 58	Na2 200	K2 20	Cl 5	B 0	Inerts 0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor	1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
Liquor to recovery boiler	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
DNCG	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dissolving tank vent	29.8	1.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas	1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Na2S (78.0395)	98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)	7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-
K2S (110.2566)	6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-	-
K2SO4 (174.2542)	0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt	390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Total to flue gas	703.3	11.500	24.204	16.584	6.222	0.095	0.000	0.000					

	Air			Dry gas			Water vapour				
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	11.500	0.258	207.177
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-		-	-	-				
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-	-				
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222	2778.915				
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001	1.656	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.712	0.061	48.852					From air	2.712	0.061	48.852
Stoichiom. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	3845.804	H2O in FG	30.796	0.690	554.795

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O ₂ ,dry	O ₂ ,wet	2.206				
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g		
excess O ₂	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804		
excess N ₂	14.866	0.333	416.430	excess dry ai	18.812	0.421	542.793		
excess CO ₂	0.006	0.000	0.248						
excess H ₂ O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596		
				H ₂ O comb	28.084	0.629	505.943		
Excess wet air	19.219	0.431	550.120	H ₂ O air	3.118	0.070	56.180		
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510						
				H ₂ O sum	31.203	0.699	562.122		
Total wet air	147.347	3.301	4217.630		173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)		
H ₂ O in stoich. ai	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204	
H ₂ O in excess ai	0.407	0.009	7.328						
				DCE	178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)		
Water in air	3.118	0.070	56.180		0.000	0.000	0.000		
				Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)		
Total dry air	144.229	3.231	4161.450						
Composition of FG	Theoretical dry FG	Theoretical wet FG	Dry FG						
	mol	vol	mol	mol	vol	mol	vol	mol	vol
CO ₂	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57
H ₂ O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39
SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS				Air		Dry FG		WetFG	
with DS capacity of:		63.66	kgds/s	210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
				268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150	kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case C

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:			
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	kJ/kg	pressure	temperature
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- feed water	3410.3	160.0	540.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- steam at fg out temp	634.7	180.0	148.0
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- continuous blow down	2873.3	0.20	197.0
			- steam at air in temp.	1423.5	103.6	
			- steam at air in temp.	2842.1	0.0	180.4
T from evap	°C	140	- fwah ent difference	0		
T at guns	°C	140	- auxiliary sootb. steam	2969.6	26.0	285.0
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- latent heat at ref. T	2501.6		
Combustion air:			Losses of heat input			
Ambient	°C	30	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	- unburnt	%	0.89	
Heated	°C	190	- margin	%	1.34	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	Wet flue gas:			
Infiltr. air	%	6	- temperature	°C	197	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05	- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
Smelt temperatur	°C	850	- ref enthalpy	kJ/m3n	-2.794E-10	

INPUT		kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)	12280.4		(92.9)	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	64.3	0.5
Unheated		118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		636.1	4.8				
Infiltration		7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056	20.8	0.2				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	%	0.56	74.0
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	%	0.89	117.5
Outside sootblowing steam		9.1	0.1	margin	%	1.34	177.0
Heat input		13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.644	0.0	0.0
				fpreheat	3.644	-89.1	-324.7
				sb	0.094	0.0	0.0
				cbd	0.000	1423.5	0.0
Feedwater	3.644	634.7	2312.6	17.5	steam	3.644	3410.3
						12426.8	94.0
Total		15528.8	117.5	Total		15528.8	117.5
Net heat to steam		9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
				Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production		3.6439	kg/kgds	231.958	kg/s	835.0	t/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow		3.6439	kg/kgds	231.958	kg/s	835.0	t/h

MASS BALANCE

Case C

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam 9789.52

STEAM

		Modern
Steam production		231.958
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		231.958

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **2.8.2009**

1. NAME

Case C

2. CAPACITY (as fired) 5500 tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating 140 °C
Liquor guns 140 °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) 12.00 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) 200.00 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow 0 g/kg ds
- Make-up T 20 °C
- Make-up cp 1.05 kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow 9.00 % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) 0 kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW 47.93 MJ/kg
- Analysis C 76.71 w-%
H 21.99 w-%
O 1.15 w-%
N 0.15 w-%
S 0.00 w-%
H2O 0.00 w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature 30.00 °C
- H2O in the air moisture 0 % 13.50 g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % 15.00 %
- Infiltration air 12.6 m3n/s 6.00 %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s 22.00 %
- Primary air temperature 190.00 °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s 54.00 %
- Secondary air temperature 190.00 °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Tertiary air temperature 190.00 °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Quaternary air temperature 190.00 °C
- Total air percentage 100.00 %
- Total air temperature 190.00 °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) 96.00 %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) 80.00 %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) 0.10 ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) 32.43 %
- HCl in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry 0.17 g/kg ds
- Flue gas temperature 197.00 °C

11. MAIN STEAM					
- pressure			120.00	bar(a)	
- temperature			515.00	°C	
12. FEED WATER					
- pressure			146.00	bar(a)	
- temperature			148.00	°C	
13. BLOWDOWN					
- mass flow	0 % of FW		0.00	kg/s	0.0 %
	1423.5 kJ/kg		103.60	bar(a)	
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)					
- mass flow	2.6 % of FW		6.00	kg/s	10.4 %
- pressure for indirect			26.00	bar(a)	
- temperature for indirect	2969.6 kJ/kg		285.00	°C	
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)					
- DNCG flow (wet)	0.00 kg/s		0.00	m3n/s	
- DNCG saturated temperature	0.12 kPa		50.00	°C	
- DNCG inlet temperature	0 kg(dry)/s		90.00	°C	
- Sulfur in wet DNCG			200.00	mg/m3n	
16. CNCG+ETC BURNING					
- CNCG flow (wet)	19.28 MJ/kg (HHV)		0.50	kg/s	
- CNCG saturated temperature	17.78 MJ/kg (LHV)		60.00	°C	
- CNCG inlet temperature	12.14 w-% water		82.00	°C	
- CNCG ejector steam	0.439 kg(dry)/s		0.00	kg/s	
- methanol flow	20.4 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in methanol flow	16.1 MJ/kg (LHV)		8.00	w-%	
- turpentine flow	38.3 MJ/kg (HHV)		0.00	kg/s	
- water in turpentine flow	32.6 MJ/kg (LHV)		7.90	w-%	
	Methanol	Turpentine	CNCG		
- Analysis	C	32.82	80.77	16.57	w-%
	H	10.98	10.87	5.48	w-%
	O	42.12	0.00	4.17	w-%
	N	3.57	0.19	21.31	w-%
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17	40.33	w-%
	H2O	7.90	8.00	12.14	w-%
		100	100	100	
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)					
- DTVG flow (wet)	23.24 kg/s		0.30	m3n/s /kgds	
- DTVG saturated temperature	12.34 kPa		50.00	°C	
18. ENERGY BALANCE					
- Reference air temperature			0	°C	
- radiation & convection	5.539 MW		0.560	%-of heat input	
- unburnt and other losses	8.803 MW		0.890	%-of heat input	
- manufacturers margin	13.254 MW		1.340	%-of heat input	
19. ASH DATA					
- flow	Make-up	Dust loss	Recycle	g/kgds (as fired)	
	0.0	0.2	90.0		
- Analysis	Na	32.4	29.2	29.2	w-%
	K	0.0	6.5	6.5	w-%
	Cl	0.3	1.6	1.6	w-%
	CO3	0.0	6.8	6.8	w-%
	S	0.0	0.1	0.1	w-%
	BO2	0.0	0.0	0.0	w-%
	SO4	67.2	55.8	55.8	w-%
20. MP FW PREHEATING					
- FW temperature HP heater in			200.00	°C	
- FW temperature HP heater out			220.00	°C	
- Added enthalpy			89.47 kJ/kg FW		
21. REHEATER					
- Inlet pressure			56.00	bar(a)	
- Inlet temperature			320.00	°C	
- Outlet pressure			56.00	bar(a)	
- Outlet temperature			320.00	°C	

137.554363

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %			96							
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%			32.4268803 (as fired)			B/(Na3+K3), mol-%				
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%			34.9086389 => SO2 in dry (ppm)			0.11096035 B/Na, mol-%				
As fired	g/kgds	g/kgds 1176.5	H2O 176.47	C 321	H2 33	O2 362	N2 1	S 58	Na2 200	K2 20	Cl 5	B 0	Inerts 0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor	1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-
Liquor to recovery boiler	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace	1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	
DNCG	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Dissolving tank vent	29.8	1.652	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas	1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Na2S (78.0395)	98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)	7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-
K2S (110.2566)	6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-	-
K2SO4 (174.2542)	0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt	390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	
Total to flue gas	703.3	11.500	24.204	16.584	6.222	0.095	0.000	0.000					

	Air			Dry gas			Water vapour				
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	11.500	0.258	207.177
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-		-	-	-				
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-	-				
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222	2778.915				
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001	1.656	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.712	0.061	48.852					From air	2.712	0.061	48.852
Stoichiom. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	3845.804	H2O in FG	30.796	0.690	554.795

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O2,dry	O2,wet	2.206					
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g			
excess O2	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804			
excess N2	14.866	0.333	416.430	excess dry air	18.812	0.421	542.793			
excess CO2	0.006	0.000	0.248							
excess H2O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596			
				H2O comb	28.084	0.629	505.943			
Excess wet air	19.219	0.431	550.120	H2O air	3.118	0.070	56.180			
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510							
				H2O sum	31.203	0.699	562.122			
Total wet air	147.347	3.301	4217.630							
					173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)			
H2O in stoich. air	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204		
H2O in excess air	0.407	0.009	7.328							
					178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)			
Water in air	3.118	0.070	56.180	DCE	0.000	0.000	0.000			
Total dry air	144.229	3.231	4161.450	Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)			
Composition of FG	Theoretical dry FG			Theoretical wet FG		Dry FG		Wet FG no sootb.		Wet FG
	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol
CO2	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57	13.50
H2O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39	20.41
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84	63.90
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS					Air					
with DS capacity of:			63.66	kgds/s	210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
					268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150	kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case C

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3389.2	120.0	515.0
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- feed water	632.5	146.0	148.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- steam at fg out temp	2873.3	0.20	197.0
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- continuous blow down	1423.5	103.6	
			- steam at air in temp.	2842.1	0.0	180.4
T from evap	°C	140	- fwah ent difference	0		
T at guns	°C	140	- auxiliary sootb. steam	2969.6	26.0	285.0
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- latent heat at ref. T	2501.6		
Combustion air:			Losses of heat input			
Ambient	°C	30	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	- unburnt	%	0.89	
Heated	°C	190	- margin	%	1.34	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	Wet flue gas:			
Infiltr. air	%	6	- temperature	°C	197	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05	- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
Smelt temperatur	°C	850	- ref enthalpy	kJ/m3n	-2.794E-10	

INPUT		kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)	12280.4		(92.9)	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	64.3	0.5
Unheated		118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		636.1	4.8				
Infiltration		7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056	20.8	0.2				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	%	0.56	74.0
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	%	0.89	117.5
Outside sootblowing steam		9.1	0.1	margin	%	1.34	177.0
Heat input		13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.670	0.0	0.0
				fpreheat	3.670	-89.5	-328.4
				sb	0.094	0.0	0.0
				cbd	0.000	1423.5	0.0
Feedwater	3.670	632.5	2321.3	17.6	steam	3.670	3389.2
						12439.2	94.1
Total		15537.6	117.6	Total		15537.6	117.6
Net heat to steam		9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
				Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production		3.6702	kg/kgds	233.638	kg/s	841.1	t/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow		3.6702	kg/kgds	233.638	kg/s	841.1	t/h

0.0178

MASS BALANCE

Case C

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam 9789.52

STEAM

		Modern
Steam production		233.638
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		233.638

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **8.8.2009**

1. NAME

Case B

2. CAPACITY (as fired) 5500 tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		83.8	85	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.49	12.28	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating 140 °C
Liquor guns 140 °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) 12.00 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) 200.00 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow 0 g/kg ds
- Make-up T 20 °C
- Make-up cp 1.05 kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow 9.00 % of as fired
28.3 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) 0 kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW 47.93 MJ/kg
- Analysis C 76.71 w-%
H 21.99 w-%
O 1.15 w-%
N 0.15 w-%
S 0.00 w-%
H2O 0.00 w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature 30.00 °C
- H2O in the air moisture 0 % 13.50 g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % 15.00 %
- Infiltration air 12.6 m3n/s 6.00 %
- Primary air percentage 43.5 m3n/s 22.00 %
- Primary air temperature 190.00 °C
- Secondary air percentage 106.7 m3n/s 54.00 %
- Secondary air temperature 190.00 °C
- Tertiary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Tertiary air temperature 190.00 °C
- Quaternary air percentage 23.7 m3n/s 12.00 %
- Quaternary air temperature 190.00 °C
- Total air percentage 100.00 %
- Total air temperature 190.00 °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) 96.00 %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) 80.00 %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) 0.10 ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) 32.43 %
- HCl in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) 0.00 ppm
- Dust loss in stack 52.5 mg/m3n,dry 0.17 g/kg ds
- Flue gas temperature 197.00 °C

11. MAIN STEAM									
- pressure						103.00	bar(a)		
- temperature						505.00	°C		
12. FEED WATER									
- pressure						121.00	bar(a)		
- temperature						148.00	°C		
13. BLOWDOWN									
- mass flow		0 % of FW				0.00	kg/s	0.0 %	
		1423.5 kJ/kg				103.60	bar(a)		
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)									
- mass flow		2.7 % of FW				6.00	kg/s	10.4 %	
- pressure for indirect						26.00	bar(a)		
- temperature for indirect		2969.6 kJ/kg				285.00	°C		
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)									
- DNCG flow (wet)		0.00 kg/s				0.00	m3n/s		
- DNCG saturated temperature		0.12 kPa				50.00	°C		
- DNCG inlet temperature		0 kg(dry)/s				90.00	°C		
- Sulfur in wet DNCG						200.00	mg/m3n		
16. CNCG+ETC BURNING									
- CNCG flow (wet)		19.28 MJ/kg (HHV)				0.50	kg/s		
- CNCG saturated temperature		17.78 MJ/kg (LHV)				60.00	°C		
- CNCG inlet temperature		12.14 w-% water				82.00	°C		
- CNCG ejector steam		0.439 kg(dry)/s				0.00	kg/s		
- methanol flow		20.4 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in methanol flow		16.1 MJ/kg (LHV)				8.00	w-%		
- turpentine flow		38.3 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in turpentine flow		32.6 MJ/kg (LHV)				7.90	w-%		
		Methanol	Turpentine			CNCG			
- Analysis	C	32.82	80.77			16.57	w-%		
	H	10.98	10.87			5.48	w-%		
	O	42.12	0.00			4.17	w-%		
	N	3.57	0.19			21.31	w-%		
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17			40.33	w-%		
	H2O	7.90	8.00			12.14	w-%		
		100	100			100			
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)									
- DTVG flow (wet)		23.24 kg/s				0.30	m3n/s /kgds		
- DTVG saturated temperature		12.34 kPa				50.00	°C		
18. ENERGY BALANCE									
- Reference air temperature						0	°C		
- radiation & convection		5.511 MW				0.560	%-of heat input		
- unburnt and other losses		8.759 MW				0.890	%-of heat input		
- manufacturers margin		13.187 MW				1.340	%-of heat input		
19. ASH DATA									
- flow		Make-up	Dust loss			Recycle	g/kgds (as fired)		
		0.0	0.2			90.0			
- Analysis	Na	32.4	29.2			29.2	w-%	137.554363	
	K	0.0	6.5			6.5	w-%		
	Cl	0.3	1.6			1.6	w-%		
	CO3	0.0	6.8			6.8	w-%		
	S	0.0	0.1			0.1	w-%		
	BO2	0.0	0.0			0.0	w-%		
	SO4	67.2	55.8			55.8	w-%		
20. MP FW PREHEATING									
- FW temperature HP heater in						200.00	°C		
- FW temperature HP heater out						200.00	°C		
- Added enthalpy						0.00	kJ/kg FW		
21. REHEATER									
- Inlet pressure						56.00	bar(a)		
- Inlet temperature						320.00	°C		
- Outlet pressure						56.00	bar(a)		
- Outlet temperature						320.00	°C		

BALANCE CALCULATIONS Case B

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %				96						
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%				32.4268803 (as fired)				B/(Na3+K3), mol-%		
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%				34.9086389 => SO2 in dry (ppm)				0.11096035 B/Na, mol-%		
As fired	g/kgds	g/kgds	H2O	C	H2	O2	N2	S	Na2	K2	Cl	B	Inerts
			176.47	321	33	362	1	58	200	20	5	0	0
Molar weight			18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds
Virgin black liquor		1086.5	9.796	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000
Water & chemical loss in DCE		0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recycle ash		90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-
Salt cake make-up		0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-
Liquor to recovery boiler		1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000
Steam to preheater		0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As fired liquor to furnace		1176.5	9.796	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000
DNCG		0.0	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-
CNCG		7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	-	-	-	-	-
Methanol		0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-
Turpentine		0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-
Dissolving tank vent		29.8	1.652	-	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-
Auxiliary fuel		0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.000	-
Recycle ash		-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-
Chem. loss to stack		-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	-
To smelt and flue gas		1094.2	11.500	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000
Na2S (78.0395)		98.8	-	-	-	-	-	1.266	1.266	-	-	-	-
Na2SO4 (142.0371)		7.5	-	-	-	0.105	-	0.053	0.053	-	-	-	-
Na2CO3 (105.9887)		255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-
K2S (110.2566)		6.7	-	-	-	-	-	0.061	-	0.061	-	-	-
K2SO4 (174.2542)		0.4	-	-	-	0.005	-	0.003	-	0.003	-	-	-
K2CO3 (138.2058)		16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-
NaCl (58.4428)		5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-
KCl (74.5513)		0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-
Na3BO3 (127.7785)		0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-
NaBO2 (65.7996)		0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-
Other		0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000
Total to smelt		390.8	-	2.527	-	3.901	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000
Total to flue gas		703.3	11.500	24.204	16.584	6.222	0.095	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-
Gaseous loss (SO2)		0.0	-	-	-	0.000	-	0.000	-	-	-	-	-
Gaseous loss (HCl)		0.0	-	-	-	0.000	-	0.000	-	-	-	0.000	-
Gaseous loss (H2S)		0.0	-	-	-	0.000	-	0.000	-	-	-	0.000	-

STOICHIOMETRIC AIR, DRY FLUE GAS AND WATER VAPOUR / KGDS

	Air			Dry gas			Water vapour		
	mol	m3n	g	mol	m3n	g	mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	H2O	11.500	0.258
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.001		-	-
H2	16.584	-	-		-	-	H2	16.584	0.372
O2-required	32.496	-	-		-	-		-	298.766
O2 in BLDS	6.222	-	-		-	-		-	-
O2 from air	26.275	0.588	840.760	O2	0.000	0.000		-	-
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674		-	-		-	-
N2 from air	99.104	2.220	2776.242	N2	99.200	2.222		-	-
CO2 from air	0.038	0.001	1.656	CO2	0.038	0.001		-	-
H2O from air	2.712	0.061	48.852		-	-	DCE	0.000	0.000
							From air	2.712	0.061
Stoichiomet. wet air	128.128	2.870	3667.510	Dry flue gas	123.442	2.762	H2O in FG	30.796	0.690

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O ₂ ,dry	O ₂ ,wet	2.206				
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g		
excess O ₂	3.941	0.088	126.114	Theor.dryFG	123.442	2.762	3845.804		
excess N ₂	14.866	0.333	416.430	excess dry ai	18.812	0.421	542.793		
excess CO ₂	0.006	0.000	0.248						
excess H ₂ O	0.407	0.009	7.328	Dry flue gas	142.254	3.184	4388.596		
				H ₂ O comb	28.084	0.629	505.943		
				H ₂ O air	3.118	0.070	56.180		
Excess wet air	19.219	0.431	550.120						
Stoich.wet air	128.128	2.870	3667.510	H ₂ O sum	31.203	0.699	562.122		
Total wet air	147.347	3.301	4217.630		173.457	3.883	4950.718 (w/o sootblowing steam)		
H ₂ O in stoich. ai	2.712	0.061	48.852	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255	0.204	
H ₂ O in excess ai	0.407	0.009	7.328						
Water in air	3.118	0.070	56.180	DCE	178.689	4.000	5044.973 (with sootblowing steam)		
					0.000	0.000	0.000		
Total dry air	144.229	3.231	4161.450	Wet FG	178.689	4.000	5044.973 (with DCE+STBLS)		
Composition of FG	Theoretical dry FG		Theoretical wet FG		Dry FG		Wetl FG no sootb.		Wet FG
	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol
CO ₂	19.64	19.54	15.45	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90	13.57
H ₂ O	0.00	0.00	21.35	21.37	0.00	0.00	17.99	18.01	20.39
SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂	80.36	80.46	63.20	63.26	80.19	80.28	65.77	65.82	63.84
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.27	2.27	2.21
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01
AIR AND FLUE GAS FLOWS									
with DS capacity of:		63.66	kgds/s	Air		Dry FG		WetFG	
				210.119	m3n/s	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
				268.483	kg/s	279.367	kg/s	321.150	kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case B

Ref temp °C 0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3383.7	103.0	505.0
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- feed water	630.9	121.0	148.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10917.6076	- steam at fg out temp	2873.3	0.20	197.0
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- continuous blow down	1423.5	103.6	
			- steam at air in temp.	2842.1	0.0	180.4
T from evap	°C	140	- fwah ent difference	0		
T at guns	°C	140	- auxiliary sootb. steam	2969.6	26.0	285.0
Liquor cp	kJ/kg°C	2.64072581	- latent heat at ref. T	2501.6		
Combustion air:			Losses of heat input			
Ambient	°C	30	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	- unburnt	%	0.89	
Heated	°C	190	- margin	%	1.34	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	Wet flue gas:			
Infiltr. air	%	6	- temperature	°C	197	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05	- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
Smelt temperatur	°C	850	- ref enthalpy	kJ/m3n	-2.794E-10	

INPUT		kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)	12280.4		(92.9)	Smelt	(Na2+K2)S	155.9	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		434.9	3.3	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1293.4	9.8
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	64.3	0.5
Unheated		118.3	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		636.1	4.8				
Infiltration		7.6	0.1	red+smelt		1947.2	14.7
Moist in air	0.056	20.8	0.2				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.000	1111.0	8.4
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	%	0.56	74.0
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	%	0.89	117.5
Outside sootblowing steam		9.1	0.1	margin	%	1.34	177.0
Heat input		13216.2	100.0	losses total		3426.7	25.9
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.556	0.0	0.0
				sb	0.094	0.0	0.0
				cbd	0.000	1423.5	0.0
				steam	3.556	3383.7	12033.0
Feedwater	3.556	630.9	2243.5	17.0			91.0
Total		15459.7	117.0	Total		15459.7	117.0
Net heat to steam		9789.5		Boiler efficiency (LHV)		74.07	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
				Boiler efficiency (NHV)		87.96	%
Steam production		3.5562	kg/kgds	226.377	kg/s	815.0	t/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	t/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	t/h
Feed water flow		3.5562	kg/kgds	226.377	kg/s	815.0	t/h

MASS BALANCE

Case B

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1176.471	74.891	Smelt	390.824	24.879
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4217.630	268.483	Flue gas	5044.973	321.150
Total	5525.96	351.769		5525.964	351.769

HEAT BALANCE

Net heat to steam	9789.52

STEAM

Steam production	Modern	226.377
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		226.377

INPUT

BY: **ESV**
DATE: **12.4.2009**

1. NAME

Case A

2. CAPACITY (as fired) **5500** tds/d
5005 tds/d (virgin)

3. BLACK LIQUOR (to furnace)

- Dry solid content		80.6	82	%
- Higher heating value		14.29	13	MJ/kgds
	LHV	13.70	12.46	
		virgin	as fired	
- Analysis	C	35.140	32.10	%
	H	3.626	3.30	%
	N	0.110	0.10	%
	S	4.523	5.80	%
	Na	19.092	20.00	%
	K	1.555	2.00	%
	Cl	0.387	0.50	%
	B	0.000	0.00	%
	Inerts	0.000	0.00	%
	O2	35.566	36.20	%
	TOTAL	100.000	100.000	%

- Temperature Before heating **140** °C
Liquor guns **140** °C

4. LIQUOR HEATING: (Direct = 0, Indirect = 1)
- enthalpies for direct heating:
-- steam in p(bar) **12.00** 2814.4 kJ/kg
-- water out (h' in bl T) T(°C) **200.00** 589.1 kJ/kg

5. MAKE-UP SALTCAKE
- Make-up flow **0** g/kg ds
- Make-up T **20** °C
- Make-up cp **1.05** kJ/kg°C

6. RECYCLE ASH
- Flow as percentage of as fired liquor flow **9.00** % of as fired
28.2 g/m3n,dry

7. AUXILIARY FUEL DATA
- auxiliary fuel flow 52.76 MJ/kg (HHV) **0** kg/s
- auxiliary fuel lower heating value 0 MW **47.93** MJ/kg
- Analysis
C **76.71** w-%
H **21.99** w-%
O **1.15** w-%
N **0.15** w-%
S **0.00** w-%
H2O **0.00** w-%
100.00

8. COMBUSTION AIR
- Ambient air temperature **30.00** °C
- H2O in the air moisture **13.50** g/kg da
- Excess air O2 in dry flue gas 2.771 % **15.00** %
- Infiltration air 20.0 m3n/s **9.53** %
- Primary air percentage 43.8 m3n/s **23.00** %
- Primary air temperature **150.00** °C
- Secondary air percentage 95.1 m3n/s **50.00** %
- Secondary air temperature **120.00** °C
- Tertiary air percentage 51.4 m3n/s **27.00** %
- Tertiary air temperature **30.00** °C
- Quaternary air percentage 0.0 m3n/s **0.00** %
- Quaternary air temperature **30.00** °C
- Total air percentage **100.00** %
- Total air temperature **102.60** °C

9. REDUCTION EFFICIENCY
- Reduction as mole ratio of Na2S/(Na2S+Na2SO4) **95.00** %
- Reduction as mole ratio of Na3BO3/(BNaO2+Na3BO3) **80.00** %

10. GASEOUS EMISSIONS IN FLUE GAS
- SO2 in dry flue gas (3% O2) **0.10** ppm
S/(NA2+K2) in liquor (recycle excluded) **32.43** %
- HCl in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- H2S in dry flue gas (3% O2) **0.00** ppm
- Dust loss in stack 52.4 mg/m3n,dry **0.17** g/kg ds
- Flue gas temperature **155.00** °C

11. MAIN STEAM									
- pressure						91.00	bar(a)		
- temperature						490.00	°C		
12. FEED WATER									
- pressure						110.00	bar(a)		
- temperature						120.00	°C		
13. BLOWDOWN									
- mass flow		0 % of FW				0.00	kg/s	0.0 %	
		1423.5 kJ/kg				103.60	bar(a)		
14. SOOTBLOWING: (Outside=0,Inside=1)									
- mass flow		2.8 % of FW				6.00	kg/s	10.4 %	
- pressure for indirect						26.00	bar(a)		
- temperature for indirect		3056.0 kJ/kg				320.00	°C		
15. DNCG BURNING: (In air = 0, Separate = 1)									
- DNCG flow (wet)		0.00 kg/s				0.00	m3n/s		
- DNCG saturated temperature		0.12 kPa				50.00	°C		
- DNCG inlet temperature		0 kg(dry)/s				90.00	°C		
- Sulfur in wet DNCG						200.00	mg/m3n		
16. CNCG+ETC BURNING									
- CNCG flow (wet)		19.28 MJ/kg (HHV)				0.50	kg/s		
- CNCG saturated temperature		17.78 MJ/kg (LHV)				60.00	°C		
- CNCG inlet temperature		12.14 w-% water				82.00	°C		
- CNCG ejector steam		0.439 kg(dry)/s				0.00	kg/s		
- methanol flow		20.4 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in methanol flow		16.1 MJ/kg (LHV)				8.00	w-%		
- turpentine flow		38.3 MJ/kg (HHV)				0.00	kg/s		
- water in turpentine flow		32.6 MJ/kg (LHV)				7.90	w-%		
		Methanol	Turpentine			CNCG			
- Analysis	C	32.82	80.77			16.57	w-%		
	H	10.98	10.87			5.48	w-%		
	O	42.12	0.00			4.17	w-%		
	N	3.57	0.19			21.31	w-%		
3.1681 g/kgds	S	2.61	0.17			40.33	w-%		
	H2O	7.90	8.00			12.14	w-%		
		100	100			100			
17. DISSOLVING TANK VENT GASES: (In air = 0, Separate = 1)									
- DTVG flow (wet)		23.24 kg/s				0.30	m3n/s /kgds		
- DTVG saturated temperature		12.34 kPa				50.00	°C		
18. ENERGY BALANCE									
- Reference air temperature						0	°C		
- radiation & convection		5.176 MW				0.560	%-of heat input		
- unburnt and other losses		8.226 MW				0.890	%-of heat input		
- manufacturers margin		12.385 MW				1.340	%-of heat input		
19. ASH DATA									
- flow		Make-up	Dust loss			Recycle	g/kgds (as fired)		
		0.0	0.2			90.0			
- Analysis	Na	32.4	29.2			29.2	w-%	137.554363	
	K	0.0	6.5			6.5	w-%		
	Cl	0.3	1.6			1.6	w-%		
	CO3	0.0	6.8			6.8	w-%		
	S	0.0	0.1			0.1	w-%		
	BO2	0.0	0.0			0.0	w-%		
	SO4	67.2	55.8			55.8	w-%		
20. MP FW PREHEATING									
- FW temperature HP heater in						200.00	°C		
- FW temperature HP heater out						200.00	°C		
- Added enthalpy						0.00	kJ/kg FW		
21. REHEATER									
- Inlet pressure						56.00	bar(a)		
- Inlet temperature						320.00	°C		
- Outlet pressure						56.00	bar(a)		
- Outlet temperature						320.00	°C		

BALANCE CALCULATIONS Case A

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %				95							
DS content virgin	%	80.57	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%				32.4268803 (as fired)		B/(Na3+K3), mol-%					0
DS content as fired	%	82	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%				34.9086389 => SO2 in dry (ppm)		0.11086367 B/Na, mol-%					0
As fired	g/kgds	g/kgds	H2O	C	H2	O2	N2	S	Na2	K2	Cl	B	Inerts	
			219.51	321	33	362	1	58	200	20	5	0	0	
	Molar weight		18.0152	12.0110	2.0158	31.9988	28.0134	32.0600	45.9795	78.1966	35.4530	10.8110	-	
		mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	mol/kgds	g/kgds	
Virgin black liquor	1129.5	12.185	26.623	16.371	10.115	0.036	1.284	3.779	0.181	0.099	0.000	0.000	0.000	
Water & chemical loss in DCE	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Recycle ash	90.0	-	0.102	-	1.198	-	0.525	0.571	0.075	0.042	0.000	-	-	
Salt cake make-up	0.0	-	0.000	-	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	
Liquor to recovery boiler	1219.5	12.185	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	0.000	
Steam to preheater	0.0	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
As fired liquor to furnace	1219.5	12.185	26.726	16.371	11.313	0.036	1.809	4.350	0.256	0.141	0.000	0.000	0.000	
DNCG	0.0	0.000	-	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-	
CNCG	7.9	0.053	0.108	0.213	0.010	0.060	0.099	-	-	-	-	-	-	
Methanol	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-	
Turpentine	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-	
Dissolving tank vent	29.8	1.652	-	0.000	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-	
Auxiliary fuel	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	
Recycle ash	-90.0	-	-0.102	-	-1.198	-	-0.525	-0.571	-0.075	-0.042	-	-	-	
Chem. loss to stack	-0.2	-	0.000	-	-0.002	-	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	-	
To smelt and flue gas	1137.2	13.889	26.731	16.584	10.123	0.095	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	0.000	
Na2S (78.0395)	97.8	-	-	-	-	-	1.253	1.253	-	-	-	-	-	
Na2SO4 (142.0371)	9.4	-	-	-	0.132	-	0.066	0.066	-	-	-	-	-	
Na2CO3 (105.9887)	255.6	-	2.411	-	3.617	-	-	2.411	-	-	-	-	-	
K2S (110.2566)	6.6	-	-	-	-	-	0.060	-	0.060	-	-	-	-	
K2SO4 (174.2542)	0.5	-	-	-	0.006	-	0.003	-	0.003	-	-	-	-	
K2CO3 (138.2058)	16.0	-	0.115	-	0.173	-	-	-	0.115	-	-	-	-	
NaCl (58.4428)	5.5	-	-	-	-	-	-	0.047	-	0.095	-	-	-	
KCl (74.5513)	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.002	0.005	-	-	-	
Na3BO3 (127.7785)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	
NaBO2 (65.7996)	0.0	-	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	0.000	-	-	
Other	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000	
Total to smelt	391.7	-	2.527	-	3.929	-	1.382	3.778	0.181	0.099	0.000	0.000	0.000	
Total to flue gas	745.5	13.889	24.204	16.584	6.194	0.095	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-	
Gaseous loss (SO2)	0.0	-	-	-	0.000	-	0.000	-	-	-	0.000	-	-	
Gaseous loss (HCl)	0.0	-	-	0.000	-	0.000	-	-	-	-	-	-	-	
Gaseous loss (H2S)	0.0	-	-	0.000	-	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-	

STOICHIOMETRIC AIR, DRY FLUE GAS AND WATER VAPOUR / KGDS

	Air			Dry gas				Water vapour			
	mol	m3n	g		mol	m3n	g		mol	m3n	g
C	24.204	-	-	CO2	24.204	0.539	1065.231	H2O	13.889	0.311	250.218
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.000	0.001		-	-	-
H2	16.584	-	-		-	-	-	H2	16.584	0.372	298.766
O2-required	32.496	-	-	-	-	-	-				
O2 in BLDS	6.194	-	-	-	-	-	-				
O2 from air	26.302	0.589	841.645	O2	0.000	0.000	0.000				
N2 in BLDS	0.095	0.002	2.674	-	-	-	-				
N2 from air	99.208	2.223	2779.162	N2	99.304	2.225	2781.836				
CO2 from air	0.038	0.001	1.658	CO2	0.038	0.001	1.658	DCE	0.000	0.000	0.000
H2O from air	2.715	0.061	48.903					From air	2.715	0.061	48.903
Stoichiom. wet air	128.263	2.873	3671.367	Dry flue gas	123.546	2.765	3848.725	H2O in FG	33.188	0.744	597.888

EXCESS AIR, TOTAL FLUE GAS AND SOOTBLOWING STEAM AMOUNTS / KGDS

Excess air	%	15	O ₂ ,dry	O ₂ ,wet	2.178		
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g
excess O ₂	3.945	0.088	126.247	Theor.dryFG	123.546	2.765	3848.725
excess N ₂	14.881	0.333	416.868	excess dry ai	18.832	0.422	543.364
excess CO ₂	0.006	0.000	0.249				
excess H ₂ O	0.407	0.009	7.335	Dry flue gas	142.378	3.186	4392.089
				H ₂ O comb	30.473	0.683	548.984
				H ₂ O air	3.122	0.070	56.239
Excess wet air	19.239	0.431	550.699				
Stoich.wet air	128.263	2.873	3671.367	H ₂ O sum	33.595	0.753	605.223
Total wet air	147.502	3.304	4222.066		175.973	3.939	4997.312 (w/o sootblowing steam)
H ₂ O in stoich. ai	2.715	0.061	48.903	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255 0.214
H ₂ O in excess ai	0.407	0.009	7.335				
					181.205	4.056	5091.566 (with sootblowing steam)
Water in air	3.122	0.070	56.239	DCE	0.000	0.000	0.000
Total dry air	144.381	3.234	4165.827	Wet FG	181.205	4.056	5091.566 (with DCE+STBLS)
Composition of FG							
	mol	Theoretical dry FG vol	Theoretical wet FG mol	Dry FG mol	Wetl FG no sootb. mol	Wet FG mol	
CO ₂	19.62	19.52	15.20	15.12	17.03	16.94	13.78
H ₂ O	0.00	0.00	22.52	22.54	0.00	0.00	13.70
SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.38
N ₂	80.38	80.48	62.28	62.34	80.21	80.30	13.31
O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	21.43
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	21.45
AIR AND FLUE GAS FLOWS							
with DS capacity of:				Air	Dry FG	WetFG	
	63.66	kgds/s		210.340	m3n/s	202.837	m3n/s
				268.766	kg/s	279.589	258.221
							324.116
							m3n/s
							kg/s

HEAT BALANCE MODERN

Case A

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3360.5	91.0	490.0
NHV (Adams)	kJ/kgds	10542.7694	- feed water	511.3	110.0	120.0
NHV (Balance)	kJ/kgds	10931.7504	- steam at fg out temp	2791.9	0.21	155.0
NHV (KCL)	kJ/kgds	10444.5	- continuous blow down	1423.5	103.6	
			- steam at air in temp.	2680.3	0.0	95.7
T from evap	°C	140	- fwah ent difference	0		
T at guns	°C	140	- auxiliary sootb. steam	3056.0	26.0	320.0
Liquor cp	kJ/kg°C	2.71780772	- latent heat at ref. T	2501.6		
Combustion air:			Losses of heat input			
Ambient	°C	30	- rad&conv	%	0.56	
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	- unburnt	%	0.89	
Heated	°C	102.6	- margin	%	1.34	
Enthalpy	kJ/m3n	133.537315	Wet flue gas:			
Infiltr. air	%	9.53	- temperature	°C	155	
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05	- enthalpy	kJ/m3n	217.205152	
Smelt temperatur	°C	844	- ref enthalpy	kJ/m3n	-2.794E-10	

INPUT		kJ/kgds	%	OUTPUT		kJ/kgds	%
BL LHV (I=2440)	12280.4		(96.0)	Smelt	(Na2+K2)S	153.1	1.2
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)SO4	12.8	0.1
H2O in BL	0.2195122	-535.6	(-4.2)		(Na2+K2)CO3	412.7	3.2
Black liquor heating value		11744.8	91.8		(Na+K)Cl	7.7	0.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0
BL sensible heat		464.0	3.6	Others		0.0	0.0
Indirect		0.0	0.0	Reduction	Na2S	1279.9	10.0
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0
Dry air:					K2S	63.6	0.5
Unheated		114.0	0.9		Na3BO3	0.0	0.0
Heated		276.7	2.2				
Infiltration		12.0	0.1	red+smelt		1929.9	15.1
Moist in air	0.056	15.7	0.1				
CNCG		139.6	1.1	wet fg	4.056	881.1	6.9
Methanol		0.0	0.0	r/c loss	%	0.56	71.5
Turpentine		0.0	0.0	unburnt	%	0.89	113.6
Outside sootblowing steam		24.9	0.2	margin	%	1.34	171.1
Heat input		12791.8	100.0	losses total		3167.2	24.8
				kg/kgds	kJ/kg		
				fwah	3.378	0.0	0.0
				sb	0.094	0.0	0.0
				cbd	0.000	1423.5	0.0
				steam	3.378	3360.5	11352.0
Feedwater	3.378	511.3	1727.4	13.5			88.7
Total		14519.2	113.5	Total		14519.2	113.5
Net heat to steam		9624.6		Boiler efficiency (LHV)		75.24	%
Free heat in furnace		10577.2		Boiler efficiency (LHV+reduction)		85.74	%
				Boiler efficiency (NHV)		89.59	%
Steam production		3.3781	kg/kgds	215.039	kg/s	774.1	l/h
Sootblowing steam	Outside	0.0943	kg/kgds	6.000	kg/s	21.6	l/h
Continuous blowdown		0.0000	kg/kgds	0.000	kg/s	0.0	l/h
Feed water flow		3.3781	kg/kgds	215.039	kg/s	774.1	l/h

MASS BALANCE

Case A

IN	g/kgds	kg/s	OUT	g/kgds	kg/s
Black liquor (wet)	1219.512	77.631	Smelt	391.708	24.935
DNCG	0.000	0.000	Recycle ash	90.000	5.729
CNCG	7.856	0.500	Dust loss	0.167	0.011
Methanol	0.000	0.000			
Turpentine	0.000	0.000			
Diss.&mix tank gases	29.753	1.894			
Sootblowing steam	94.255	6.000			
Auxiliary fuel	0.000	0.000			
Air (wet)	4222.066	268.766	Flue gas	5091.566	324.116
Total	5573.44	354.791		5573.442	354.791

HEAT BALANCE

Net heat to steam 9624.60

STEAM

		Modern
Steam production		215.039
Sootblowing steam	Outside	6.000
Continuous blowdown		0.000
Feed water flow		215.039

APPENDIX Flowsheet diagrams and properties dialogs for Sky Case F APROS model

The developed APROS model is divided into three flowsheet diagrams:

- Recovery boiler model
- Boundary conditions (input values)
- Simulation control and control of thermohydraulics

The diagrams are presented in this appendix with the corresponding data at 100 % and 80 % loads.

At 100 % load, properties dialogs are given for the selected components in the recovery boiler model (the names of the component types in APROS are given in parentheses):

- Flue gas at superheater 3A (POINT)
- Upper furnace (HEAT_PIPE)
- Heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (HEAT_TRANS)
- Calculation level component of radiation heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (HEAT_RADIATION)
- Calculation level component of convective heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (HEAT_TRANSFER)
- Superheater 3A (HEAT_PIPE)
- Heat transfer between flue gas and SH 3A (HEAT_TRANS)
- Calculation level component of radiation heat transfer between flue gas and SH 3A (HEAT_RADIATION)
- Calculation level component of convective heat transfer between flue gas and SH 3A (HEAT_TRANSFER)
- Piping between spray attemperator DSH2 and superheater 3A (PIPE)
- Main steam stop valve (CONTROL_VALVE)
- High-pressure turbine (TURBINE_SECTION)

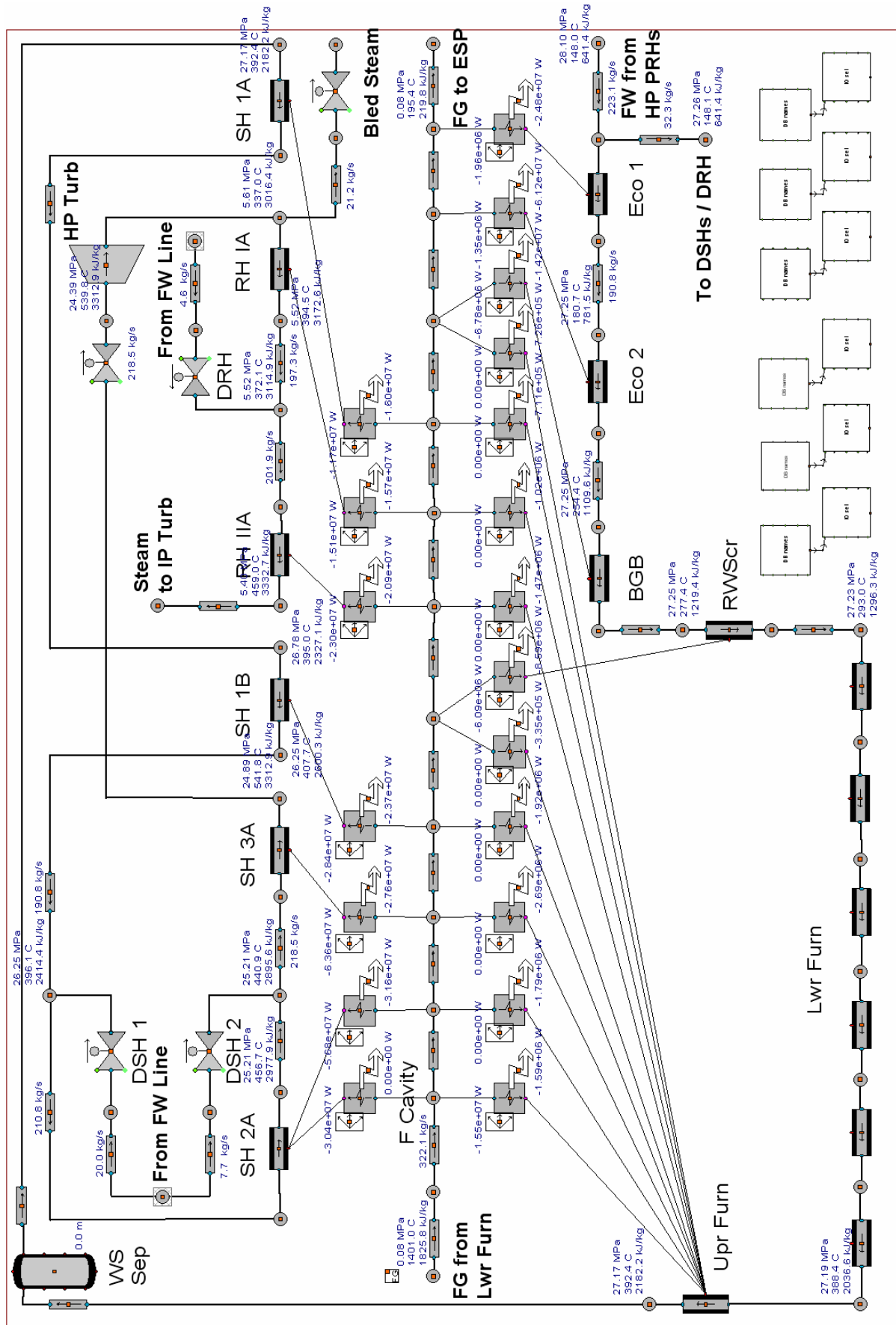


Figure 1, Recovery boiler model: steady-state operating values at 100 % load.

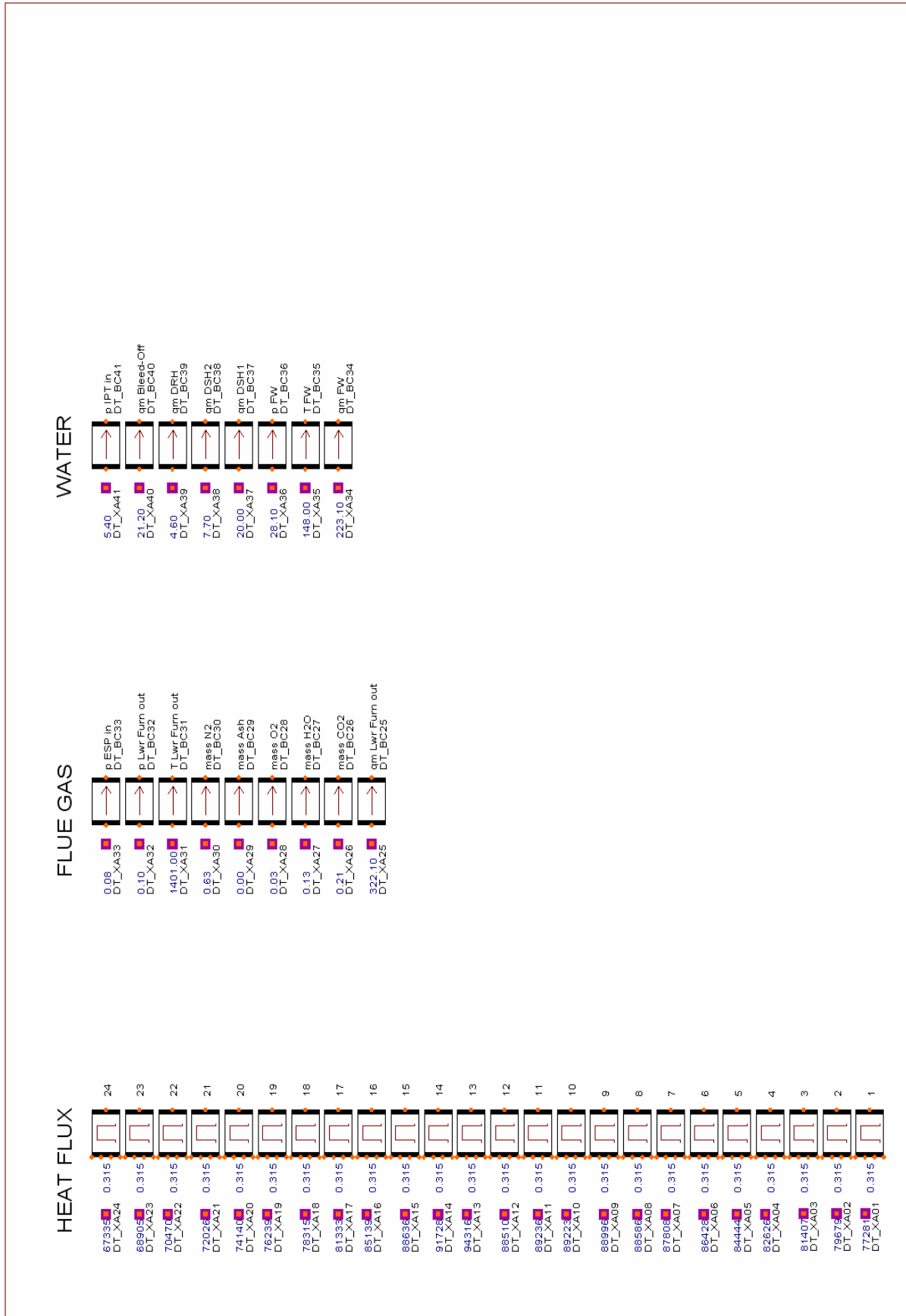


Figure 2, Boundary conditions: input values at 100 % load.

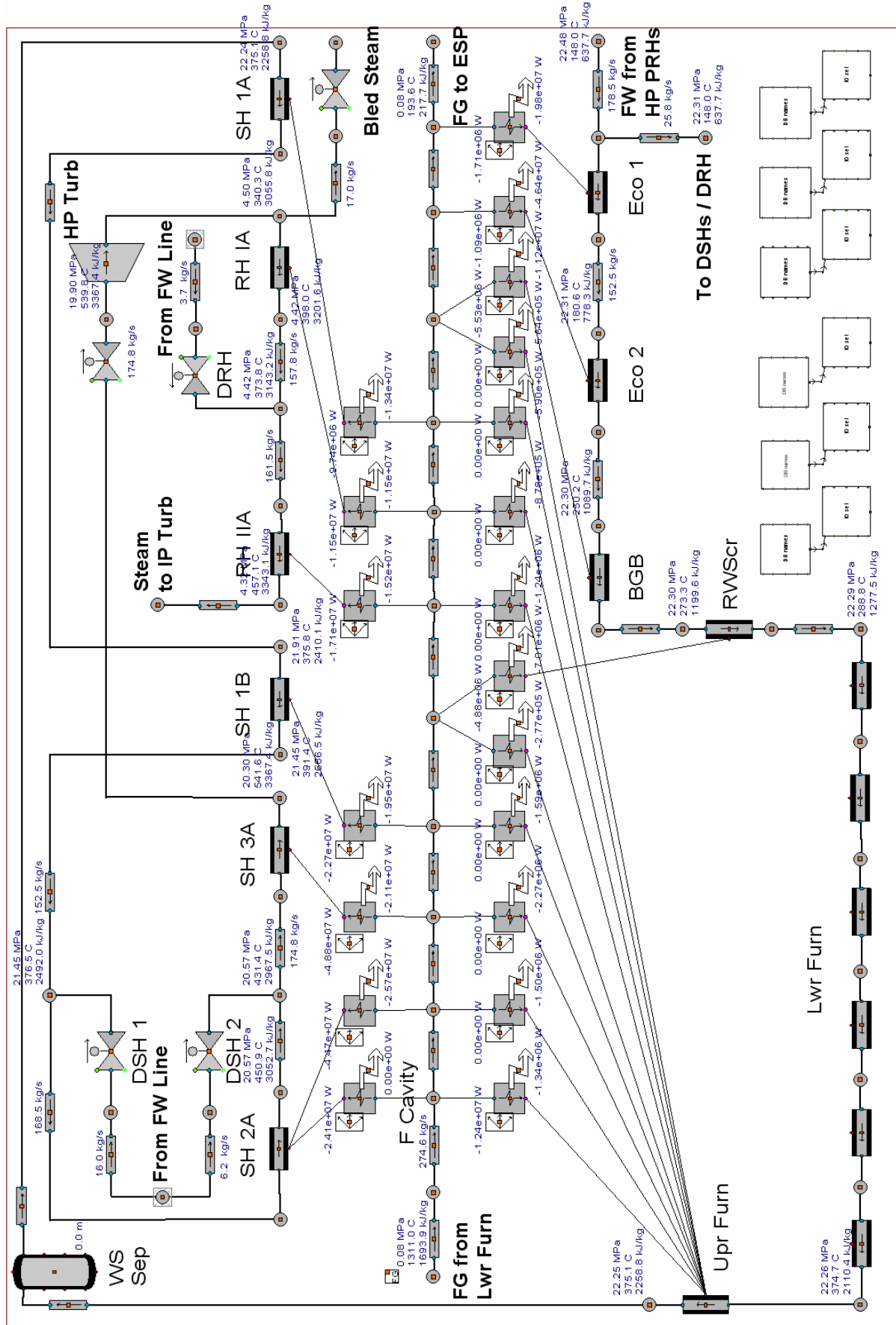


Figure 3, Recovery boiler model: steady-state operating values at 80 % load.

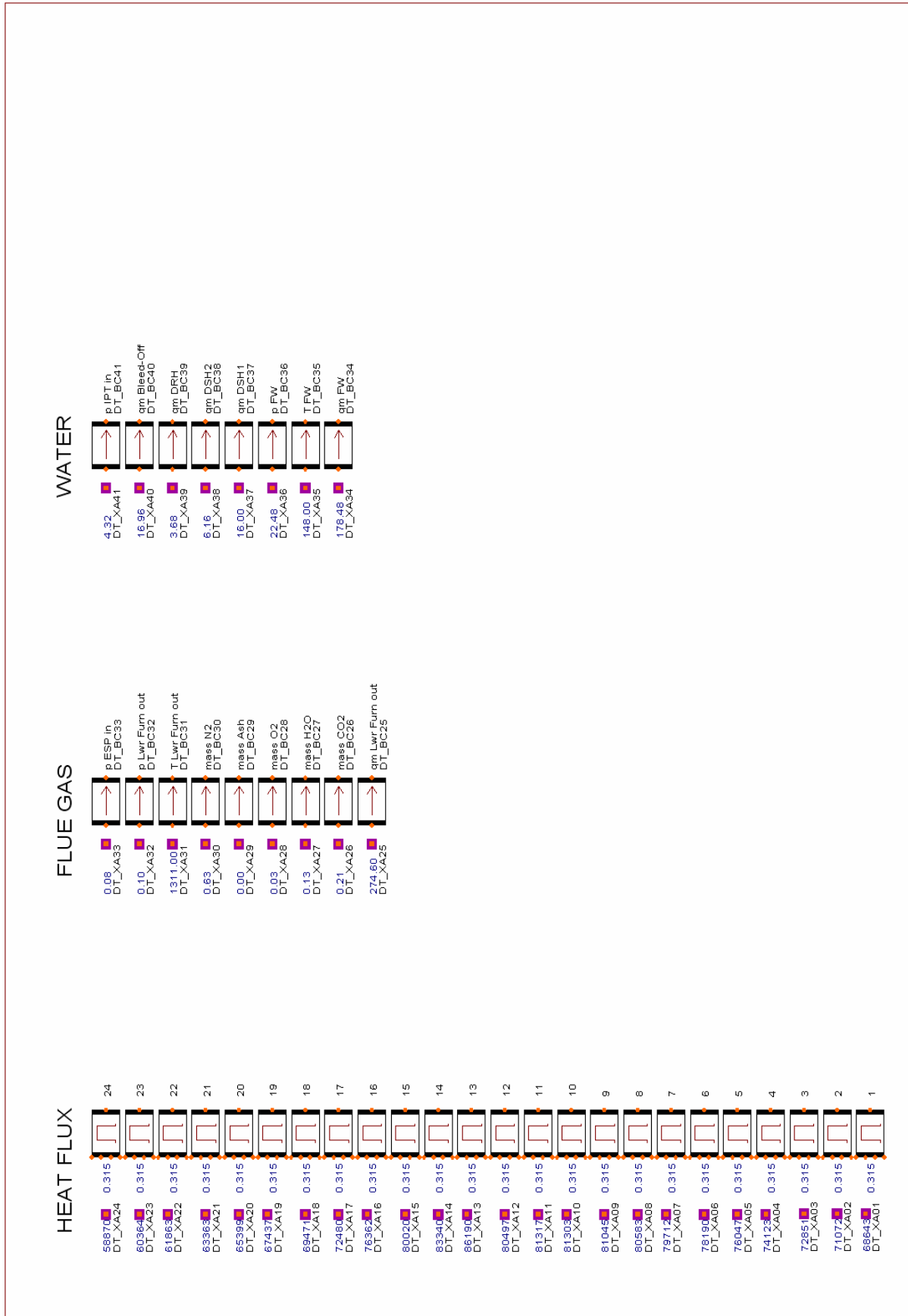


Figure 4, Boundary conditions: input values at 80 % load.

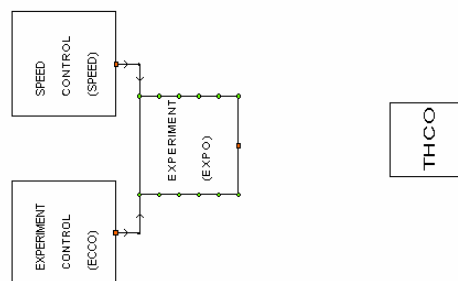


Figure 5, Simulation control and control of thermohydraulics.

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	POINT			
Module name	BO_PO24			
Label				
Flow model	2			
Name of fluid	FG			
Is temperature given as input	T			
Pressure	0.080017231	-1.7e+308	1.7e+308	MPa
Temperature	895.9923	-1.7e+308	1.7e+308	C
Enthalpy	1106.787	-1.7e+308	1.7e+308	kJ/kg
Void fraction	1	0	1	
Elevation from reference level	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Angle between flow direction and horizontal	99	-1.7e+308	1.7e+308	deg
Is pressure solved	1			
Is enthalpy solved	1			
Are concentrations solved	1			
Calculation of material properties	1			
Is flow incompressible	0			
Updating direction	1			
Liquid enthalpy	0	-1.7e+308	1.7e+308	kJ/kg
Gas enthalpy	1106.787	-1.7e+308	1.7e+308	kJ/kg
Boron concentration	0	-1.7e+308	1.7e+308	ppm
Prandtl number	0.7052652	-1.7e+308	1.7e+308	

OK Cancel

Figure 6, Properties dialog for flue gas at superheater 3A (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_PIPE			
Module name	BO_HP03			
Label				
Mass flow	190.8	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Flow length of pipe	23.5	-1.7e+308	1.7e+308	m
Inside radius	24.98	-1.7e+308	1.7e+308	mm
Thickness of first layer in the wall	6.77	0	1.7e+308	mm
Thickness of second layer in the wall	0	0	1.7e+308	mm
Thickness of third layer in the wall	0	0	1.7e+308	mm
Flow area	0	-1.7e+308	1.7e+308	m ²
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Number of parallel pipes	602	1	1.7e+308	
Material number of first layer in the wall	5			
Material number of second layer in the wall	0			
Material number of third layer in the wall	0			
Heating power of the wall	0	-1.7e+308	1.7e+308	MW
Relative roughness	0.0012000001	1e-07	1.7e+308	
Form loss coefficient	500	0	1.7e+308	
Extra pressure loss	0	0	1.7e+308	%
Is momentum transferred in beginning of pipe	T			
Is momentum transferred in the end of pipe	F			
Number of calculation nodes inside the pipe	1			
Number of nodes in first layer of the wall	2			
Number of nodes in second layer of the wall	0			
Number of nodes in third layer of the wall	0			
Is heat transferred to connection points	F			
Is axial heat conduction solved	0			
Explicit connection	0			
Is flow incompressible	0			
Discretization method of concentrations	0			
Convection constant	1	0	1.7e+308	
Radiation constant	0	0	1	
Name of external point	NULL			
Liquid mass flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Gas mass flow	190.8	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Mole flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	mol/s
Name of inlet connection point	BO_PO06			
Name of outlet connection point	BO_PO07			
Flow model	2			
Name of fluid	WS			
Name of generated heat point	BO_HP03_HP1			

OK Cancel

Figure 7, Properties dialog for upper furnace (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_TRANS			
Module name	BO_HTR06			
Label				
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Is heat transfer coefficient given	0			
Heat transfer coefficient	0	0	1.7e+308	W/(m2C)
Heat transfer coefficient of liquid	0	0	1.7e+308	W/(m2C)
Heat transfer coefficient of gas	0	0	1.7e+308	W/(m2C)
Convection constant	0.059999999	0	1.7e+308	
Radiation constant	0	0	1	
Efficiency of heat transfer	100	0	1.7e+308	%
Number of gas heat transfer correlation	0			
Name of connection point	BO_PO24			
Name of connection heat point	BO_HP03_HP1			

OK Cancel

Figure 8, Properties dialog for heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_RADIATION			
Module name	BO_HTR06_HR1			
Label				
Emissivity * view factor	0	-1.7e+308	1.7e+308	
Heat transfer coefficient	0	-1.7e+308	1.7e+308	W/m2/K4
Heat flow from heat structure to th node	0	-1.7e+308	1.7e+308	W
Name of thermohydraulic node	BO_PO24_NO1			
Name of heat structure node	BO_HP03_HN2			

OK Cancel

Figure 9, Properties dialog for calculation level component of radiation heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_TRANSFER			
Module name	BO_HTR06_HT1			
Label				
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Is heat transfer coefficient given	0			
Heat transfer coefficient	1.91842905273343	0	1.7e+308	W/m2/C
Convection constant for flue gas	0.059999999	0	1.7e+308	
Increase of heat trans coeff (wavy surface)	1	1	1.7e+308	
Efficiency of heat transfer	1	0	1.7e+308	
Relaxation coefficient for heat transfer	1	0.001	1	
Direction of heat transfer	0			
Heat flow from heat structure to th node	-2692043.66218381	-1.7e+308	1.7e+308	W
Heat transfer area	4.68804191543087	-1.7e+308	1.7e+308	m2
Reynolds number	1863.32901765012	-1.7e+308	1.7e+308	
Name of thermohydraulic node	BO_PO24_NO1			
Name of heat structure node	BO_HP03_HN2			

OK Cancel

Figure 10, Properties dialog for calculation level component of convective heat transfer between flue gas at SH 3A and upper furnace (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_PIPE			
Module name	BO_HP06			
Label				
Mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Flow length of pipe	219.6	-1.7e+308	1.7e+308	m
Inside radius	24.65	-1.7e+308	1.7e+308	mm
Thickness of first layer in the wall	7.1	0	1.7e+308	mm
Thickness of second layer in the wall	0	0	1.7e+308	mm
Thickness of third layer in the wall	0	0	1.7e+308	mm
Flow area	0	-1.7e+308	1.7e+308	m ²
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Number of parallel pipes	152	1	1.7e+308	
Material number of first layer in the wall	5			
Material number of second layer in the wall	0			
Material number of third layer in the wall	0			
Heating power of the wall	0	-1.7e+308	1.7e+308	MW
Relative roughness	0.0012000001	1e-07	1.7e+308	
Form loss coefficient	5	0	1.7e+308	
Extra pressure loss	0	0	1.7e+308	%
Is momentum transferred in beginning of pipe	F			
Is momentum transferred in the end of pipe	F			
Number of calculation nodes inside the pipe	1			
Number of nodes in first layer of the wall	2			
Number of nodes in second layer of the wall	0			
Number of nodes in third layer of the wall	0			
Is heat transferred to connection points	F			
Is axial heat conduction solved	0			
Explicit connection	0			
Is flow incompressible	0			
Discretization method of concentrations	0			
Convection constant	1	0	1.7e+308	
Radiation constant	0	0	1	
Name of external point	NULL			
Liquid mass flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Gas mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Mole flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	mol/s
Name of inlet connection point	BO_PO14			
Name of outlet connection point	BO_PO15			
Flow model	2			
Name of fluid	WS			
Name of generated heat point	BO_HP06_HP1			

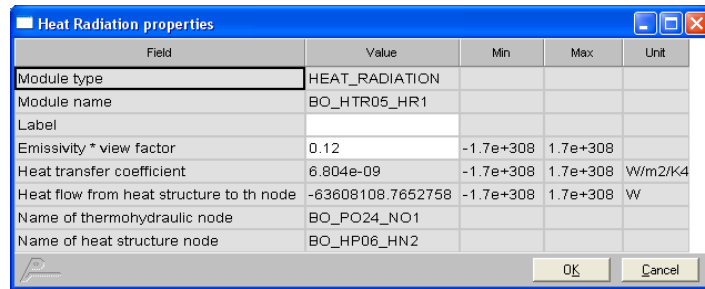
OK Cancel

Figure 11, Properties dialog for superheater 3A (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_TRANS			
Module name	BO_HTR05			
Label				
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Is heat transfer coefficient given	0			
Heat transfer coefficient	0	0	1.7e+308	W/(m ² C)
Heat transfer coefficient of liquid	0	0	1.7e+308	W/(m ² C)
Heat transfer coefficient of gas	0	0	1.7e+308	W/(m ² C)
Convection constant	0.377	0	1.7e+308	
Radiation constant	0.12	0	1	
Efficiency of heat transfer	100	0	1.7e+308	%
Number of gas heat transfer correlation	0			
Name of connection point	BO_PO24			
Name of connection heat point	BO_HP06_HP1			

OK Cancel

Figure 12, Properties dialog for heat transfer between flue gas and SH 3A (100 % load).

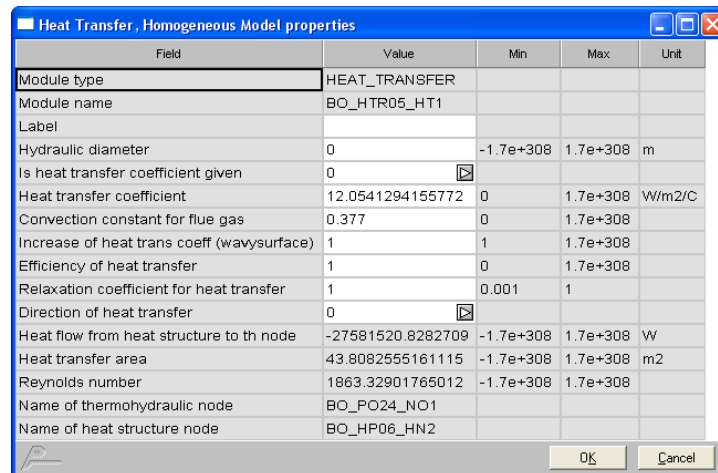


Heat Radiation properties

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_RADIATION			
Module name	BO_HTR05_HR1			
Label				
Emissivity * view factor	0.12	-1.7e+308	1.7e+308	
Heat transfer coefficient	6.804e-09	-1.7e+308	1.7e+308	W/m2/K4
Heat flow from heat structure to th node	-63608108.7652758	-1.7e+308	1.7e+308	W
Name of thermohydraulic node	BO_PO24_NO1			
Name of heat structure node	BO_HP06_HN2			

OK Cancel

Figure 13, Properties dialog for calculation level component of radiation heat transfer between flue gas and SH 3A (100 % load).



Heat Transfer, Homogeneous Model properties

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	HEAT_TRANSFER			
Module name	BO_HTR05_HT1			
Label				
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Is heat transfer coefficient given	☐			
Heat transfer coefficient	12.0541294155772	0	1.7e+308	W/m2/C
Convection constant for flue gas	0.377	0	1.7e+308	
Increase of heat trans coeff (wavysurface)	1	1	1.7e+308	
Efficiency of heat transfer	1	0	1.7e+308	
Relaxation coefficient for heat transfer	1	0.001	1	
Direction of heat transfer	0 ☐			
Heat flow from heat structure to th node	-27581520.8282709	-1.7e+308	1.7e+308	W
Heat transfer area	43.8082555161115	-1.7e+308	1.7e+308	m2
Reynolds number	1863.32901765012	-1.7e+308	1.7e+308	
Name of thermohydraulic node	BO_PO24_NO1			
Name of heat structure node	BO_HP06_HN2			

OK Cancel

Figure 14, Properties dialog for calculation level component of convective heat transfer between flue gas and SH 3A (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	PIPE			
Module name	BO_PIP09			
Label				
Mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Flow length of pipe	1	-1.7e+308	1.7e+308	m
Diameter of pipe	0	-1.7e+308	1.7e+308	mm
Flow area	2	-1.7e+308	1.7e+308	m2
Hydraulic diameter	0	-1.7e+308	1.7e+308	m
Relative roughness	9.9999997e-06	1e-07	1.7e+308	
Form loss coefficient	1	0	1.7e+308	
Extra pressure loss	0	0	1.7e+308	%
Discharge coefficient	0.75	-1.7e+308	1.7e+308	
Relaxation coefficient of mass flow	1	0.001	1	
Is momentum transferred in beginning of pipe	F			
Is momentum transferred in the end of pipe	F			
Number of calculation nodes inside the pipe	1			
Is flow solved	1	☒		
Is pipe included in pressure solution	1	☒		
Is pipe included in enthalpy solution	1	☒		
Explicit connection	0	☒		
Connection between two experiments	0	☒		
Calculation of material properties	1	☒		
Is flow incompressible	0	☒		
Discretization method of concentrations	0	☒		
Updating direction	1	☒		
Liquid mass flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Gas mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Mole flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	mol/s
Name of inlet connection point	BO_PO13			
Name of outlet connection point	BO_PO14			
Flow model	2			
Name of fluid	WS			

OK Cancel

Figure 15, Properties dialog for piping between spray attenuator DSH2 and superheater 3A (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	CONTROL_VALVE			
Module name	BO_COV03			
Label				
Flow length of valve	1	-1.7e+308	1.7e+308	m
Flow area	0.25	-1.7e+308	1.7e+308	m2
Mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Position set point of valve	0.8	0	1	
Nominal position of valve	0.8	0	1	
Nominal mass flow	220.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Nominal pressure loss	0.5	-1.7e+308	1.7e+308	MPa
Nominal density	79.8	-1.7e+308	1.7e+308	kg/m3
Shape of specific curve	1	☒		
Driving time of valve	30	-1.7e+308	1.7e+308	s
Discharge coefficient	0.75	-1.7e+308	1.7e+308	
Relaxation coefficient of mass flow	1	0.001	1	
Is momentum transferred over the valve	T			
Explicit connection	0	☒		
Connection between two experiments	0	☒		
Is flow limited to sonic velocity	0	☒		
Treatment of a closed valve	1	☒		
Leak position for flow through a closed valve	0	0	1	
Valve behaviour when external power is lost	1	☒		
Malfunction	0	☒		
Name of busbar to supply electricity	NULL			
Name of electric supply BIN SIGNAL	NULL			
Liquid mass flow	0	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Gas mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Position of valve	0.8	0	1	
Name of inlet connection point	BO_PO15			
Name of outlet connection point	BO_PO16			
Flow model	2			
Name of fluid	WS			

OK Cancel

Figure 16, Properties dialog for main steam stop valve (100 % load).

Field	Value	Min	Max	Unit
Module type	TURBINE_SECTION			
Module name	BO_TU01			
Label				
Mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Nominal mass flow	218.5	-1.7e+308	1.7e+308	kg/s
Nominal inlet pressure	24.43	-1.7e+308	1.7e+308	MPa
Nominal inlet specific volume	0.0128	-1.7e+308	1.7e+308	m3/kg
Nominal outlet pressure	5.61	-1.7e+308	1.7e+308	MPa
Rotation speed	3000	-1.7e+308	1.7e+308	rpm
Efficiency of isentropic expansion	71.3	-1.7e+308	1.7e+308	%
Flow/efficiency curve: volume or mass flow	1 ☒			
Flow/efficiency curve[1]	150.0000 71.30000			
Flow/efficiency curve[2]	200.0000 71.30000			
Flow/efficiency curve[3]	250.0000 71.30000			
Flow/efficiency curve[4]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[5]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[6]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[7]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[8]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[9]	0.000000 0.000000			
Flow/efficiency curve[10]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[1]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[2]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[3]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[4]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[5]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[6]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[7]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[8]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[9]	0.000000 0.000000			
Rotation speed/efficiency curve[10]	0.000000 0.000000			
Is Stodola coefficient calculated	1 ☒			
Stodola coefficient	0.0051387604	-1.7e+308	1.7e+308	m2
Thermal power drop over the turbine section	64.78751	-1.7e+308	1.7e+308	MW
Name of outlet connection point	BO_PO17			
Name of fluid	WS			

OK Cancel

Figure 17, Properties dialog for high-pressure turbine (100 % load).

APPENDIX V

**Åbo Akademi:
Laboratory tests of superheater materials –
Preliminary report 5.1.2010**



Skyrec

Final report - DRAFT

Confidential

Patrik Yrjas, Dorota Bankiewicz

February 2010

Preface

This report is based on the results obtained from the laboratory tests performed at the Åbo Akademi University at Laboratory of Inorganic Chemistry. The experiments were carried out during 2009 in agreement with Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee. This report presents a summary of all tests performed in the project. Due to the high number of SEM and X-ray pictures, only chosen samples with identified corrosion will be presented also in a form of pictures. All the results (SEM/EDX) will be, however, delivered together with the report.

The goal of the project was to estimate the resistance/behaviour of the chosen boiler steam/superheater tube materials under alkali sulphates and alkali sulphates + alkali chlorides containing synthetic ashes in a reducing atmosphere.

The tests were performed using a laboratory method for studying high temperature corrosion developed at Åbo Akademi. The method is based on the estimation of the oxide layer thickness or/and depth of the material degradation. The recognition of the oxide layer composition is also included.

The laboratory work was carried out by Piia Leppäsalo. The SEM/EDX analyses were done by Linus Silvander. The analyses of the results, meeting materials and final report have been written by Dorota Bankiewicz in co-operation with, reviewed and commented by Patrik Yrjas.

1 Attachment: CD with SEM/EDX results from all performed tests

The content of the report is confidential and is the property of *Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee*.

Authors

*Åbo Akademi University,
February 2010*

Table of Contents

Preface	II
1. Introduction.....	1
2. Experimental.....	1
3. Results and discussion	4
3.1. Tests with Salt 5 (Na_2SO_4)	4
3.2. Tests with Salt 8 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$).....	5
3.3. Tests with Salt 9 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$)	7
3.4. Tests with Salt 10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$).....	9
3.5. Reducing vs. ambient atmosphere	12
4. Conclusions.....	13
References.....	14

1. Introduction

There is a need for increasing energy conversion efficiency nowadays. The reason for the low steam temperatures in the black liquor fired boilers lies in the corrosiveness of the deposits formed on the tubes of heat exchangers during black liquor combustion. For this reason sodium, along with sulfur and chlorine in the fuel, are considered important elements in the view of fireside corrosion in the black liquor firing recovery boilers. The fuel impurities such as chlorine, sulfur, sodium, and potassium are believed to affect the deposit chemistry changing for example its melting behavior. Therefore, the studies related to effect of deposit chemistry, temperature and combustion conditions on high temperature corrosion of steam tube materials is needed to understand and develop control of the fireside attack on superheater tubes in real recovery boilers [1, 2]. For that reason, in this project four different synthetic ashes containing alkali salts were used in the laboratory testing of different steam tube materials used in the recovery boilers. All tests were performed in a reducing atmosphere.

2. Experimental

Four different superheater materials were delivered by the customer of the project and used in the experiments. Table 1 presents the detailed steel compositions (weight-%).

Table 1 The detailed compositions of the tested steels (wt%)

	10CrMo	T91	Sanicro 28	HR11N
Fe	95,96	88,82	36,11	28,81
Cr	2,24	8,76	27,36	28,67
Mo	1,00	0,95	3,51	0,96
Mn	0,45	0,45	1,15	0,91
Si	0,25	0,35	0,46	0,27
Ni		0,19	31,38	40,24
V		0,21		
C	0,07	0,10	0,01	
Nb		0,08		
N		0,05		0,15
Al		0,02		
P	0,01	0,01	0,01	
S	0,01		0,01	

The materials can be classified as two low alloy steels: ferritic (10CrMo9-10) and martensitic (T91), high nickel austenitic stainless steel (S28) and nickel based austenitic stainless steel (HR11N). The test specimens had a size of approximately 20x20 mm and a thickness of 5 mm. Before the experiments all steel specimens were polished in ethanol using first a 600 and then a 1000 grid SiC paper, cleaned in ultrasound bath and covered halfway with a protective paste. The covering with a protective paste was implemented in order to be able to determine the original surface after the corrosion test. The protective paste used in the experiments is a commercially available fire sealant - 1200°C, composed of sodium silicate 10-30% and produced by Bostik. Before the tests, the specimens were pre-oxidised in a furnace for 24 h at 200°C and covered with a certain salt mixture (of 0.25g/specimen), which is also called synthetic ash. On the top of the salt 0.005 g of active C was weighted. Then the material samples (up to 5 at a time) were exposed to high temperature in a horizontal tube furnace for 168 h (7 days), at 450°C - 600°C. The furnace was equipped with a tightly closed glass reactor. The composition of the gas flowing through the reactor during the tests was 5% CO, 95% with a flow of 2.0 l/min. The furnace with the inner reactor is shown in Figure 1.

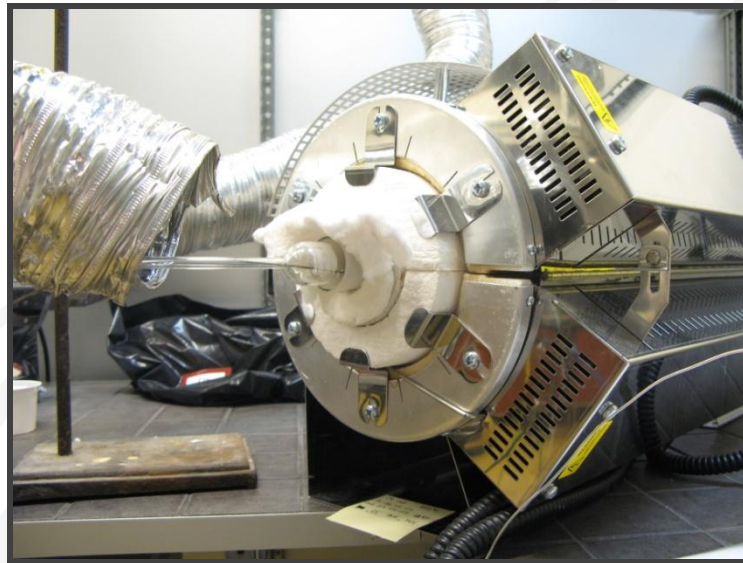


Figure 1 The horizontal tube furnace with an inner glass reactor

The chemical compositions of the synthetic ashes used in the experiments are shown in Figure 2. The names: salt 5, salt 8, salt 9 and salt 10 are introduced with respect to previous project dealing with the same salts and are used for comparison and recognition purposes.

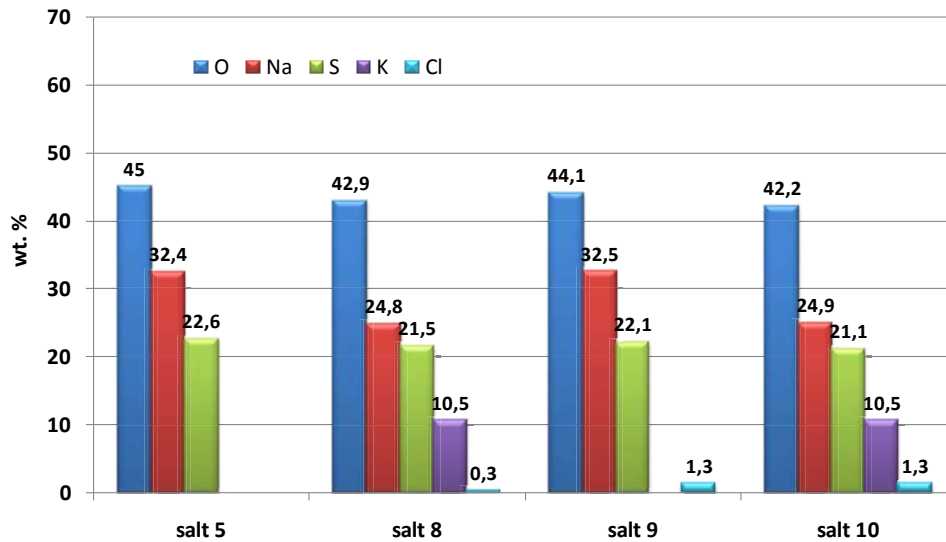


Figure 2 The chemical compositions of the synthetic ashes used in the corrosion tests (wt%)

After the corrosion test, the specimens were allowed to cool down to room temperature inside furnace with a continuous flow of the gas mixture through the reactor. The samples were then placed in a mould and cast in epoxy, then cut off in the middle to reveal the specimen's cross-section. The cross-section surfaces were further polished in kerosene, using 1000 and 1200 grid SiC paper, cleaned in petroleum ether and ultrasound bath. The samples were then ready to be analyzed with SEM/EDX in order to identify various chemical elements.

The corrosion products were identified using x-ray images. The corrosion layer thickness was determined using scanning electron microscope back-scatter images. Several SEM images were combined into one panoramic picture. After that the panoramic pictures were digitally treated by using contrast differences. An example of the treatment stages of a typical SEM panoramic picture is shown in Figure 3. After the panoramic images have been colored, the thickness of the oxide layer was determined for each vertical line of pixels and recalculated into μm .

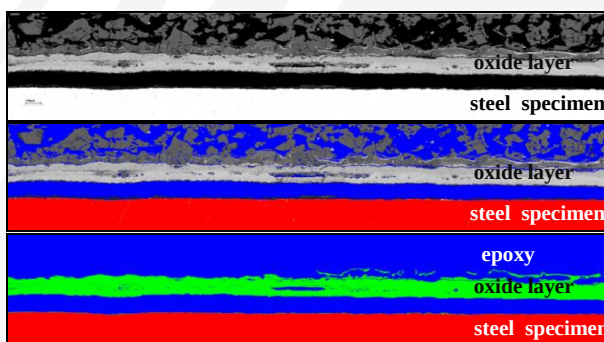


Figure 3 A schematic view of SEM pictures coloring stages in order to determine the oxide layer thickness

The corrosion layer was defined as the thickness of the oxide layer for each line and the corrosion attack was expressed as a mean thickness of the oxide layer [3, 4].

3. Results and discussion

Five different (with respect to Cl^- and K^+ content) salts were used in the corrosion tests. The current section describes separately the tests for each salt.

3.1. Tests with Salt 5 (Na_2SO_4)

Salt 5 characteristic:

$T_0 = 884^\circ\text{C}$

No Cl^-

No K^+

In Table 2 a full test matrix with Salt 5 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. The *corrosion product thickness* (μm) for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 2 Corrosion test matrix for Salt 5

	Salt	Steel	Temp	Corrosion products thickness
1	Na_2SO_4	10CrMo	450	
2	Na_2SO_4	T91	450	
3	Na_2SO_4	Sanicro 28	450	
4	Na_2SO_4	HR11N	450	
5	Na_2SO_4	10CrMo	450	
6	Na_2SO_4	10CrMo	500	
7	Na_2SO_4	T91	500	
8	Na_2SO_4	Sanicro 28	500	
9	Na_2SO_4	HR11N	500	
10	Na_2SO_4	T91	500	
11	Na_2SO_4	10CrMo	550	
12	Na_2SO_4	T91	550	
13	Na_2SO_4	Sanicro 28	550	
14	Na_2SO_4	HR11N	550	
15	Na_2SO_4	Sanicro 28	550	
16	Na_2SO_4	10CrMo	600	24
17	Na_2SO_4	T91	600	6
18	Na_2SO_4	Sanicro 28	600	
19	Na_2SO_4	HR11N	600	2
20	Na_2SO_4	HR11N	600	

Results from the tests show that up to 550°C Salt 5 does not induce corrosion. No oxide layer was observed on the samples at 450, 500 and 550°C. At 600°C, a 24 μm and a 6 μm thick oxide layer was formed on 10CrMo and T91, respectively (see Figures 4&5). A very thin oxide layer, consisting of a mixture of Fe, Cr, and Ni, was formed on HR11N. However, the oxide layer was just $\sim 2\mu\text{m}$, which is considered very low and still indicates a good resistance under these conditions*.

*- tested conditions

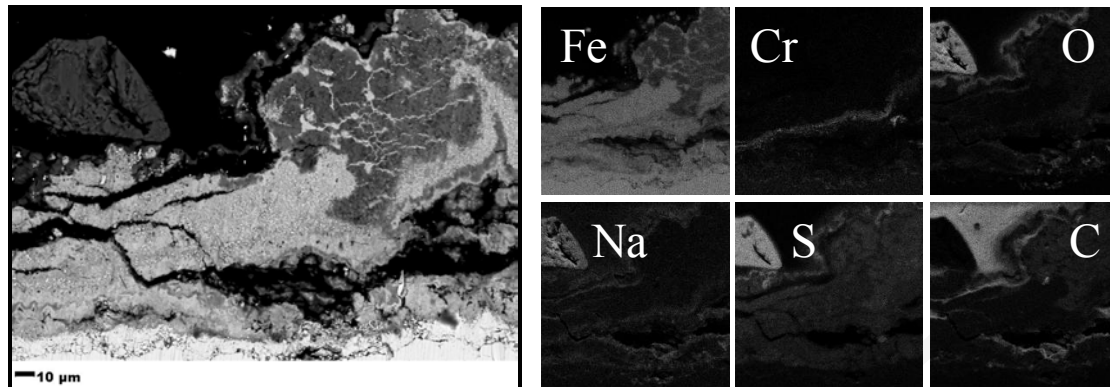


Figure 4 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

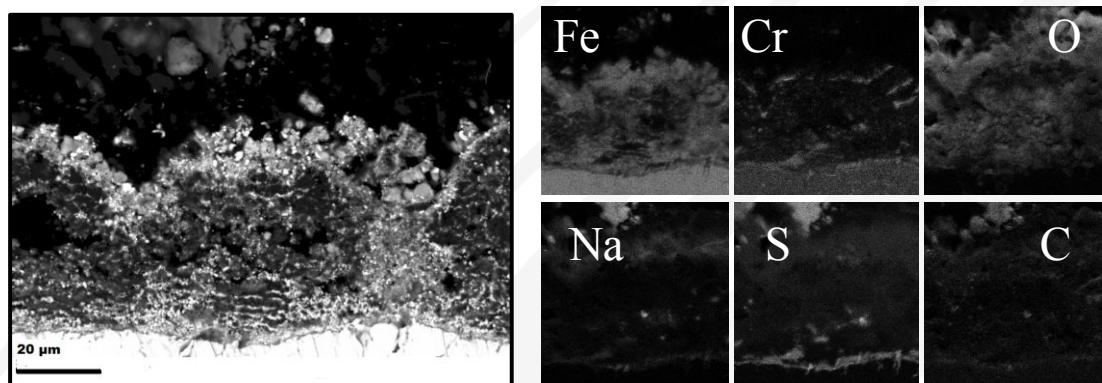


Figure 5 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

3.2. Tests with Salt 8 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$)

Salt 8 characteristic:

$T_0 = 526^\circ\text{C}$

0.3 wt% of Cl^-

10.5 wt% of K^+

In Table 3 a full test matrix with Salt 8 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. The *corrosion product thickness* (μm) for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 3 Corrosion test matrix for Salt 8

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
21	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	450	11
22	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	450	9
23	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	450	
24	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	450	
25	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	450	3
26	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	500	3
27	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	500	
28	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	500	
29	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	500	
30	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	500	
31	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	550	
32	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	550	
33	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	
34	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	550	
35	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	
36	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	600	334
37	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	600	
38	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	600	
39	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	600	
40	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	600	

In these tests both Cl^- and K^+ were present. The amount of added chlorine as KCl was very small. Likewise to previous case where Salt 5 was tested, also Salt 8 did not show detrimental effects up to 550°C. However, a small oxide layer growth was still noticed at 450°C for both 10CrMo and T91. At 600°C only 10CrMo was attacked, and both Fe and Cr were detected in the oxide layer, in addition to the grain boundary corrosion that was observed. The grain boundary corrosion caused separation of big iron grains (see Figure 6) from the bulk material which were then lifted up by the growing oxide layer and found then mixed with the oxide scale/salt mixture. The oxide layer measured on 10CrMo was over 330 μm thick. Chlorine was not found in the sample most probably due to a very small amount of KCl added to the salt.

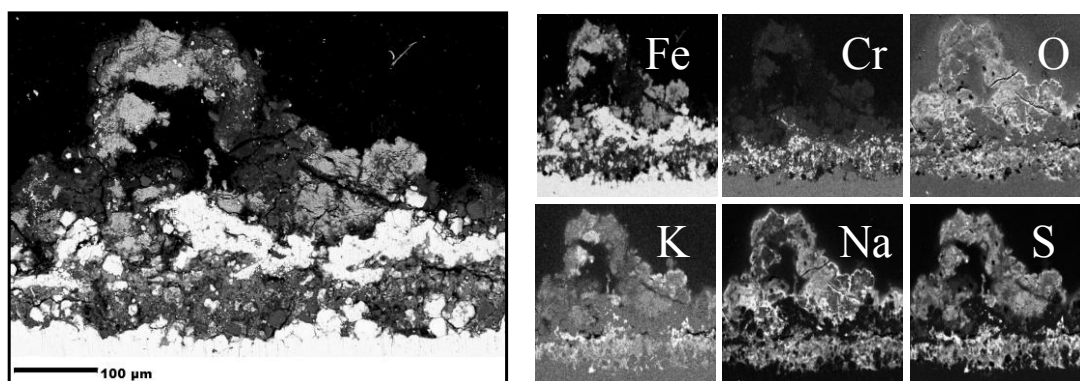


Figure 6 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 8 at 600°C, 168h

The tests at 600°C temperature were above the first melting point (526°C) and the formation of a melt can be observed in the presented images (Fig 6).

3.3. Tests with Salt 9 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$)

Salt 9 characteristic:

$T_0 = 621^\circ\text{C}$

1.3 wt% of Cl^-

No K^+

In Table 4 a full test matrix with Salt 9 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. *Corrosion products thickness (μm)* for each steel (if countable) is also gathered in the table.

When comparing to the two previously described salts, Salt 9 contained the highest amount of chlorine which in this case was equal to 1.3 wt%. No potassium was present. Up to 500°C all materials behaved well and no detrimental effect of the environment was noticed. At 550°C only 10CrMo was covered with a Fe and Cr oxide layer. The inner part of the oxide scale was dense-looking and Cr rich with traces of S while the outer part of the oxide was partially porous and poorly adherent (see Figure 7). At 600°C 10CrMo showed no reaction with salt similarly to the other tested materials. Quite interesting behavior was observed with the Ni based and high Cr content HR11N material (see red box in Table 4). There were two samples of HR11N material in the oven during this test.

Table 4 Corrosion test matrix for Salt 9

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
41	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	450	1
42	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	450	
43	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	450	
44	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	450	
45	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	450	
46	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	500	2
47	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	500	
48	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	500	
49	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	500	
50	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	500	
51	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	550	13
52	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	550	
53	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	550	
54	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	550	
55	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	550	
56	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	600	62 0
57	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	600	
58	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	600	
59	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	600	
60	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	600	

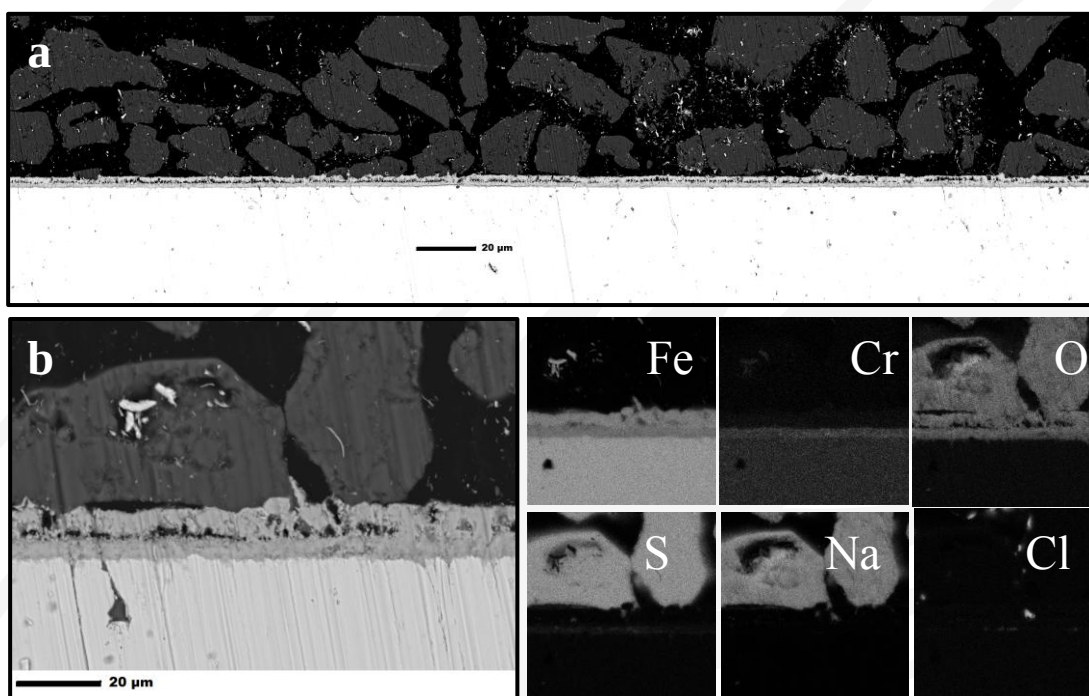


Figure 7 a) Part of 10CrMo panorama picture after 168h tests at 550°C test with Salt 9, b) SEM image and x-ray maps

One of the samples showed no reaction (see Figure 8a) with the salt while the other sample was destroyed quite severely (see Figure 8b). The measured internal attack together with oxide layer was over 60 μm thick.

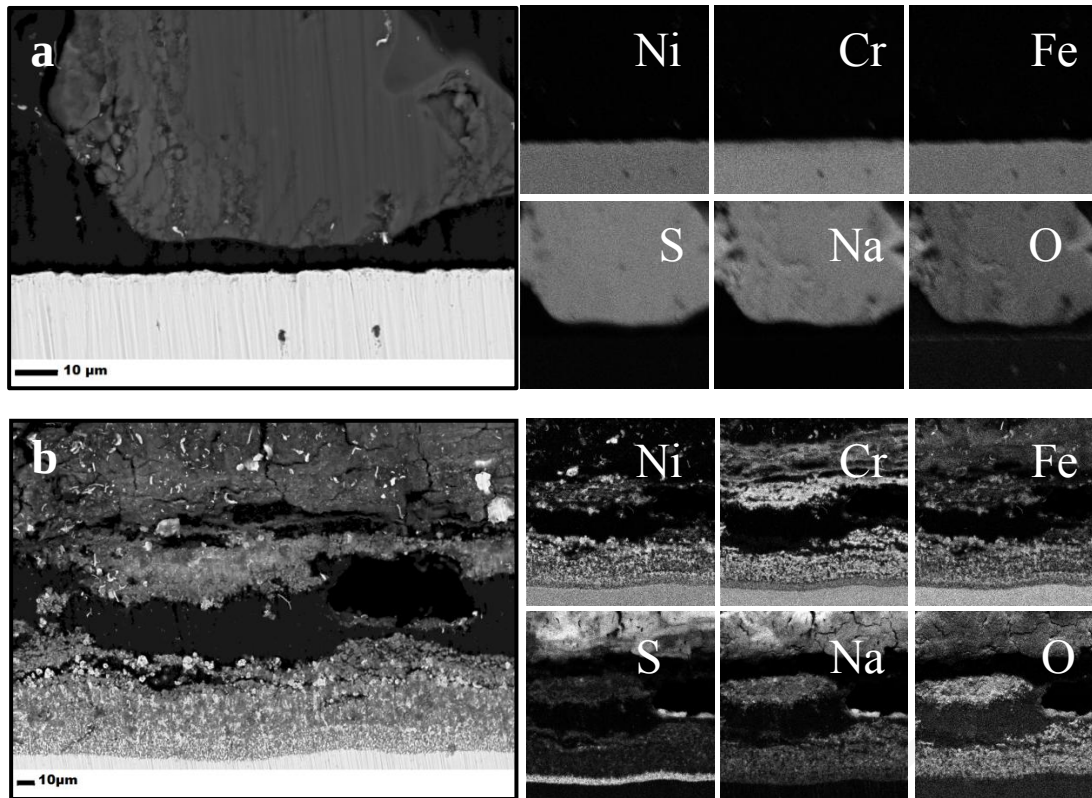


Figure 8 SEM image and x-ray maps of HR11N duplicates exposed to Salt 9 at 600°C, 168h, a) no reaction occurred, b) severe corrosion attack

Mainly depletion of the alloying elements from the steel surface was observed. The depleted layer was almost entirely oxidised, however, the very bottom of depleted layer was S-rich and without oxygen (see Figure 8, x-ray maps).

It is not clear why the two HR11N samples showed completely different response in the same conditions. A double check was done to confirm that the materials had the same compositions.

3.4. Tests with Salt 10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$)

Salt 10 characteristic:

$T_0 = 522^\circ\text{C}$

1.3 wt% of Cl^-

10.5 wt% of K^+

In Table 5 a full test matrix with Salt 10 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. *Corrosion products thickness* (μm) for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 5 Corrosion test matrix for Salt 10

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
61	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	450	
62	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	450	
63	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	450	
64	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	450	
65	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	450	
66	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	500	
67	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	500	
68	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	500	
69	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	500	
70	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	500	
71	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	550	2
72	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	550	2
73	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	2
74	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	550	2
75	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	2
76	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	600	306
77	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	600	54
78	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	600	53
79	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	600	76
80	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	600	24

The last of tested salts in this project contained the highest amounts of potassium and chlorine which were 1.3 wt% and 10.5 wt% respectively. Up to 500°C no corrosion was observed. At 550°C all tested materials had visible inclusions, however, they were of negligible thickness and can be omitted. The situation changed at 600°C where all materials suffered significant corrosion attacks. 10CrMo suffered the most (see Figure 9). The corrosion products and type of corrosion was very similar to the test with Salt 8 at 600C. The only difference between those tests was the amount of Cl added. Salt 8 contained 0.3 wt% of Cl^- while Salt 10 contained 1.3 wt% of Cl^- . Separated metal grains were lifted up by the growing oxide layer and found then mixed with the metal oxides/salt mixture in a similar way as before. It was observed that cracks between the grains were depleted of chromium and filled with sulphur and potassium (see Figure 6). T91 steel also suffered from grain boundary corrosion but no cracks on the steel surface were observed. Particles of metallic Fe were spread in the salt while Cr in the form of oxide was well mixed in it. In the cases of high alloy steels, S28 and HR11N, the surfaces showed significant Cr depletion. Directly beneath the depleted steel surface a sulfur rich layer together with sodium was present (See Figures 11 & 12).

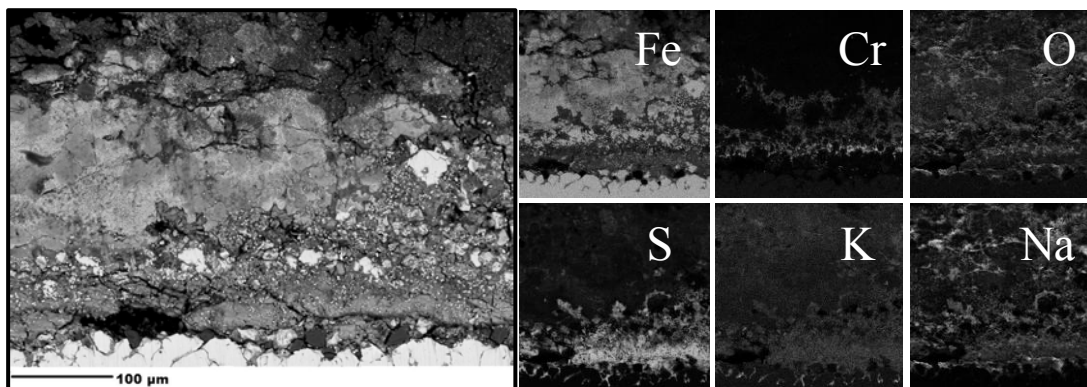


Figure 9 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

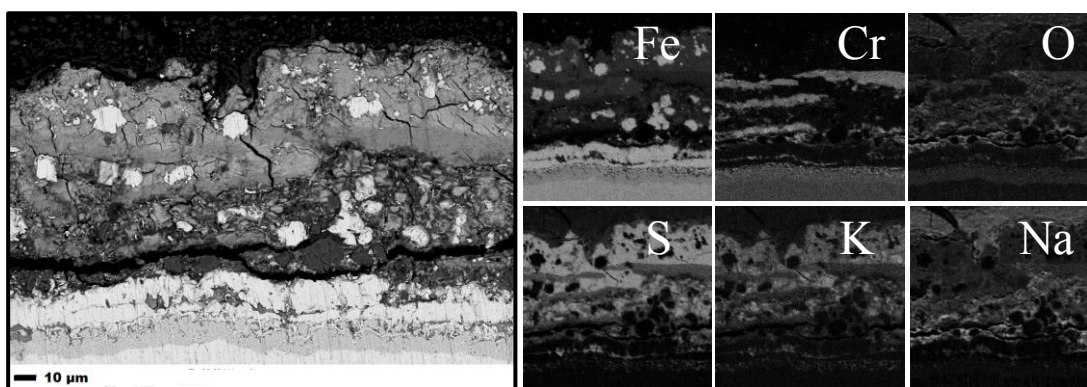


Figure 10 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

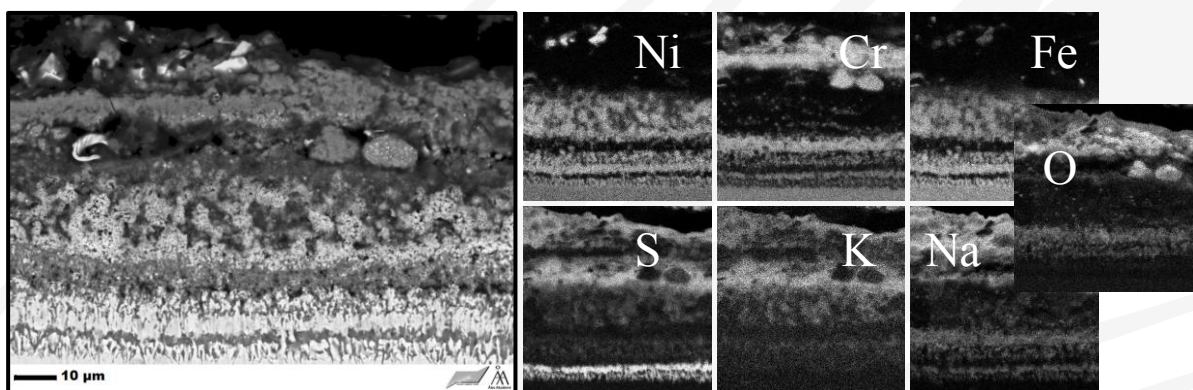


Figure 11 SEM image and x-ray maps of S28 steel exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

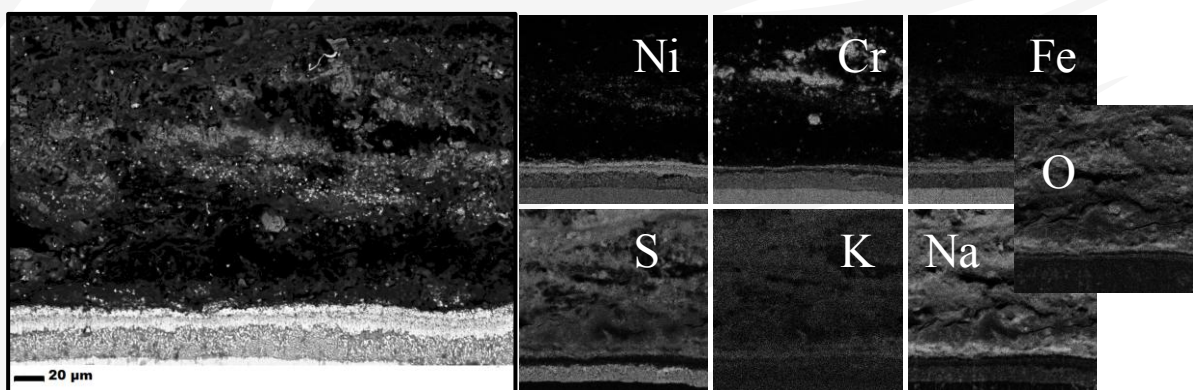


Figure 12 SEM image and x-ray maps of HR11N exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

3.5. Reducing vs. ambient atmosphere

In a previous project (SOTU2) the same salts have been used for corrosion tests in ambient atmosphere. A comparison of these results for Salts 5, 8, 9, and 10 in ambient and reducing atmosphere is presented below on separate graphs. Tests that have not been performed are marked with the green “x”. No bar means no oxide layer. Considering that the tests in ambient atmosphere have already been discussed and reported e.g. [2], visible differences between tested atmospheres are shortly described.

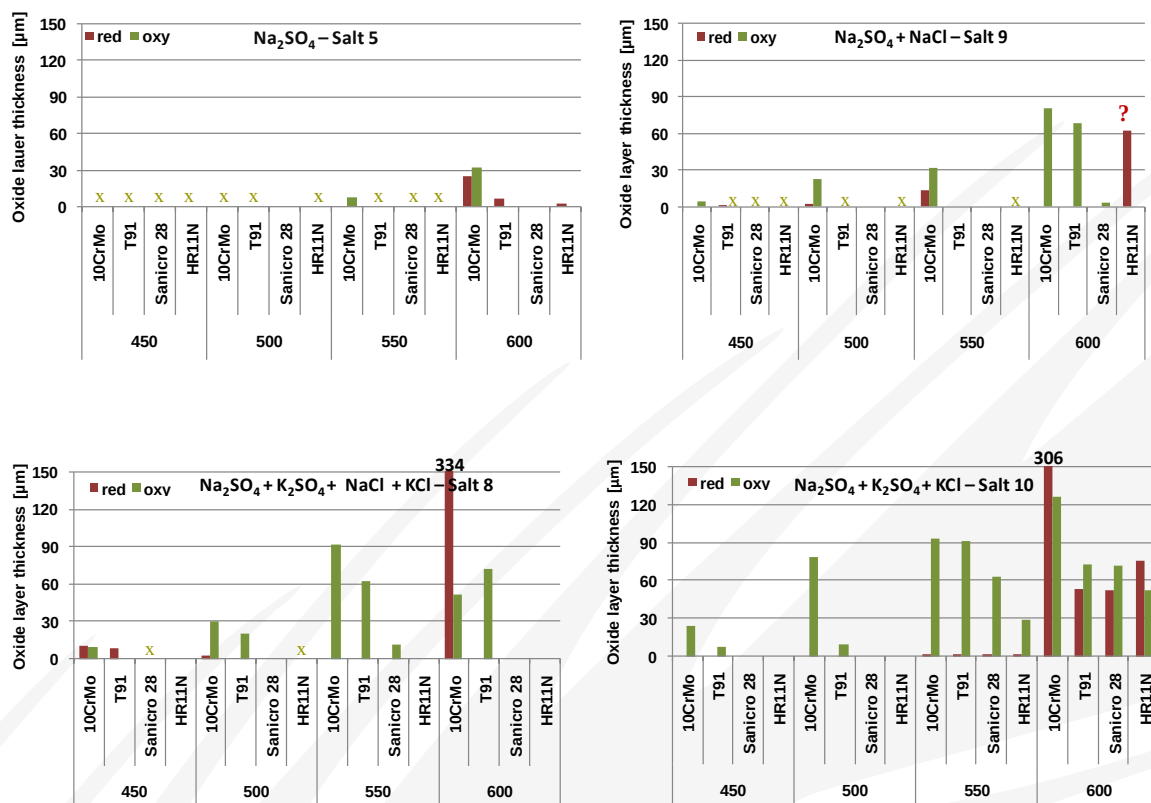


Figure x The mean oxide layer/corrosion product thickness of the tested materials in ambient (green bars - oxy) and reducing atmosphere (red bars- red). Corrosion test duration 168h.

The graphs show that reducing atmosphere generally did not cause significant problems in the tests at temperatures 550°C and lower. The corrosion rates were higher for the corresponding cases in ambient atmosphere where the corrosion rate was significant already at 500°C and even worse at 550°C. Under reducing conditions the corrosion became severe at 600°C with Salt 10 (containing both potassium and chlorine in the highest amount among tested salts mixtures) as also in ambient atmosphere. However, direct comparison of the harmfulness between ambient and reducing atmosphere in the tests with Salt 10 at 600°C is not possible since different material reacted differently. Anyhow, both atmospheres together with Salt 10

and high temperature had a highly destructive effect on the performance of the tested materials. Although, HR11N at 600°C with Salt 9 shows to be heavily corroded it was not discussed in detail here since the duplicate sample of this material showed no corrosion and thus the results concerning HR11N are ambiguous.

4. Conclusions

1. For the salts where no potassium was added and just 0.3 wt% of Cl^- (Salt 5&9) only low corrosion rates were observed. The exception was 10CrMo with Salt 5 at 600°C where the corrosion rate was slightly increased as with the HR11N nickel based austenitic stainless steel with Salt 9 at 600°C. However, this result was unclear as the duplicate sample of this material did not react.
2. The results showed that salts containing both potassium and chlorine in the salt mixture (when comparing four tested salts) induced corrosion:
 - a. at reducing conditions for all steels $\geq 550^\circ\text{C}$
 - b. at ambient conditions for low grade steels especially $\geq 500^\circ\text{C}$,
for all steels $\geq 550^\circ\text{C}$
(T_0 of the K containing salts slightly above 500°C)
3. In reducing conditions and high temperature (600°C):
 - a. Low grade steels were destroyed mainly by grain boundary corrosion
 - b. Austenitic steels underwent heavy depletion of Cr from the surface
4. *Sulfur* was often found on the corrosion front beneath the depleted surface of the bulk material suggesting formation of metal sulfides. This was typically but not exclusively observed in the cases of high alloy steels, S28 and HR11N.
5. Reducing conditions induced mainly internal attack of the steel
6. In ambient conditions growth of the oxide layer was promoted
7. Ambient atmosphere appeared to be more harmful than reducing

References

- [1] Otsuka, N. *Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems—a thermodynamic calculation of deposit chemistry*. Corrosion Science 44 (2), 265-283
- [2] Skrifvars, B.-J., Backman, R., Hupa, M., Salmenoja, K., Vakkilainen, E. *Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature*. Corrosion Science 50, 1274-1282 (2008)
- [3] Westén-Karlsson, M. *Assessment of a Laboratory Method for Studying High Temperature Corrosion Caused by Alkali Salts*. Lic. Thesis, Åbo Akademi University, Åbo, Finland 2008, ISBN 978-952-12-2116-3
- [4] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Hupa, M. *High temperature corrosion of steam tube materials exposed to zinc salts*. Energy&Fuels 23 (7), 3469-3474 (2009)

APPENDIX VI

VTT:

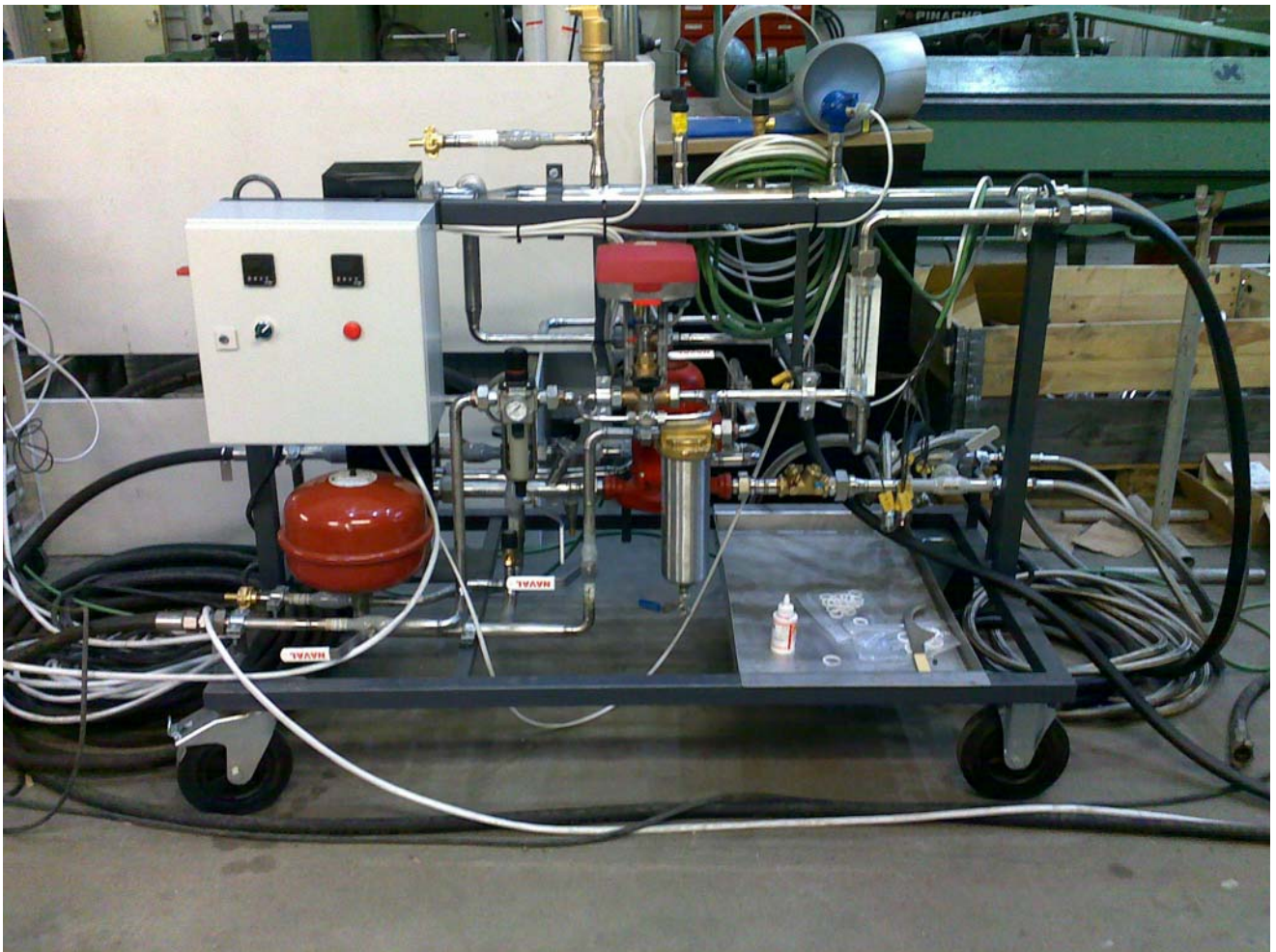
**Mill tests of superheater materials –
Status report (in finnish) 9.2.2010**

Markku Orjala

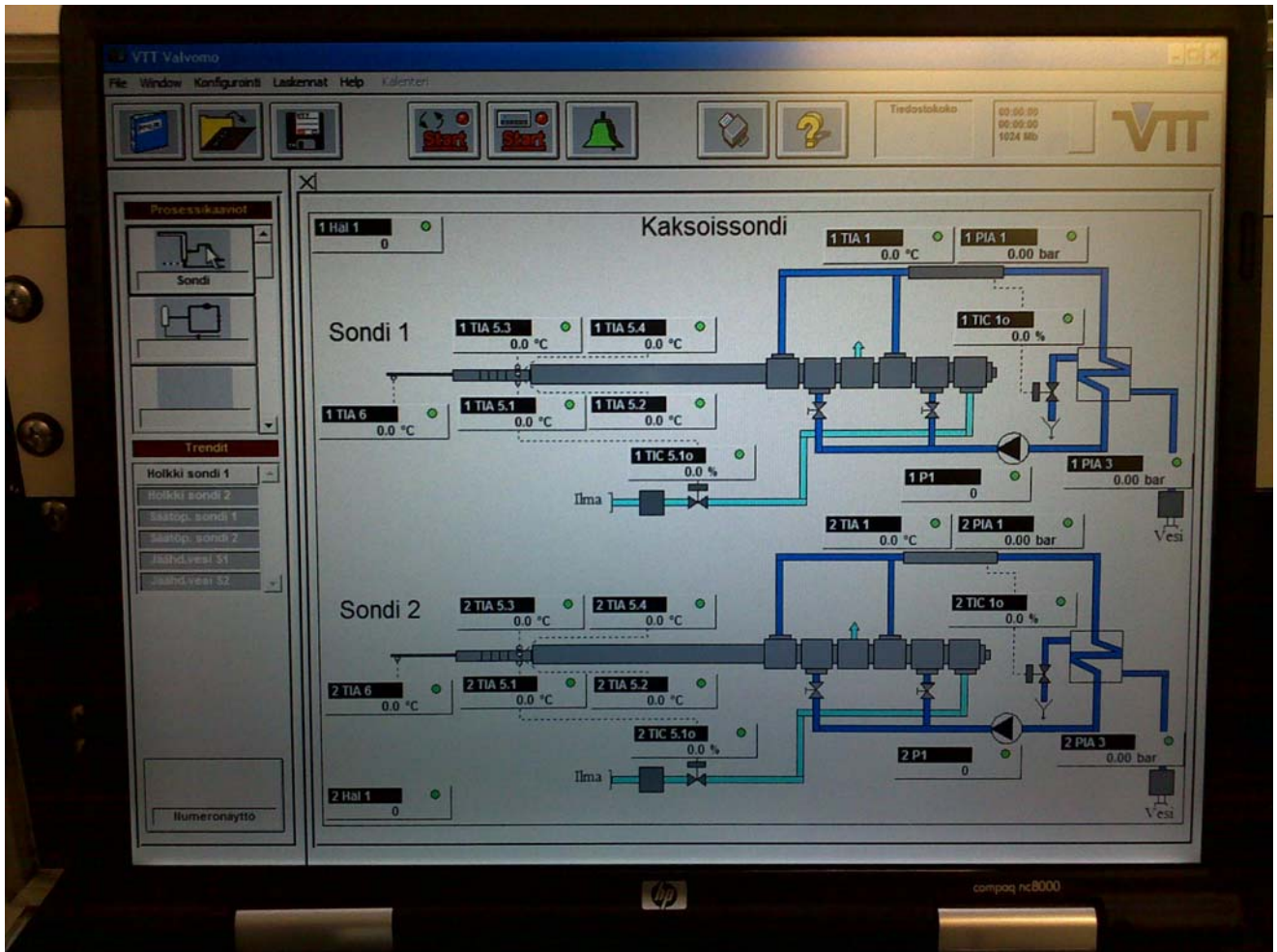
Korroosiotestit Botnia Oy:n soodakattilalla Joutsenossa.

- o Sondit ja jäähdytyslaitteistot ovat valmiit.
- o Tiiveys/kylmätestit on tehty
- o Näytepalat ovat valmiit.

Sondien kiinnityslaipat ja erilliset luukut läpivientejä varten on tilattu Oy Botnia Mill Serviceltä.



Kuva 1. Tehtaalla käytetään sondin jäähdytyslaitteistoa, jossa on suljettu vesikierto. Veden määrä on 12 l putkistoissa ja 8 l paisunta-astiassa.



Kuva 2. Sääto- ja mittauksen ohjausnäyttö PC:llä.

Virtauskaavio on erillisenä PDF-tiedostona.

Koeajo:

Materiaalitestaus kestää 1000 tuntia.

Ennen varsinaisen 1000 tunnin altistuksen aloittamista tehdään 1 vuorokauden mittainen harjoitusajo, jolloin varmistetaan laitteiston toimivuus ja viritetään säätöjä sekä seurataan kattilan käyttäytymistä.

Aikataulu:

Sondien asennus päästään aloittamaan kun em. luukut ja kiinnityslaipat saadaan valmiiksi. Toimitusajaksi on luvattu viikko 7.

APPENDIX VII

VTT:

**Mill tests of superheater materials –
Probe PI-diagram 9.2.2010**

APPENDIX VIII

**Oulu University:
Ceramic structural materials –
Status report (in finnish) 14.3.2010**



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle – projekti:

Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa

Väliraportti

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto

Prosessimetallurgian laboratorio

Maaliskuu, 2010

Tilaustyö, vain tekijän ja tilaajan tietoon, ei julkaistu.

JAKELU:

Suomen Soodakattilayhdistys ry, projektin johtoryhmä ja kestoisuustyöryhmä.

Reijo Hukkanen Stora Enso, Riku Mattila Oulun yliopisto

Sisällys

1. Kokeen tavoitteet.....	3
2. Koekappaleiden valmistelu.....	3
3. Kokeen suorittaminen.....	6
4. Tulokset.....	8
5. Tulosten tarkastelu.....	13

LIITE 1. KOEMATERIAALIT

1. Kokeen tavoitteet

Tavoitteena oli löytää paremmin soodakattilaolosuhteita kestävä tulenkestävä massa kuin nykyinen.

Koemenetelmäksi valittiin vertaileva tutkimus suoraan prosessissa.

Edellisessä lyhyessä kokeessa MgO-Al₂O₃ spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetty materiaali.

Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO₂-pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

2. Koekappaleiden valmistelu

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

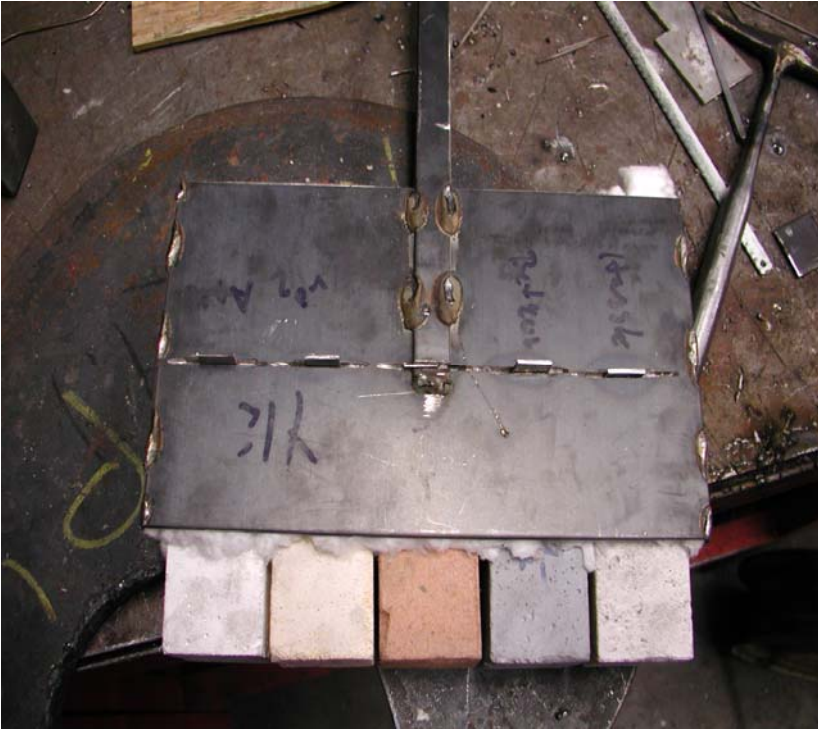
Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon ”tikkariksi”. Teräs kehikko on Kuvassa 1. Valmis kehikko kappaleineen on kuvassa 2. Kuvassa 3 näkyy kehikkoihin tehdyt tunnusmerkinnät.

Kuvassa 4 on kummatkin valmiit kehikot.



Kuva 1. Kehikko tulenkestävästä 3mm vahvasta teräksestä kokonaispituus 110cm. Laatikon ulkomitat 290x70x170mm. Kiinnitys railot viidelle koepaloille.



Kuva 2. Valmis kehikko. Koekappaleiden ulkonema on 50 mm.



Kuva 3. Kehikon merkattu pääty jossa kolme lovea oikealla.



Kuva 4. Molemmat valmiit kehikot.

3. Kokeen suorittaminen

Koemateriaalit kehikkoineen sijoitettiin 16.2.2010 klo 12 tulipesään lipeäruiskutusaukoista vastakkaisilta puolilta kattilaa. Merkkarit olivat alaspäin ja upotussyvyys oli noin 2-3 cm kehikon takareunan ja ruiskutusaukon kehiksen takareunaan verrattuna.

1 viikon koejakson jälkeen 23.2.2010 noin klo 12 tarkistettiin tilanne. Massoista koostuvassa kehikossa katkesi ZrO_2 massa kehikkoa irroittaessa. Kuvassa 5 näkyy tuore leikkauspinta. Toisessa kehikossa omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa katkesi, mutta pala saatiin talteen. Tiivis sulavalettu aloksi näytti todella hyvältä. Kuva 6. Päätettiin jatkaa koetta vielä viikolla.



Kuva 5. ZrO_2 massa ei ole makaanisesti kovin luja ja murtui kehikkoa irrotettaessa ekaa kertaa. Kaksi alinta massaa hassle ja betker näyttävät hyviltä.



Kuva 6. Omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa ei ollut mekaanisesti tarpeeksi lujaa vaan katkesi kehikkoa irrotettaessa. Molemmat tiilet näyttävät hyviltä verattuna alinna vertailumateriaalina olevaan hasslen massaan.

1 viikon 3 päivän koejakson jälkeen 26.2.2010 noin klo 14 tarkistettiin tilanne. Tiivis sulavalettu aloksi oli lohjennut, ilmeisesti tunkeutuneiden alkalien ja lämpövaihteluiden vuoksi, kuva 7. Todettiin että erot alkavat olla riittävän selviä ja päätettiin että koetta jatkataan enään vain viikonlopun yli. Upotussyvyudeksi laitettiin 5 cm.

2 viikon jälkeen koe lopetettiin 2.3.2010 käyttömiehet ottivat kehiot jäähtymään noin klo 15. Jäähtyneet koemateriaalit noudettiin purettaviksi ja kuvattaviksi yliopistolle 3.3.2010.



Kuva 7. Alinna olevan hasslen korroosio näyttää pysähtyneen ja sulavalettu aloksi on alkanut lohkeilemaan. Keskellä oleva magnesia-rauta tiili näyttää hyvältä.

4. Tulokset

Kuvassa 8 näkyy massa kehikon tilanne. Kuvassa 9 näkyy tiili kehikon tilanne. Molemmissa oli vertailumateriaalina hasslen massaa, jonka kuluminen on 1 mm tarkkuudella sama kummakin puolella kattilaa. Olosuhteet olivat siis melko samanlaiset kehikoiden välillä.

Parhaiten pärjäsi hasslen massa ja MgO-rauta tiili.

Taulukko 1. Koemateriaalien kuluminen kokeessa.

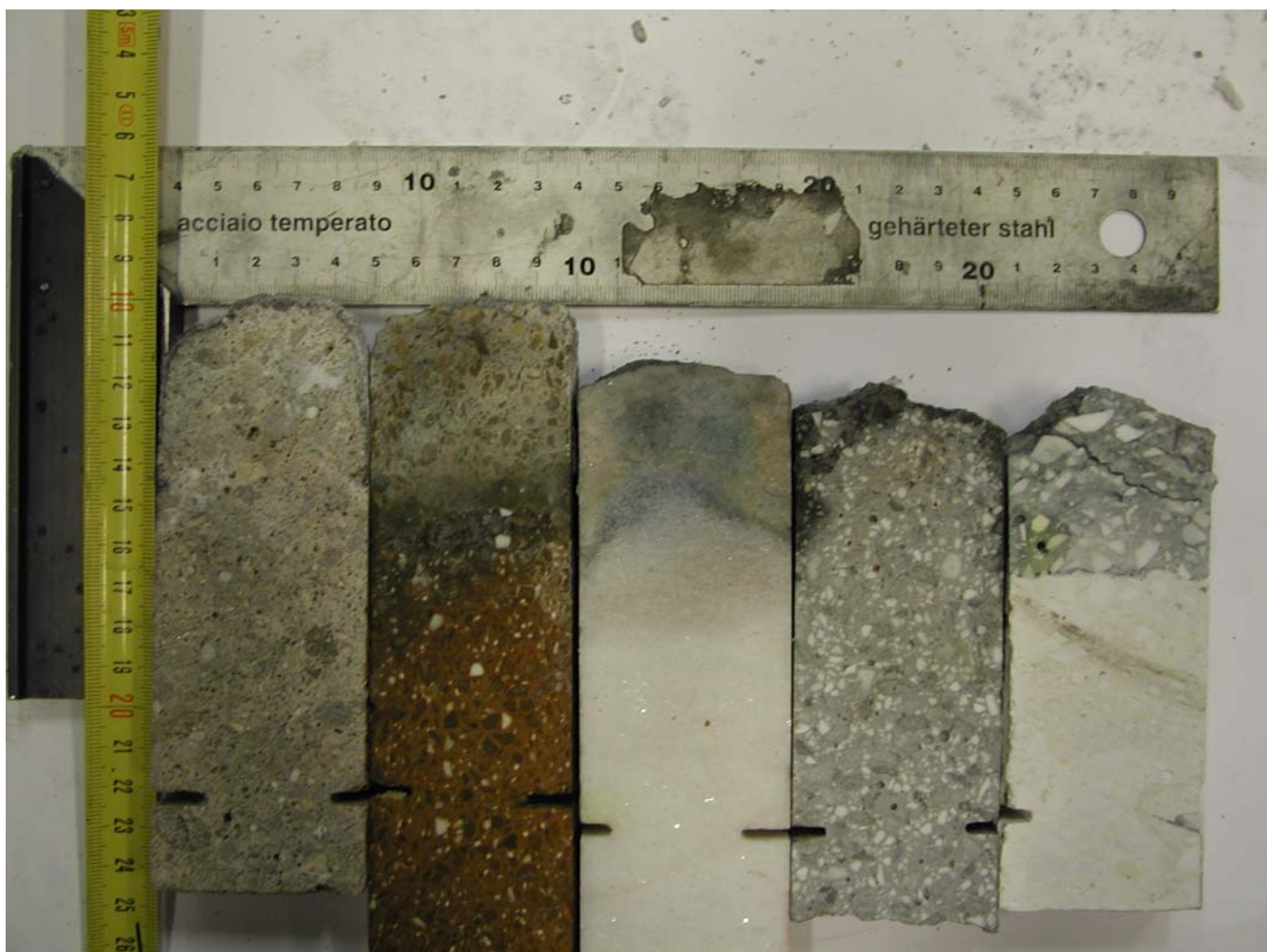
Koemateriaali	Kuluma
Hassle D39A	8 mm
Betker	18 mm
Forsteriitti	45 mm
ZrO ₂	60 mm (lohkesi alussa)
Ankoflo	20 mm
Hassle D39A	9 mm
Sulavalettu aloksi	15 mm
MgO-rauta tiili	9 mm
CeO ₂ lisätty	42 mm
Spinelliä sisältävä	50 mm (lohkesi alussa)



Kuva 8. Massoista parhaiten on pärjännyt alinna oleva hassle kuluma noin 10 mm. Seuraavana betker on jo huomattavasti enemmän kulunut. Siitä seuraava forsteriitti , ZrO_2 ja Ankoflo.



Kuva 9. Oikella oleva hasslen massa on pärjännyt MgO-rauta tiilen (keskellä) kanssa parhaiten. Niiden välissä oleva sulavalettu aloksi on heti kolmantena. Omavalmisteiset kellertävä CeO₂ lisätty ja spinelliä sisältävä massa pärjäisivät huonosti.



Kuva 10. Parhaiden leikkauspinnat. Vasemmalta oikealle Hassle, MgO-rauta tiili, Sulavalettu aloksi. Betker ja Ankoflo. Huomataan silminhavaittavat diffusio / imeytymä kerrokset muissa paitsi Hasle ja Betker massoissa.

Kuvasta 10 havaitaan että Imeytyminen saattaa aiheuttaa nopeaa lohkeamalla kulumista kun taas hassle kuluu hitaasti kemiallisen kulumisen seurauksena ja on selvästi pyöristynyt.

5. Tulosten tarkastelu

Vertailu soodakattilassa paljasti että mekaanisesti heikot materiaalit eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan.

Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuntoitumalla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähdytysrytmisessä imeytymisalueen irtilohkeamisia.

Ankoflon spinelliä muodostava massa on tarkoitettu teräksen teko ympäristöön joten se olisi pitänyt polttaa 1500 °C lämpötilassa ennen koetta.

Omatekoisten massojen kovuutta on merkittävästi paranettava.

Samanlaiseen jatkokokeeseen voisi laittaa haslen ja MgO-rauta tiilen lisäksi korkeammalla poltettu ankoflon spinelliä muodostava massa sekä omatekoiset CeO₂ ja valmis spinelli massat, jotka ovat kovuudeltaan edellämainittujen massojen luokkaa.

Täysin mullittaisoitua massaa voisi myös kokeilla, sideaineen voisi tehdä esimerkiksi kolloidisesta silikasta ja aloksista.

Oulussa 14.3.2010 _____

Lab.Ins. DI Riku Mattila

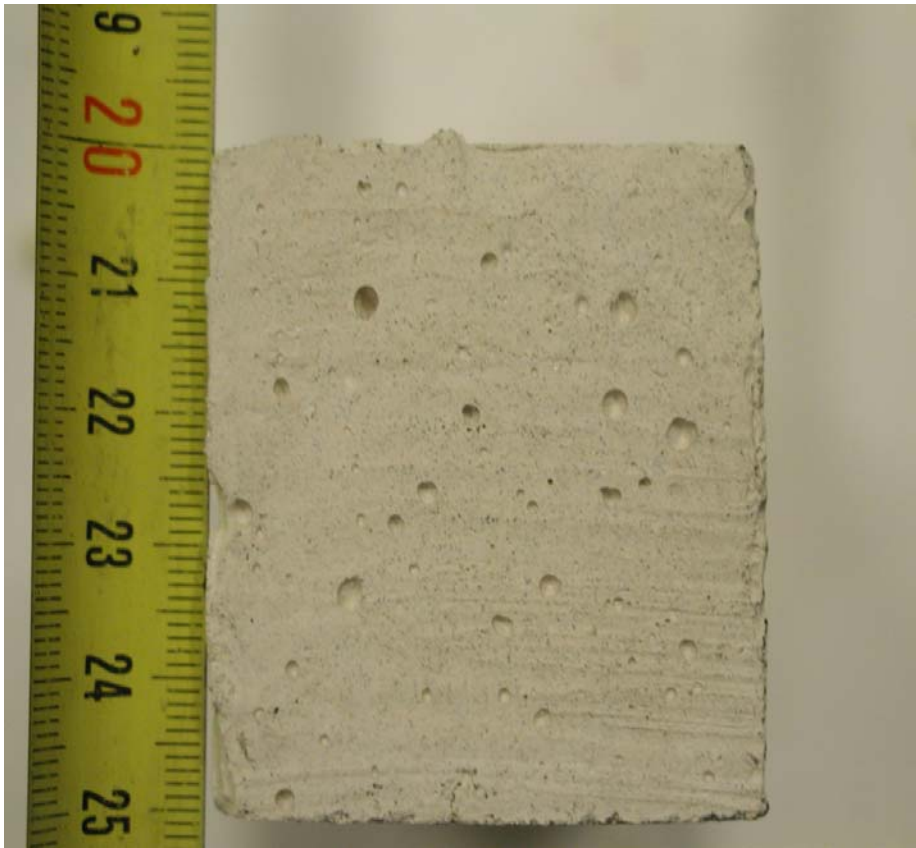
LIITE 1. KOEMATERIAALIT



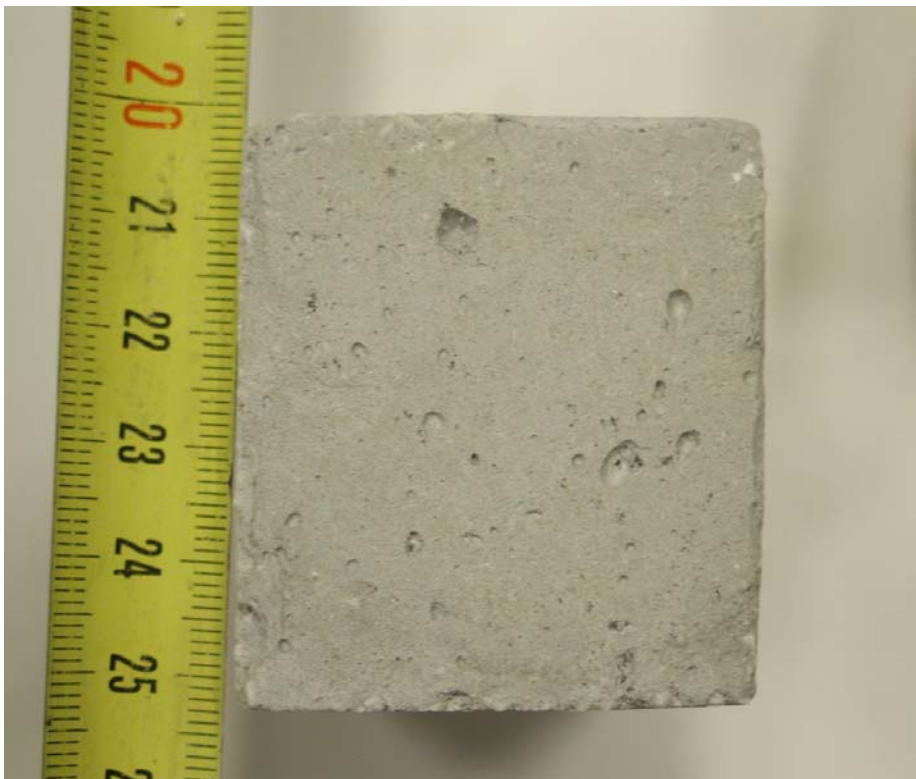
Oma massa. Syntetisoitu forsteriitti. Tehty kiinalaisesta magnesiasta ja nilsiän kvartsista. Sidokseen käytettiin kolloidista silikaa sekä puhdasta erittäin hienorakeista magnesiumoksidia. Synteesi tehty 1500°C 2h. Mittoja 50x50x150mm. Poltossa hieman käyrästynyt ja halkeillut.



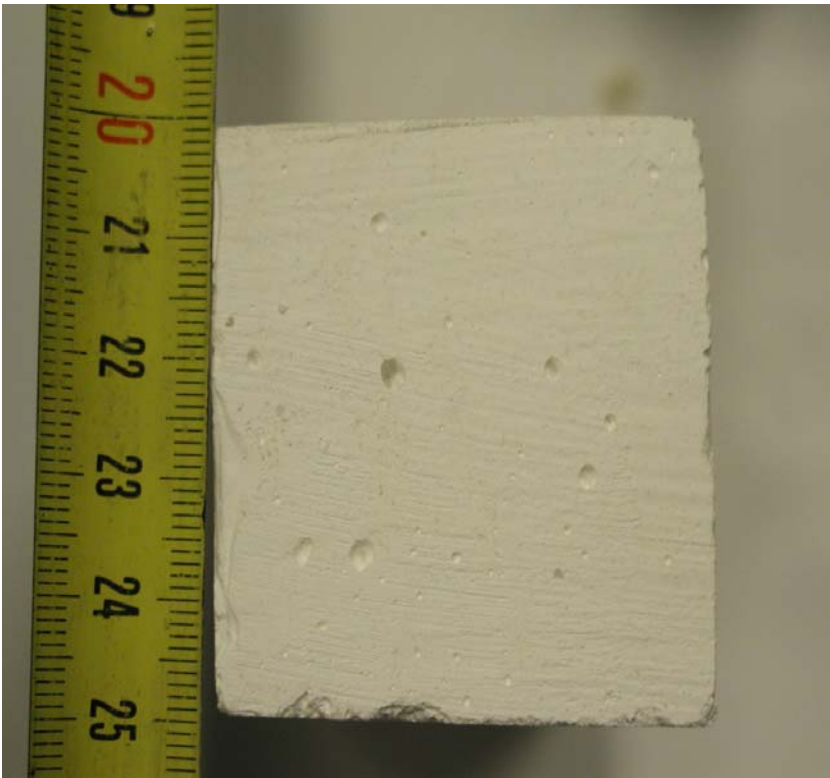
Oma massa. Valmis-spinelliä magnesiarikasta + CeO_2 + kalsiumaluminaattisementtiä 2%.
50x50x148mm



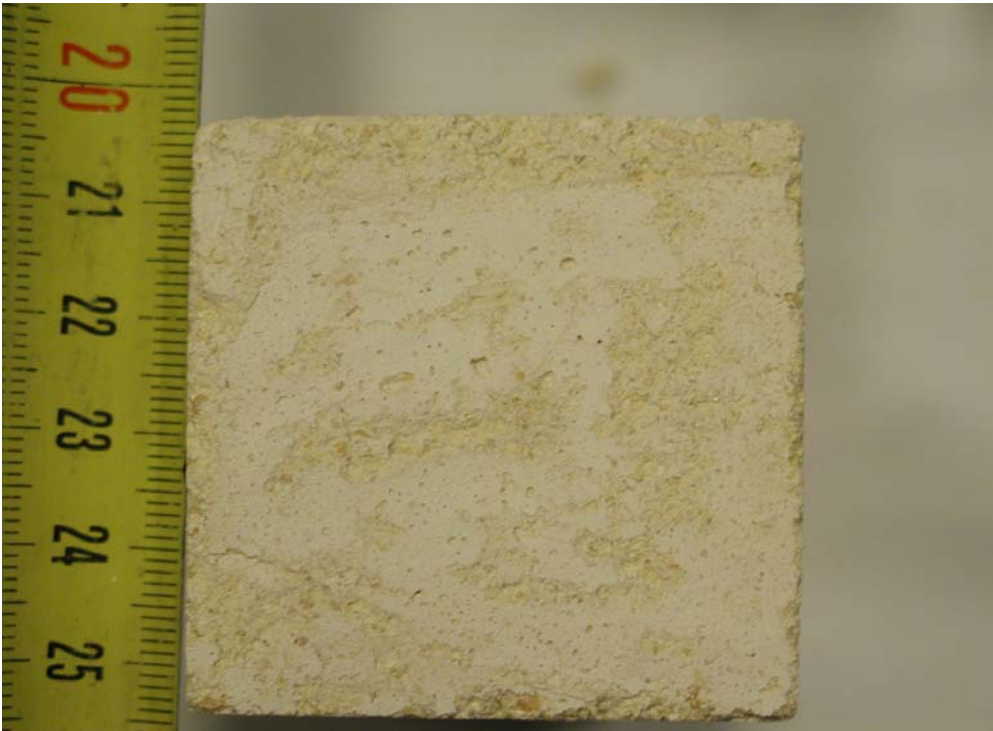
Hassle D39A vertailumateriaali



Betker



Ankoflo Al₂O₃*MgO spinelliä muodostavaa massaa.





ZrO₂ massa.
Sulavalettu aloksi.

MgO-rauta tiili.





Oma massa. Ankoflon isot rakeet on korvattu valmis spinelillä.



Huonoiten menestyneet kokoeen jälkeen leikkauspinta. Vasemmalta ZrO_2 , Forsteriitti, Spinelliä sisältävä ja CeO_2 . Ei paljon raportoivaa.

APPENDIX IX

**Boildec Oy
Field testing of furnace materials –
test report (in finnish) 21.1.2010**

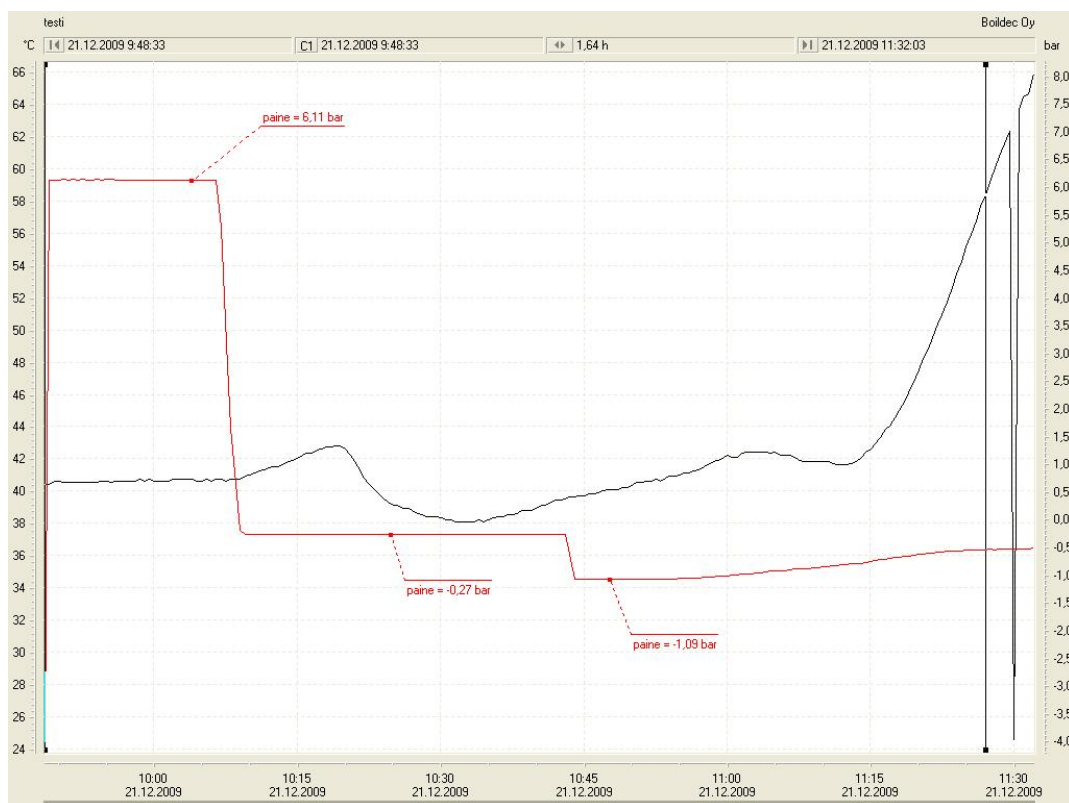
Tilaaaja Soodakattilayhdistys

22.1.2010

SONDIN TESTAUS 12/2009 - 1/2010

Sondin rakenne uusittiin edellisen epäonnistuneen testin jälkeen. Erillinen putki, johon lämpövastukset oli sijoitettu, poistettiin rakenteesta. Sondin kärjestä lähtevä putki muutettiin lähtemään yläviistoon ja vastus asennettiin kyseiseen kohtaan. Testin tarkoituksena oli selvittää, saadaanko sondin paine ja lämpötila pidettyä halutulla alueella.

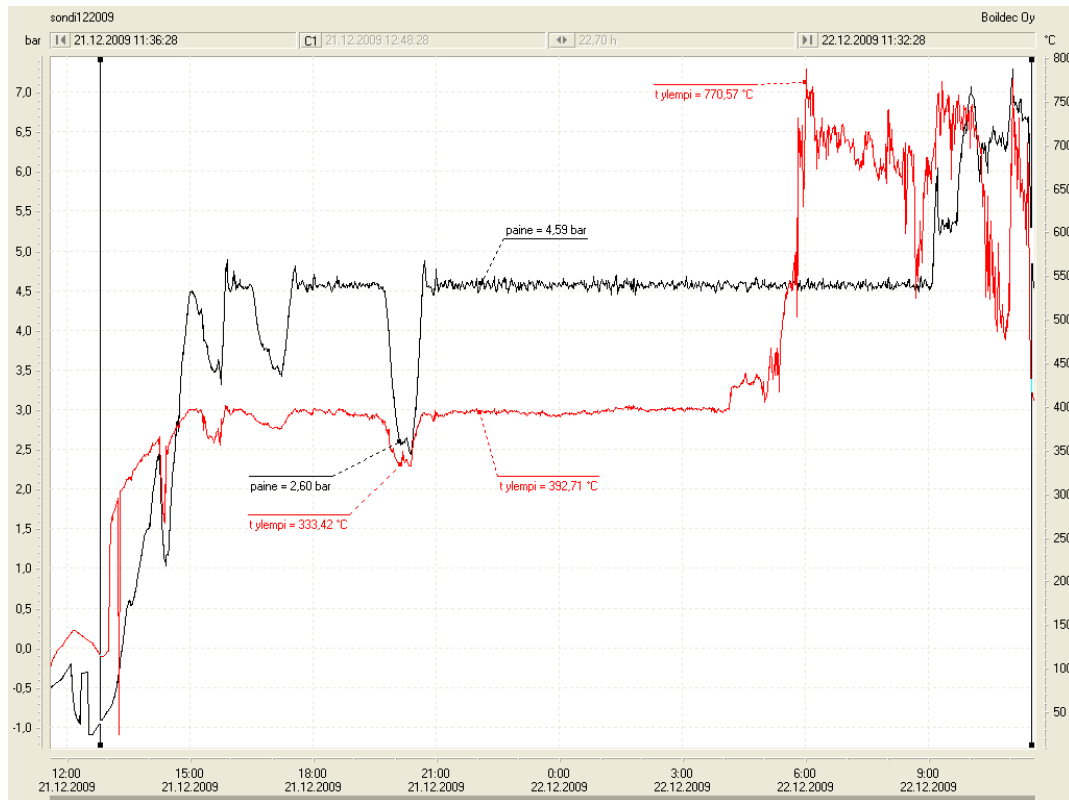
Ensin testattiin sondin tiiveys paineistamalla se paineilmalla. Paineen ei havaittu laskevan, joten vuotokohtia ei ollut. Seuraavaksi sondi täytettiin lämmönsiirtoöljyllä, jota laitettiin n. 3,8 litraa. Tämän jälkeen suoritettiin ilmanpoisto paineilmalla toimivalla tyhjiöpumpulla ja kytkettiin sondin vastukset päälle. Tapahtumat on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Paine- ja lämpötila-kuvaus, nollapaine (-0,27 bar) ja ilmanpoisto

Sondin paine nousi asetus arvoonsa n. 3,9 baria ylipainetta. Paineita säädettiin puhaltimella ja paine pysyi hyvin asetusarvossaan. Sonni sai muuta-

man kerran märkää lipeää päälle, jolloin paine ja lämpötila tippuivat. Lämpötila tippui odotetusti enemmän kuin paine öljyn höyrystyslämmön mukaan vaikuttaisi tasaisella lämpövuolla. Höyrystyslämpö muuttui 30:tä astetta ja mitattu lämpötilan muutos oli 60:tä astetta. Lämpötilamittaus hajosi noin neljän aikaan yöllä 22.11. Alun trendi on esitetty kuvassa 2.

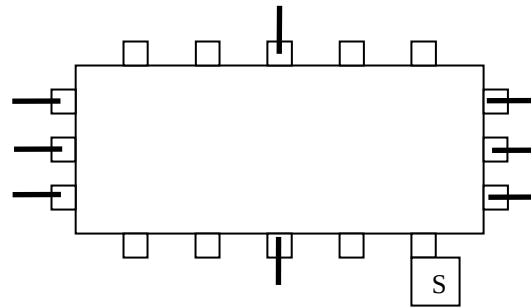


Kuva 2. Sondin trendi alkuajalta

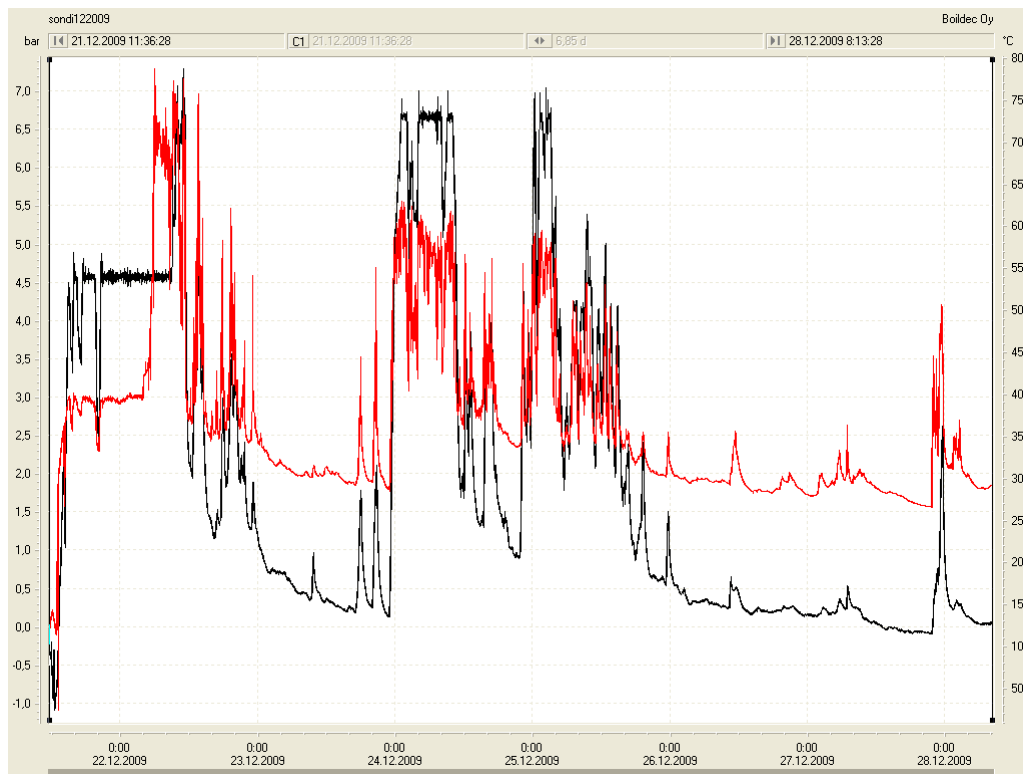
Painesäädön asetusarvoa nostettiin arvoon 6,8 bar (yp.), jolla lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila on 375°C. Aikaisempien kokeiden tulosten perusteella koemateriaalien pintalämpötila on tällöin noin 60 °C korkeampi eli n. 435°C.

Sondi ei kuitenkaan saanut riittävästi lämpöä pysyäkseen asetusarvossaan. Sondin päälle tuli kattilassa liikaa lipeää, jolloin sondi jäähdyi. Viikon aikana sondin paine oli asetusarvossaan vain pieniä pätkiä. Kyseisen ajan trendi on esitetty kuvassa 4.

Sondin altistumista lipeäsateelle pyrittiin minimoimaan muuttamalla lipeäruiskujen sijoitusta. Ruiskujen sijoitus kokeiden alussa on esitetty kuvassa 3.

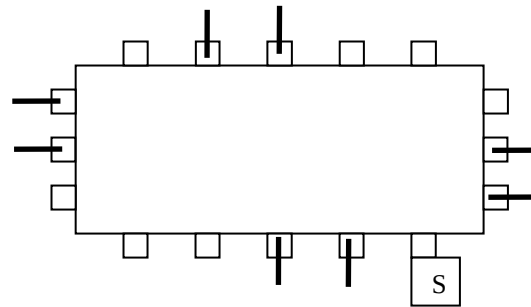


Kuva 3. Ruiskujen sijoitus alussa (aukko: neliö, ruisku: viiva ja sondi: S)

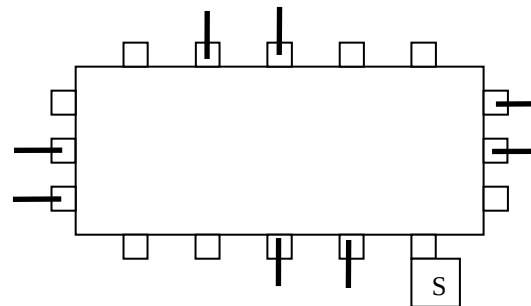


Kuva 4. Sondin arvot 22. - 28.11

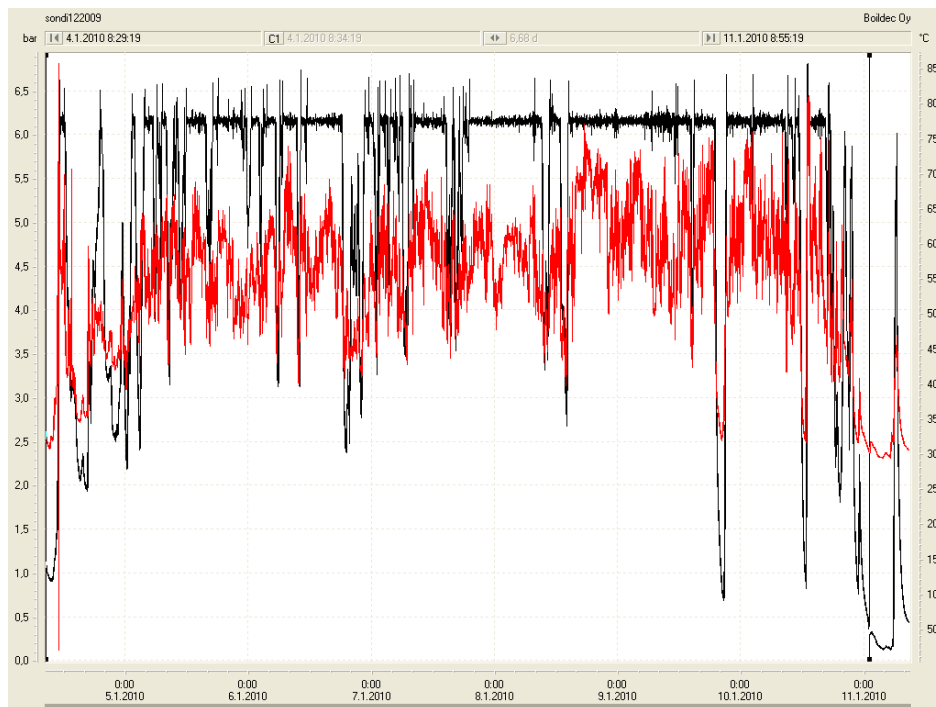
Lipeäruiskujen paikkaa muutettiin ensin 4.1. ja seuraavaksi 8.1. Ruiskujen paikat muutosten jälkeen on esitetty kuvissa 5 ja 6. Ruiskujen sijoituksen muuttaminen vähensi sondin päälle tulevan lipeän määrää ja paine pysyi enimmäkseen asetusarvossaan. Testatuista vaihtoehdoista jälkimmäinen, kuvassa 6 esitetty sijoittelu, oli tulosten mukaan parempi. Sondin paine ja lämpötila koeajojen aikana on esitetty kuvassa 7.



Kuva 5. Ruiskujen sijoitus ilta 4.1 eteenpäin (aukko: neliö, ruisku: viiva ja sondi: S)



Kuva 6. Ruiskujen sijoitus 8.1 eteenpäin (aukko: neliö, ruisku: viiva ja sondi: S)



Kuva 7. Sondin arvot 4. - 11.1.

Koeajo päätettiin lopettaa 10.1., kun kattilan kuormaa pienennettiin haihduttamon ongelmien vuoksi, koska ajomalli, jota käyttäen sondi välttyy suurimman osan ajasta lipeäsateelta, oli löytynyt. Sondin paine oli yli 5,7 bar 71,15 % ensimmäisellä ruiskujen sijoituksella (4.- 8.1.) ja 86,36 % toisella ruiskujen sijoituksella (8. - 10.1.), joten molemmat sijoitustavat toimivat kohtalaisesti, mutta jälkimmäinen jonkin verran paremmin.

Lämpötilamittaus antoi kokeen alkua lukuun ottamatta systemaattisesti todellisia materiaalilämpötiloja korkeampia tuloksia, mikä viittaisi siihen, että lämpötila-anturi ei ole koemateriaalin sisässä paikoillaan. Ilmeisesti joko anturi on liikkunut koepalaan poratusta aukosta ulos tai koepalasta on irronnut materiaalia reiän kohdalta niin, että anturi on paljastunut. Syy ongelmiin lämpötilamittauksessa yritetään selvittää sondin purkamisen yhteydessä.

Yhteenveto

Testin aikana sondin painetta (ja siten myös lämpötilaa) voitiin säätää niin, että sondin paine pysyi parhaimmillaan yli 85 % ajasta asetusarvossa tai hyvin lähellä sitä. Ongelmaksi jäivät kuitenkin edelleen jaksot, joiden aikana sondiin sataa märkää lipeää. Sondi jäähtyy tällöin niin, että sen paine laskee hallitsemattomasti. Pahimmillaan paine voi laskea niin alas, että palamisen taas alkaessa sondin pinnalla lämpötilat voivat karata hallitsemattomasti. Tällaisista lämpötilapiikeistä on kokemusta aiemmista kokeista.

Lämpötilapiikkien estämiseksi sondin paineen säätöä tehostetaan asentamalla sondiin lisää sähkövastuksia ja eristämällä lauhdutinosa villalla lämpöhäviöiden minimoimiseksi.

Tällä hetkellä sondi on toimitettu pajalle ja uudet koepalat ovat mittauksessa VTT:llä. Sondin kokoonpano alkaa viikolla 4 ja uusi koe pyritään aloittamaan mahdollisimman pian.

Sondin purkamisen yhteydessä tarkastetaan syy lämpötilamittauksen korkeaan näyttämään testijakson ensimmäisten päivien jälkeen.

Vantaalla 22.1.2010

Timo Karjunen

APPENDIX X

**Boildec Oy
Field testing of furnace materials –
status report (in finnish) 9.3.2010**

Tilaaaja Soodakattilayhdistys

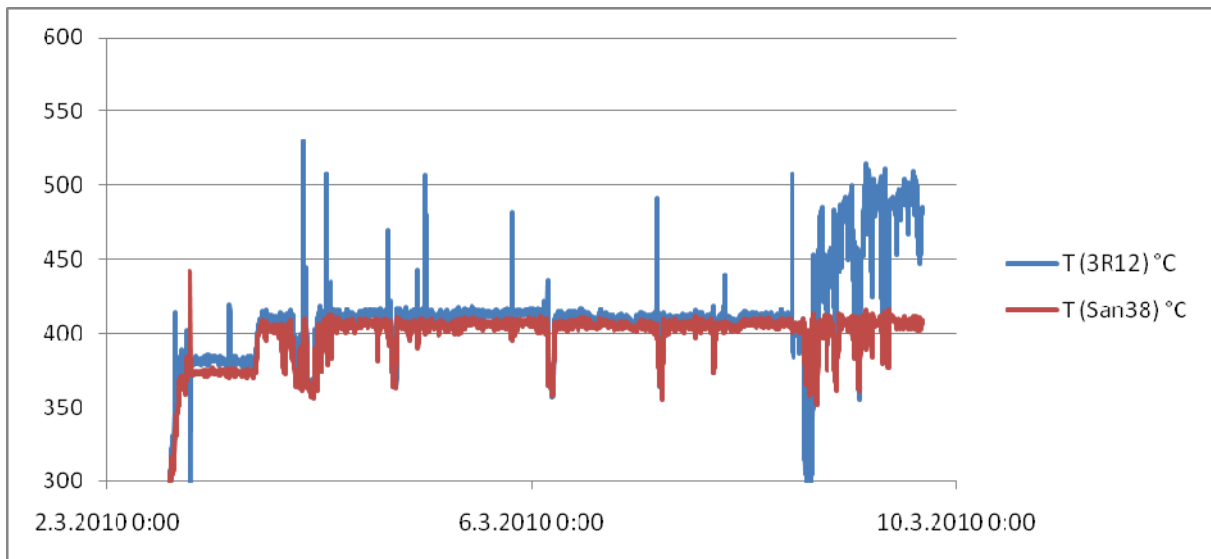
9.3.2010

TULIPESÄSONDIKOKEET

Kokeissa on tarkoitus altistaa koemateriaalit tulipesäolosuhteille 1000 h ajan niin, että koemateriaalien pintalämpötila on 440°C. Ensimmäisessä kokeessa testattavia materiaaleja ovat 3R12 (304L), 3RE28 (AISI310S), San28 ja San38. Hankkeessa tehdyt kokeet tuloksineen on esitetty ao. taulukossa.

Ajankohta	Tulos	Huomiot ja toimenpiteet
4/2009	Lämpötilat karkasivat pian asennuksen jälkeen	Laitteiston höyrystin on pienentynyt koepalojen irrotuksessa yhteydessä tehtyjen sahausten takia huomattavasti alkuperäisestä. Höyrystin rakennetaan alkuperäisten mittojen mukaan.
7 - 8/2009	Lämpötilat karkasivat 750 h jälkeen	Puhallin pysähtyi vikavirtasuojan lauettua. Syy suoja laukeamiseen ei ole tiedossa. Jäähdytys varmistetaan varustamalla laitteisto paineilmayhteellä, jossa virtausta säädetään sondin paineen mukaan ohjatulla säätöventtiilillä.
10/2009	Lämpötilat käyttäytyvät epänormaalisti, säätö toimii vain ajoittain	Kiertopiiriin lisättiin ed. kokeen jälkeen sähkövastusta varten sivukierto, joka ilmeisesti häiritsee luonnonkiertoa höyrystimessä. Sivukierto poistetaan ja vastus siirretään nousuputkeen höyrystimen jälkeen.
12/2009 1/2010	Lämpötilan säätö toimii hyvin, mutta sondin paine laski välillä liian alas Termoelementit vikaantuivat nopeasti	Sähkövastuksen teho ei riitä pitämään sondissa painetta, kun sondiin sataa märkää livettä. Sondin lauhdutinosaan lisätään sähkövastus, jota ohjataan lämpötilamittauksen mukaan. Termoelementit asennetaan suojaputken sisään

Viimeisin koe aloitettiin 2.3.2010. Lämpötilamittausten tulokset ajalta 2. – 9.3. on esitetty kuvassa 1. Lämpötilamittaukset on asennettu ylimpään (3R12) ja alimpaan (San38) koepalaan koepalojen ylä-/alareunasta keskelle porattuihin reikiin. Termoelementit on pyritty asentamaan niin, että ne mittaavat kummankin koepalan lämpötilaa palan keskeltä sekä pituus-, leveys- että syvyysuunnassa.



Kuva 1. Koepaloista mitatut lämpötilat

3R12-materiaalin termoelementti vikaantui n. 8.3. klo 17. Tätä ennen sondi oli toiminnassa yhteensä 126 tuntia (3.3. klo 10 – 8.3. klo 17), jona aikana 3R12- palan lämpötila oli alueella 395 - 420°C yhteensä 113 h eli 90 % ajasta, alle 395°C 12 h ja yli 420°C 1h 5 min. Koepalan lämpötila oli yli 450°C 25 min ja 500 - 530°C 4 min. Koepalan lämpötila pysytteli koko jakson ajan alle 530°C.

Jaksona, jolla sondin paine pysytteli lähellä asetusarvoa ja 3R12-palan lämpötila oli alueella 395 - 420°C, oli 3R12-palan keskimääräinen lämpötila 411°C.

Koemateriaalien pintalämpötila voidaan arvioida mitattujen lämpötilojen perusteella, kun oletetaan, että sondiin kohdistuva lämpövuoto on 205 kW/m² (= kesällä 2006 tehdyssä kokeessa) ja 3R12-materiaalin lämmönjohtavuus 400°C lämpötilassa on 22 W/m°C, hiiliteräksen lämmönjohtavuus on 48 W/m°C ja materiaalipaksuudet ovat 1,65 mm (3R12) ja 4,88 mm (hiiliteräs). Näillä arvoilla laskien saadaan lämpötilaeroksi 3R12-palan pinnan ja keskikohdan (jossa termoelementti on) välillä 22°C, joten keskikohdan lämpötilan ollessa keskimäärin 411°C saadaan keskimääräiseksi pintalämpötilaksi 433°C. Pintalämpötila on siten hieman alhaisempi kuin tavoitteeksi asetettu 440°C, mutta tavoitteena pidetyn toleranssin (±10°C) sisällä.

Suurin mitattu lämpötila oli hieman alle 530°C (1 min arvo, yli 450°C arvoja yhteensä neljän minuutin ajan). Korroosion kannalta luultavasti kriittinen lämpötila on 660°C, jossa muodostuu nikkelin ja rikin eutektinen seos. Lämpötilamittausten tulosten perusteella arvioiden materiaalilämpötilat jäivät nyt suurimmillaankin selvästi tämän rajan alapuolelle, joten lyhytkestoilla lämpötilapiikeillä ei pitäisi olla vaikutusta materiaalien korroosioon tulipesässä.

Lämpötilapiikkejä todettiin ainoastaan 3R12-palassa. Sondin höyrystinosan etuseinän alaosassa olevan testimateriaalin (San38) lämpötila pysytteli koko ajan alueella 350 - 418°C.

San38-materiaalin keskipisteen lämpötila oli mittausten mukaan keskimäärin 6°C 3R12-materiaalin lämpötilaa alhaisempi eli 405°C. San38-materiaalin lämmönjohtavuus on hieman alhaisempi kuin 304L-materiaalin, joten dT mittauspisteen ja pinnan välillä on siten suurempi arviolta 5°C verran. Koemateriaalien pintalämpötilat ovat siten oletettavasti hyvin lähellä toisiaan.

Yhteenveto

Viimeisin koe aloitettiin 2.3., joten koe on vielä kesken. Tässä raportissa on tarkasteltu tuloksia ensimmäisten 170 tunnin ajalta.

Koemateriaalien lämpötila on pysynyt tarkastelujaksolla kohtalaisen hyvin hallinnassa. Arvioitu keskimääräinen pintalämpötila koepaloissa on 433°C eli kohtuullisen lähellä tavoitearvoa 440°C. Sondin höyrystinosan etuseinän yläosassa olevan koemateriaalin (3R12) lämpötila on käynyt hetkellisesti normaalia korkeampana, mutta lämpötilapiikkejä on harvoin (koko jaksolla 7 kpl), niiden kesto on lyhyt (1 - 8 min) ja lämpötilat ovat korkeimmillaankin 470 - 530°C eli selvästi alle kriittisen lämpötilan 660°C. Lämpötilapiikeillä ei siten ole oletettavasti merkittävää vaikutusta materiaalien korroosioon.

Sondin paine on pysynyt jatkuvasti yli 5 barin (abs.), joka pienentää lämmönsiirtokriisin riskiä tilanteissa, joissa sondin päälle satanut lipeä syttyy äkillisesti. Jos paineen säätö toimii jatkossakin, vältetään aiemmissa kokeissa koetuilta lämmönsiirtokriiseiltä, joissa materiaalien lämpötila nousi yli 600°C. Aiemmissa kokeissa syynä lämmönsiirtokriisiin oli sondiin sataneen lipeän syttyminen äkillisesti sondin paineen ollessa hyvin matala (paine alle 2 bar (abs), materiaalilämpötilat alle 300°C).

Ylempi termoelementti näyttää vikaantuneen 8.3., mutta lämmönsiirtokriisiltä välttymisen toteamiseen riittää aiempien kokemusten perusteella painemittaus, sillä yli 530°C lämpötiloja ei ole mitattu kertaakaan sondin paineen ollessa yli 3 bar. Lämpötilamittausten vikaantuminen ei siten estä kokeen loppuun viemistä.

APPENDIX XI

VTT

**Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer
properties (in finnish) – status report 10.2.2010**



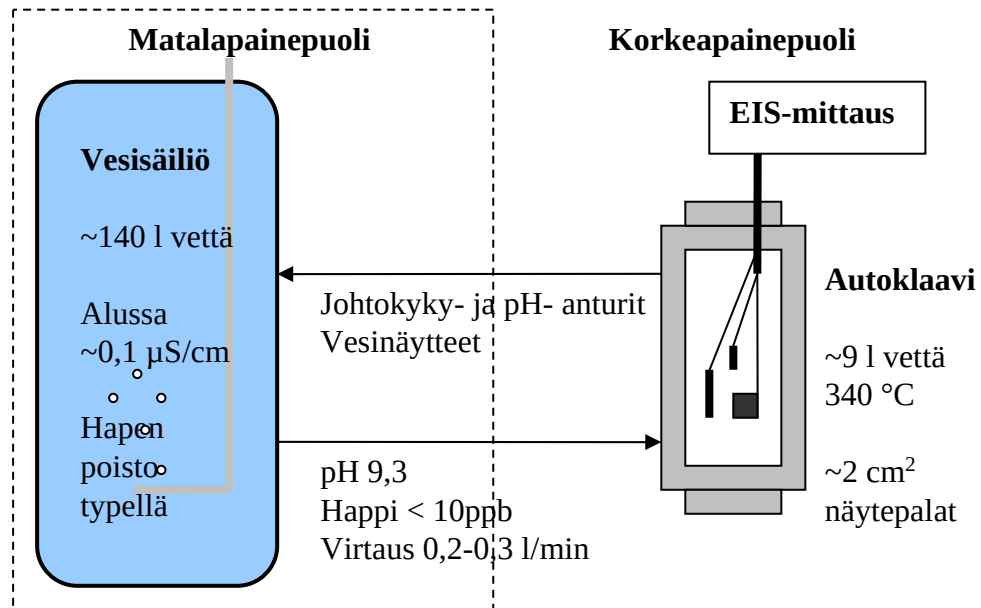
SKYREC – kemikaalien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon muodostumiseen

Mikko Vepsäläinen 9.2.2009



Teknologiasta liiketoimintaa

Koejärjestely



- Kokeet tehdään vesipiirissä, jolloin olosuhteet autoklaavissa pysyvät paremmin hallinnassa ja kemikaalien hajoaminen etenee hitaammin.
- Kokeen aikana voidaan monitoroidaan olosuhteiden muuttumista vesikierrossa (mm. pH:n lasku).
- Vesipiirissä tehtävistä kokeista ei saada:
 - Höyrynäytteitä
 - Koepaloja höyrytilasta
- Nykyisellä koejärjestelyllä on tehty kokeet kolmelle alkaloivalle amiinille.

Kokeen suoritus

1. Veden vaihto vesipiiriin ja kierrättäminen ioninvaihtimen ja typpikuplituksen läpi.
2. pH:n säätö ammoniakilla tai alkaloivalla amiinilla 9,3:een online- ja käsimittareiden avulla.
3. Paineen nosto korkeapainepuolella 160 bar ja lämmitys 340 °C:een.
4. Kokeen kesto n. 72 h, jonka aikana otetaan vesinäytteet matalapainepuolelta ja tehdään EIS-mittaukset hiotulle ja esihapetetulle näytteelle autoklaavissa.
5. Kokeen jälkeen hiiliteräsnäytteet irrotetaan ja kuvataan SEM:llä.

Koejärjestely - amiinit

- Kokeissa käytetään kolmea alkaloivaa amiinia:
 - Alkaloivien amiinien hajoamisesta vain vähän tietoa.
 - Valittujen yhdisteiden pitoisuudet tuotteissa korkeita.
 - Amiineiksi valittu sykloheksyyliamiini, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja morfoliini.
- pH:n säätö tehdään amiinikokeissa alkaloivalla amiinilla ja referenssikokeessa ammoniakilla.

Koejärjestely - mittaukset

- In-situ-mittaukset:
 - Magnetiittikalvon muodostumisen tutkiminen EIS:llä.
 - Metallin potentiaalin mittaaminen.
- Ex-situ-mittaukset:
 - Magnetiittikalvon ominaisuudet SEM/EDS/EBSD:llä.
 - Amiinien hajoamistuotteiden mittaaminen kapillaarielektroforeesilla ja/tai kromatografisilla menetelmillä.

Tämänhetkinen tilanne

- Vuoden 2009 aikana huomattavia ongelmia johtimien eristysten ja paineen sekä lämpötilan säädöissä.
- Koejärjestelyä muutettiin 2010 staattisista autoklaavikokeista vesipiiriin, jolla on saatu suoritettua kaikki kokeet alkaloivilla amiineilla.
- Referenssikoe ammoniakilla uusitaan viikon 7 aikana.
- Hajoamistuotteiden määrittäminen kapillaarielektroforeesilla aloitettu.
- In-situ-mittausten tulosten tulkinta aloitettu.
- Raportin valmistelu aloitettu.

Kysymyksiä

- Olisiko mielekästä tutkia jatkossa:
 - luonnon orgaanisen aineen termistä hajoamista ja vaikutusta magnetiittikalvon muodostumiseen?
 - kemikaalien hajoamistuotteita ja –reittejä kvalitatiivisilla menetelmillä (esim. GC-MS ja HPLC-MS)?
 - hajoamistuotteiden lisäämistä vesipiiriin ja niiden vaikutusta magnetiittikalvon ominaisuuksiin?



VTT luo teknologiasta liiketoimintaa



APPENDIX XII

**Teollisuuden Vesi Oy,
TOC-removal methods and applicability for recovery boiler make-up water
treatment (in Finnish) – Final report 22.1.2010**

Soodakattilayhdistys

TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen

Tilaus 16A0913/S88

**TOC-POISTOMENETELMÄT, IONINVAIHTO JA ORGAANINEN KUORMITUS SEKÄ
ERI MENETELMIEN SOVELTUVUUS SOODAKATTILOIDEN LISÄVEDEN
VALMISTUKSEEN**

1	ORGAANISEN AINEEN OMINAISUUDET JA LUONNE.....	3
1.1	Orgaaninen aines raakavedessä, kemiallisesti käsitellyssä vedessä ja lisävedessä.....	3
2	IONINVAIHTO VEDENKÄSITTELYSSÄ	8
2.1	Teoria	8
2.2	Ioninvaihtohartsit	14
2.3	Käytetyt prosessit	25
2.3.1	Scavenger / humussuodatin.....	26
2.3.2	MIEX® prosessi	28
2.3.3	Myötävirta täyssuolanpoisto	30
2.3.4	Vastavirta täyssuolanpoisto.....	31
2.3.5	Pakattu peti.....	33
2.4	Elvytys	35
3	IONINVAIHTOHARTSIEN LIKAANTUMINEN.....	39
3.1	Orgaanisen likaantumisen tunnusmerkit	39
3.2	Suolapesu	43
4	HARTSIKOKKEET JA LC-OCD.....	44
5	MUUT MENETELMÄT TOC:N POISTOSSA	49
6	AKTIIVIIHILISUODATUS	50
6.1	Yleistä	50
6.2	Aktiivihilisuodattimen mitoituksesta	54
6.3	Aktiivihilisuodatin puhtaan veden valmistuksessa.....	58
6.4	Biologisesti aktiivinen aktiivihilisuodatin (BAC)	60
7	ULTRAVIOLETTISÄTEILYN KÄYTTÖ TOC:N VÄHENTÄMISESSÄ	61
7.1	Veden desinfiointi ja UV.....	61
7.2	TOC:n poisto UV-valolla	65
7.3	AOP (Advanced Oxidation Process)	71
8	KALVOTEKNIIKAT	74
8.1	Yleistä (51).....	74
8.2	Nanosuodatus (51)	76
8.3	Käänteisosmoosi (54).....	81
9	YHTEENVETO.....	85

1 ORGAANISEN AINEEN OMINAISUUDET JA LUONNE

1.1 Orgaaninen aines raakavedessä, kemiallisesti käsitellyssä vedessä ja lisävedessä

Orgaanisten aineiden ryhmä käsittää suuren joukon enemmän tai vähemmän hiiltä sisältäviä aineita. Orgaanisiksi aineiksi lasketaan myös muita kuin hiiliyhdisteitä esim. jotkin amiinit (typpiyhdisteet), vaikka eivät hiiltä sisälläkään. Toisaalta taas yksinkertaiset hiiliyhdisteet, kuten hiilidioksidi lasketaan useimmiten epäorgaaniseksi aineeksi, vaikka olisikin seurausta biologisesta toiminnasta. Orgaanisten aineiden runsas määrä ja niiden heterogeenisyys on pakottanut aineiden ryhmittelyyn siten, että niiden laatua ja vaikutusta esim. ioninvaihtoon tai veden käsittelyn optimointiin voidaan arvioida (1). Toinen, perinteinen pääjako orgaanisen aineen suhteen tehdään aineen alkuperän mukaan joko ihmisen aiheuttaman (*MOM, Manmade Organic Matter*) tai luonnon orgaanisen aineen (*NOM, Natural Organic Matter*) välillä. Näiden ryhmien sisällä aineet jaetaan liukenemattomiin ja liukoisiin sekä edelleen liukoisten orgaanisten aineiden jako ionisoituviin ja ionisoitumattomiin.

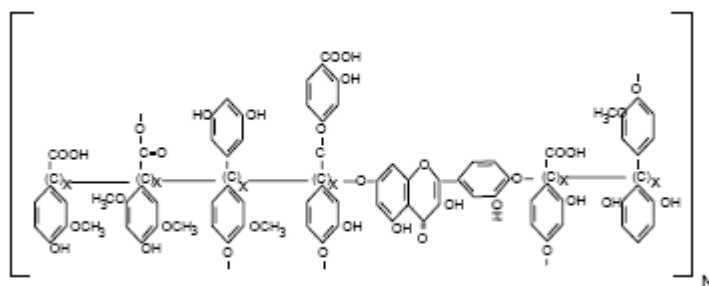
Vallitsevan käsityksen mukaan veden orgaanisen aineen pääluokat ovat (1):

- TOC, *Total Organic Carbon*, veden sisältämän orgaanisen aineen kokonaismäärä.
- DOC, *Dissolved Organic Carbon*, liennut orgaaninen aines. TOC suodos 0,45 µm kalvon jälkeen.
 - Hydrofobinen orgaaninen aine
 - Hyrdofiilinen orgaaninen aine
 - Biopolymeerit
 - Humus
 - Humuksen hajoamistuotteet
 - Pienen molekyylipainon neutraalit orgaaniset yhdisteet
 - Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot

Biopolymeerit ovat joukko pääasiassa hydrofiilisiä, suuren molekyylipainon (20 000 g/mol – 2×10^6 g/mol) omaavia neutraaleja yhdisteitä. Biopolymeerien suurin ryhmä on polysakkaridit, mutta siihen kuuluvat myös luonnonvesissä harvemmin havaittavat proteiinit. Polysakkaridit muodostuvat monosakkarideista. Tunnetuimpia polysakkarideja ovat tärkkelys ja selluloosa. Polysakkaridit ovat luonnon rakennusaineita mm. levien ja bakteerien soluseinät koostuvat polysakkarideista (1). Polysakkarideja on vain pintavesissä.

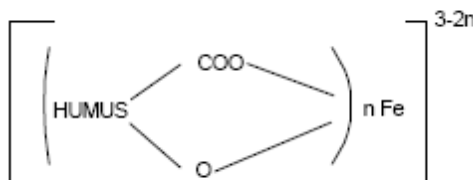
Polysakkaridit eivät pääsääntöisesti poistu ioninvaihdossa, vaan ne on erotettava vedestä muilla keinoin. Kemiallisella käsittelyllä, koaguloinnilla ja flokkuloinnilla on mahdollisuus päästä erittäin pieniin polysakkaridipitoisuuksiin. Biologisesti aktiivisilla suodattimilla on myös tietyissä tapauksissa saavutettu hyviä poistoasteita. Myös erilaiset kalvotekniikat poistavat tehokkaasti suurimolekyylisiä polysakkarideja.

Humus on yleisnimitys suurelle ryhmälle aineita, jotka ovat peräisin orgaanisen aineen hajoamisesta. Kemiallisen käsittelyn sekä ioninvaihdon kannalta on merkittävää, että humusaineet ovat kohtalaisen korkeasti ionisoituneet ja niiden kemiallinen luonne määräytyy yleisemmin karboksyyli-ryhmän mukaan (1, 2, 3, 4, 5). Tämä tuo aineelle anionisen luonteen (kuva 1).



Kuva 1. Ehdotus erääksi Humus aineen rakenteeksi (4).

Humusaineet omaavat sekä aromaattisten, että alifaattisten orgaanisten yhdisteiden ominaisuuksia. Ryhmään lasketaan kuuluvan humushappojen lisäksi tanniinit ja esim. fulvohapot. Ryhmään kuuluvat yhdisteet ovat molekyylipainoltaan hyvin erilaisia. Humushappojen 700 – 80 000 g/mol molekyylipainosta fulvohappojen 200 – 300 g/mol painoon. Humusaineet voivat kelatoitua esim. kalsiumin (Ca^{2+}), magnesiumin (Mg^{2+}) ja raudan (Fe^{2+}) kanssa. Tuloksena on kompleksi, joka mm. mahdollistaa hivenaineiden kulkeutumisen kasveihin (kuva 2).



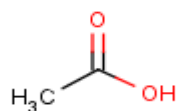
Kuva 2. Humuksen ja raudan välinen sidos – kompleksin muodostus (4)

Ioninvaihdon avulla on mahdollisuus pääsääntöisesti poistaa kaikki humusaine. Humus on se osa orgaanista kuormaa joka yleisemmin likaa anionihartsin.

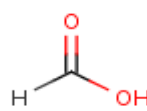
Humuksen hajoamistuotteet ovat luonnollinen seuraus humuksen läsnäolosta. Osa humuksesta hajoaa molekyylipainolta 300 – 450 g/mol painoisiksi yhdisteiksi. Nämä yhdisteet poistuvat varsin huonosti perinteisessä flokkausprosessissa. Tämä osa orgaanisesta aineesta on mahdollisuus poistaa ioninvaihdon sekä käänteisosmoosilla.

Pienen molekyylipainon orgaaniset yhdisteet on ryhmä heikosti, jos ollenkaan varautuneita alkoholeja, aldehydejä, ketoneja ja aminohappoja. Varauksettomat yhdisteet läpäisevät ioninvaihdon, mutta eivät käänteisosmoosia.

Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot ovat yleensä määrällisesti erittäin pieni ryhmä alifaattisia happoja, jotka poistuvat hyvin sekä ioninvaihdossa että käänteisosmoosissa. Tällaisia happoja ovat mm. etikkahappo ja muurahaishappo (kuva 3).



etikkahappo



muurahaishappo

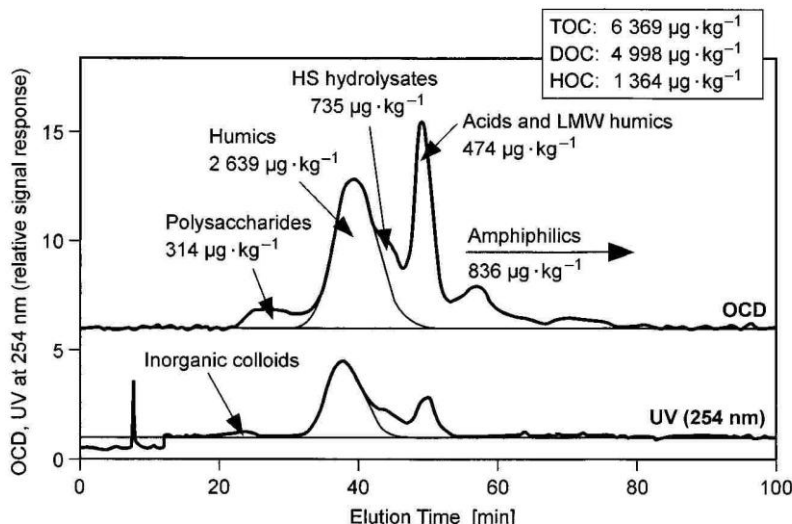
Kuva 3. Etikkahapon ja muurahaishapon rakennekaavat.

MOM:n määrä ioninvaihtoprosessien syöttövedessä on yleensä vähäinen. Tyypillisiä MOM-yhdisteitä raakavedessä voivat olla kemiallisessa esikäsittelyssä käytetyn flokkaavan polymeerin jäämät tai alkuperäisessä raakavedessä olleet aineet, jotka eivät ole poistuneet kemiallisessa käsittelyssä. Ionisoituneet MOM-yhdisteet poistuvat yleisesti hyvin ioninvaihdossa, jolloin niihin pätee samat säännöt kuin NOM:llekin. Amiinit jäävät kationihartsiin, bentseeni ja sulfonaatit jäävät anionihartsiin, kun taas ionisoitumattomat yhdisteet kuten alkoholit, liuottimet ja aldehydit läpäisevät ioninvaihtoprosessin.

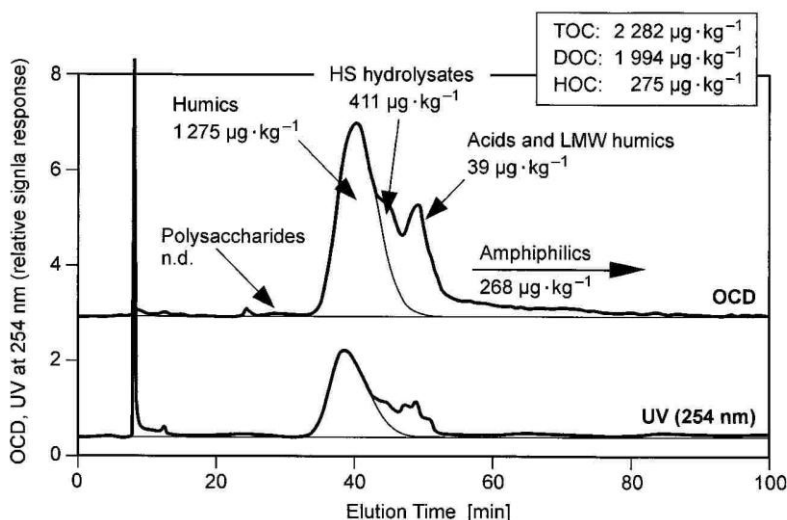
Lähes kaikki orgaaninen aines ioninvaihdon syöttövedessä on luonnon orgaanista ainesta. NOM on peräisin luonnon biologisista prosesseista ja täten raakavesilähde vaikuttaa sekä NOM:n laatuun, että määrään huomattavasti. Pohjavesillä ja pintavesillä on selkeitä laatueroja tarkasteltaessa niiden sisältämää orgaanista ainesta. Lisäksi pintavesilähteillä saattaa olla huomattaviakin eroja keskenään. Ilmastolliset olosuhteet, lämpötila, auringonvalon määrä, veden happipitoisuus, veden sameus, pH ja aika, jonka orgaaninen aines on vedessä ollut vaikuttavat pintaveden orgaanisen aineen laatuun ja määrään (1, 5). Orgaaninen aines muuntuu vedessä mikrobiologisten prosessien myötä. Mikrobiologista toimintaa voidaan verrata hapetukseen. Tuloksena syntyy erilaisia, kemiallisia funktionaalisia ryhmiä kuten karboksyyli-, aldehydi-, ketoni-, ja hydroksyyli-ryhmiä. Orgaanisessa aineessa on alkuperästään riippuen sitoutuneena hapen ja hiilen lisäksi typpeä, fosforia sekä muita elämän kannalta tarpeellisia hivenaineita.

Alla kuvissa 4 ja 5 esitetään kaksi tyypillisiä LC-OCD (*Liquid Chromatography – Organic Carbon detection*) spektriä eri raakavesistä. Spektrien avulla raakaveden orgaanisen aineen luonne voidaan määritellä. Pintaveden kokonaishiilimäärä on suurempi. Merkittävämpää juuri ioninvaihdon onnistumisen ja lopullisen täyssuolapoistetun veden laadun kannalta on se, että pintavedessä on polysakkarideja ja neutraaleja pienen molekyylipainon yhdisteitä, joista osa on ns. amfiifiileja sekä hydrofobisia orgaanisia yhdisteitä (*HOC, Hydrophobic Organic Carbon*), kuten rasvoja. HOC-pitoisuuden kasvaessa vedenkäsittelyprosessissa kyseessä on yleensä

heikko suodatus/selkeytys tulos raakaveden kemiallisessa käsittelyssä, jonka seurauksena ns. mikroflokkeja kulkeutuu käsiteltyyn veteen.



Kuva 4. LC-OCD spektri pintavedelle, TOC (Total Organic Carbon), DOC (Dissolved Organic Carbon) ja HOC (Hydrophobic Organic Carbon). HOC on TOC – DOC eli määritysmenetelmässä se orgaaninen hiili, joka ei näy spektrissä. (6).



Kuva 5. LC-OCD spektri pohjavedelle (6).

Orgaaninen ionisoitunut aine on luonteeltaan lähes kokonaan anionista siinä olevien karboksyyliyhdyntien johdosta. Vain pieni osa orgaanisesta aineesta ioninvaihdon syöttövedessä on luonteeltaan kationista, johtuen näiden yhdisteiden lyhyestä eliniästä biologisissa prosesseissa. Tästä syystä orgaanisen aineen poisto tapahtuu pääasiassa anioninvaihtimissa.

Liitteissä 1-3 on esitetty kahden eri pintaveden (Rauma ja Kotka) LC-OCD-analyysit, jotka on teetetty tämän tutkimuksen yhteydessä Saksassa, Doc-Laborilla. Näytteet on

otettu laitosten toimesta ja lähetetty sieltä suoraan Saksaan analysoitavaksi. Analyysi tehdään suodatetusta vedestä (0,45 µm) nestekromatografisesti niin, että kullakin aineryhmällä (biopolymeerit, humus, humuksen hajoamistuotteet, pienen molekyylipainon hapot ja pienen molekyylipainon neutraalit) on oma tietty eluointiaikansa. Näin saadaan esim. raakaveden tai käsitellyn veden orgaaninen aines jaettua osiin riippuen sen molekyylikoosta ja varauksesta. Analyysit ovat tyypillisiä pintavesinäytteitä sisältäen sekä varauksettomia että varauksellisia komponentteja. Liitteiden tuloksista on nähtävissä, että

- molemmilla laitoksilla kemiallinen saostus toimii hyvin poistaen noin 70...75 % kaikesta orgaanisesta hiilestä, mutta suurimman osan humuksesta,
- ioninvaihdolle jää merkittävä osa orgaanisen aineen poistosta saostuksen jälkeen, noin 3...4 mg/l ja että
- ioninvaihdon jälkeen veteen jäävät yhdisteet ovat pääosin neutraaleja yhdisteitä; biopolymeerit ja neutraalit pienimolekyyliset aineet esim. aldehydit, ketonit, alkoholit sekä amiinit.

Orgaanisten aineiden poistosta kirjoitettaessa tai puhuttaessa on siis pääpaino toisaalta sekä saostuksen että ioninvaihdon ymmärtämisessä orgaanisten aineiden kannalta niin, että prosesseilta ei vaadita sellaisia asioita, joihin ne eivät yksinkertaisesti kykene ja toisaalta niin, että ymmärrämme, mitä asioita pitää ottaa huomioon poistettaessa samanaikaisesti orgaanisia aineita vedessä olevien suolojen kanssa. Tässä kirjallisuusselvityksessä tuodaan ensin esille tietoja orgaanisen aineen käyttäytymisestä ioninvaihdossa sen suuren painoarvon takia, sillä kaikkien Suomessa toimivien soodakattiloiden lisävesi valmistetaan perinteisellä tekniikalla pintavedestä niin, että vesi ensin saostetaan kemiallisesti ja puhdistetaan sitten suoloista ioninvaihtotekniikalla.

Vaihtoehtoisia tekniikoita on olemassa veden käsittelemiseksi niin, että veden TOC-pitoisuus saadaan merkittävästi edellä esitettyjä esimerkkejä pienemmäksi (TOC < 0,1 mg/l). Nämä tekniikat ovat AOP (Advanced Oxidation Process), kalvotekniikat (käänteisosmoosi ja nanosuodatus) sekä aktiivihiilisuodatus tietyin varauksin. Nämä tekniikat on käsitelty omana osionaan ioninvaihto-osuuden jälkeen.

2 IONINVAIHTO VEDENKÄSITTELYSSÄ

2.1 Teoria

Vedenkäsittelyprosessia, jossa ioninvaihtohartsilla vähennetään veden liukoisten aineiden määrää, käytetään erittäin paljon eri teollisuuden aloilla. Kyseessä voi olla puhtaan lisäveden valmistus voimalaitoksen vesi-höyrykiertoon, prosessiveden valmistus tai muu vastaava käyttökohde esim. lääketeollisuudessa, jossa vedessä liukoisena olevat aineet aiheuttaisivat häiriöitä.

Tässä selvityksessä keskitytään ioninvaihtoprosessiin, jolla valmistetaan ns. täyssuolapoistettua vettä eli vettä, jonka liukoisten aineiden pitoisuuden tavoitearvo johtokyvyllä mitattuna on alle $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja jota on tarkoitus käyttää voima- ja teollisuuskattiloiden lisävetenä. Selvitys keskittyy ioninvaihtoprosessin toimintaan tilanteissa, joissa alkuperäinen raakaveden orgaanisen aineen pitoisuus on suuri. Tällainen tilanne on tyypillisesti suomalaista pintavettä (joki/järvi) käyttävillä laitoksilla.

Yleinen teoria ioninvaihtotapahtuman takana käydään pääpiirteittäin läpi. Pääpaino selvityksessä on esittää orgaanisen aineen käyttäytyminen ja erityisominaisuudet ioninvaihdossa.

Ioninvaihtotapahtuma perustuu reaktioon, joka tapahtuu vedessä olevan ionisoituneen aineen ja ioninvaihtohartsin reaktiivisen eli ns. funktionaalisen ryhmän välillä. Ioninvaihtoreaktion pohjana on hartsin affiniteetti vedessä olevaa liukoista ionia kohtaan. Eri ionien affiniteetti ioninvaihtohartsiin voidaan ilmaista myös tasapainoyhtälöinä ns. selektiivisyyksinä (7). Eri ionien selektiivisyydestä taulukoita niin kationeille kuin anioneillekin voidaan esittää affiniteettilakien perusteella (taulukot 1 ja 2).

Taulukko 1. Kationien selektiivisyyksiä eriasteisesti ristisilloitetulle kationihartsille / DVB % (8)

Counter Ion	Degree of Crosslinking			
	4% DVB	8% DVB	10% DVB	16% DVB
Li ⁺	0.76	0.79	0.77	0.68
H ⁺	1.00	1.00	1.00	1.00
Na ⁺	1.20	1.56	1.61	1.62
NH ₄ ⁺	1.44	2.01	2.15	2.27
K ⁺	1.72	2.28	2.54	3.06
Rb ⁺	1.86	2.49	2.69	3.14
Cs ⁺	2.02	2.56	2.77	3.17
Ag ⁺	3.58	6.70	8.15	15.6
Ti ⁺	5.08	9.76	12.6	19.4
UO ₂ ²⁺	1.79	1.93	2.00	2.27
Mg ²⁺	2.23	2.59	2.62	2.39
Zn ²⁺	2.37	2.73	2.77	2.57
Co ²⁺	2.45	2.94	2.92	2.59
Cu ²⁺	2.49	3.03	3.15	3.03
Cd ²⁺	2.55	3.06	3.23	3.37
Ni ²⁺	2.61	3.09	3.08	2.76
Ca ²⁺	3.14	4.06	4.42	4.95
Sr ²⁺	3.56	5.13	5.85	6.87
Pb ²⁺	4.97	7.80	8.92	12.2
Ba ²⁺	5.66	9.06	9.42	14.2

Taulukko 2. Anionien selektiivisyyksiä tyyppin I ja II styreenirunkoiselle vahvalle anionihartsille (8)

Ion	Type I	Type II
OH ⁻	1.0	1.0
Benzene sulphonate	500	75
Salicylate	450	65
Citrate	220	23
I ⁻	175	17
Phenate	110	27
HSO ₄ ⁻	85	15
ClO ₃ ⁻	74	12
NO ₃ ⁻	65	8
Br ⁻	50	6
CN ⁻	28	3
HSO ₃ ⁻	27	3
BrO ₃ ⁻	27	3
NO ₂ ⁻	24	3
Cl ⁻	22	2.3
HCO ₃ ⁻	6.0	1.2
IO ₃ ⁻	5.5	0.5
Formate	4.6	0.5
Acetate	3.2	0.5
Propionate	2.6	0.3
F ⁻	1.6	0.3
HSiO ₃ ⁻	< 1.0	< 1.0
H ₂ PO ₄ ⁻	5.0	0.5

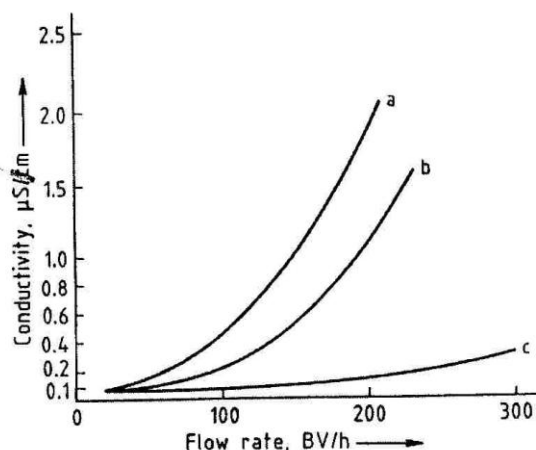
Ideaalitilanteessa ioninvaihtoreaktiot ovat tasapainoreaktioita jäljempänä esitettyjen reaktioyhtälöiden mukaisesti. Käytännön prosesseissa ioninvaihtotapahtuma on paljolti riippuvainen olosuhteista, joilla prosessia ajetaan esim. lämpötila, hartsipatjan paksuus, elvytysaste, käsiteltävän veden koostumus, ioninvaihtohartsin laatu ja virtausnopeus.

Reagoidakseen ionin on päästävä kosketukseen hartsin ioninvaihtokohdan kanssa. Ionin liike hartsiin tapahtuu diffuusiolla (vahvat hartsit) sekä heikkojen hartsien kohdalla myös kovalenttisten sidosten syntymisellä ja hajoamisella (7). Diffuusio ioninvaihdossa jaetaan filmidiffuusioon hartsia ympäröivässä ns. *Nernst:n* filmissä

sekä partikkelidiffuusioon hartsin sisällä. Ioninvaihtonopeus riippuu kummastakin diffuusiotyypistä hitaamman ollessa kulloinkin määräävä tekijä (7). Pääsääntö vedenkäsittelyssä on, että ajojakson aikana filmidiffuusio on rajoittava partikkelidiffuusion ollessa nopeampaa. Elvytyksen aikana ionikonsentraation ollessa suuri nopeutuu filmidiffuusio partikkelidiffuusion jäädessä rajoittavaksi. Heikoilla hartseilla on hitaat kineettiset ominaisuudet, johtuen juuri siitä, että hartsi-partikkelin sisällä ionien liike tapahtuu diffuusion lisäksi kovalenttisten sidosten muodostumisen ja hajoamisen myötä. Heikkoja hartseja ei voi ehdyttää niin nopeasti kuin vahvoja ja niiden kapasiteetti riippuu täysin nopeudesta, jolla uusia ioneja saatetaan niiden läheisyyteen. Ts. vahvojen hartsien kapasiteetti ei ole herkkä suurille virtausnopeuksille, mutta heikon hartsin toiminta heikkenee jopa huomattavasti virtausnopeutta kasvatettaessa.

Orgaanisista aineista suurin osa mahtuu geelihartsinkin sisään ja diffundoituu (2, 3, 5). Näiden isojen molekyylien diffuusionopeudet ovat kuitenkin epäorgaanisiin anioneihin (Cl^- , SO_4^{2-} jne.) verrattaessa paljon hitaampia. Suuresta orgaanisten aineiden pitoisuudesta aiheutuu hartsin pinnalla ruuhkaa, kun hartsiin sisään pyrkivät orgaaniset aineet eivät ehdi alta pois. Tämä lisää orgaanisen aineen määrää käsiteltävässä vedessä ts. kasvattaa orgaanisen aineen vuotoa.

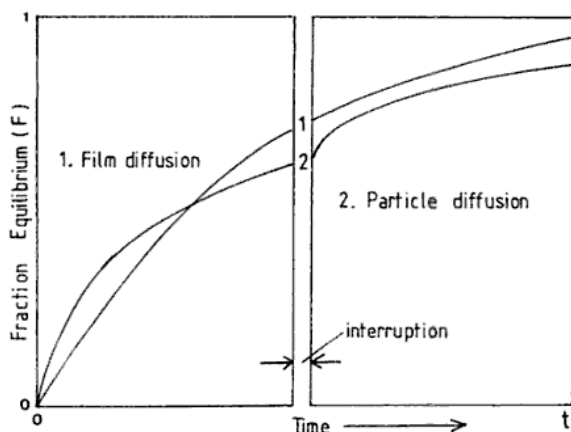
Virtausnopeuden kasvattaminen lisää aina ns. kineettistä vuotoa, joka on erotettava varsinaisesta ioninvaihtotapahtumasta ja filmidiffuusion nopeutumisesta virtausnopeuden kasvaessa. Kineettisellä vuodolla tarkoitetaan sitä osaa ioneista, joka ei kohtaa hartsia vaihtimen läpi mennessään. Kineettinen vuoto on tyypillistä anioneille korostuen divalenteilla anioneilla ja kasvaen hartsin vanhetessa tai likaantuessa (7).



Kuva 6. Kineettinen vuoto sekavaihtimesta, koetilanne: c = pieni pitoisuus käsiteltävässä vedessä uusi ja vanha kationihartsi uuden anionihartsin kanssa, b = suuri pitoisuus uusi kationi ja uusi anioni sekä a = suuri pitoisuus vanha kationi ja uusi anioni (7).

Onko prosessi filmi- vai partikkelidiffuusiorajoitteinen voidaan todeta ns. virtauksen keskeytystestillä. Pysäytettäessä virtaus vaihtimesta veden laatu paranee virtauksen palauduttua, jos prosessi on partikkelidiffuusiorajoitteinen. Veden laadussa ei näy muutosta, mikäli prosessi on filmidiffuusiorajoitteinen (kuva 7). Suurten, hitaiden

diffuusionopeuksien orgaaniset aineet käyttäytyvät niin, että partikkelidiffuusio on rajoittava ajojaksonkin aikana.



Kuva 7. Virtauksen keskeytystesti, partikkelidiffusiorajoitteisissa proseissa nähdään veden laadun paraneminen kun virtauskatkoksen aikana hartsin sisäinen konsentraatiogradientti ehtii tasoittua. (9).

Seuraavassa esitetään ioninvaihdon esimerkkireaktiot vahvoille ja heikoille hartseille:

Kationinvaihtoreaktio vetymuotoisessa heikossa kationinvaihtohartsissa

Heikot kationihartsit eivät pysty pilkkomaan neutraaleja suoloja. Niiden kemia muistuttaa orgaanisten happojen kemiaa. Heikko kationiharts on heikosti dissosioitunut ja happamassa ympäristössä se on täysin neutraali. Heikolla kationihartsilla on kuitenkin niin korkea affiniteetti divalentteja metalleja kohtaan, että se näiden läsnä ollessa on pakotettu ionisoitumaan pysyen aktiivisena hieman happamissakin olosuhteissa (pH noin 4,5):

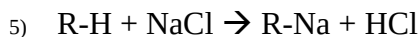
- 1) $2\text{RCOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 3) $\text{RCOOH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{ei reaktioita}$
- 4) $2\text{RCOOH} + \text{CaCl}_2 \leftarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl}$

R = kiinteä hartsin runko

Koska mineraalihapot laskevat pH:n helposti alle heikon kationihartsin toiminta-alueen pysähtyy luonnon vesissä ioninvaihtotapahtuma käytännössä bikarbonaattikovuuden poistoon.

Kationinvaihtoreaktio vetymuotoisessa vahvassa kationinvaihtohartsissa

Vahvat kationihartsit pystyvät muuttamaan neutraalit suolat anioniosaa vastaaviksi hapoiksi:

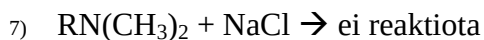


R = kiinteä hartsin runko

Tätä ns. suolanpilkkomisominaisuutta käytetään yleensä täyssuolanpoiston ensimmäisenä vaiheena.

Anioninvaihtoreaktio heikossa anioninvaihtohartsissa

Heikoilla anionihartseilla ei ole selkeää hydroksidimuotoa, ne ionisoituvat vain happamissa olosuhteissa. Emäksisissä olosuhteissa heikot anionihartsit ovat ns. vapaina emäksinä. Heikot anionihartsit reagoivat vain mineraalihappojen kanssa, neutraalit suolat eivät reagoi. Ominaisuuksiensa vuoksi heikkoa anionihartsi seuraa täyssuolanpoistossa vahvaa kationia vähentäen vahvan anionin ionikuormaa ja jättäen enemmän kapasiteettia silikaatin (SiO₂) ja hiilidioksidin (CO₂) poistolle:



R = kiinteä hartsin runko

Anioninvaihtoreaktio hydroksidimuotoisessa vahvassa anioninvaihtohartsissa

Vahvan anionihartsin yleisin käyttökohde on mineraalihappojen ja heikkojen happojen neutraloijana täyssuolanpoistossa, jossa se seuraa heikkoa anioninvaihtajaa tai suoraan vahvaa kationinvaihtajaa viimeistellen täyssuolanpoiston:



R = kiinteä hartsin runko

Ioninvaihdon pääedellytys on, että aine on vedessä ionisoituneena. Niin epäorgaanisen kuin orgaanisenkin aineen tulee olla ionisoitunut, jotta ioninvaihto voi tapahtua. Yleisesti vain erittäin pieni osa orgaanisen aineen poistosta ioninvaihdossa tapahtuu muiden ilmiöiden, kuten adsorption avulla (< 10 %) (2, 3). Jos kationinvaihtimen huomataan poistavan orgaanista ainesta, kyseessä on todennäköisesti alhaisessa pH:ssa tapahtuvaa orgaanisen aineen saostumista.

Myös liuenneiden hydrofobisten orgaanisten aineiden (HOC) poistuminen ioninvaihdossa tapahtuu osin muiden kuin ioninvaihtoreaktioiden kautta. Hydrofobiset hapot ovat helposti poistettavissa vedestä ioninvaihtoreaktioiden avulla. Hydrofobista neutraalia orgaanista ainesta voidaan poistaa vedestä käyttämällä esimerkiksi ei-ionista, polyakryyliadsorbenttia, kuten Amberlite XAD7HP. Tällöin hydrofobinen orgaaninen aine adsorboituu hydrofiilisen läpäistessä massan reagoimatta. Ulkonäöltään adsorptiomassa on ioninvaihtohartsin näköistä, mutta poistomekanismi ei ole ioninvaihtoreaktio.

Orgaanisen aineen poistossa ioninvaihtoreaktio esitetään yleisesti anionireaktiona karboksyyliiryhmän ja hartsin ioninvaihtokohdan välillä (reaktio 9). Reaktio tapahtuu myös vahvan anionihartsin ollessa Cl^- -muodossa kuten esim. ns. humussuodattimissa. Anionihartseilla on eri affiniteetti eri orgaanisille aineille. Aineen koko ja valenssi (varaus) ratkaisee affiniteetin suuruuden. Pienen molekyylipainon omaavat orgaaniset hapot (esim. etikkahappo ja muurahaishappo) poistuvat tehokkaasti anionihartsissa. Näiden happojen anionit (asettaatti ja formiaatti) ovat monovalentteja ja niiden selektiivisyyskertoimet ovat pieniä (taulukko 2). Kyseiset hapot poistuvat tehokkaasti tavallisessa elvytyksessä. Suurin osa orgaanisesta aineesta ei kuitenkaan käyttäydy näin. Isot, heikosti ionisoituneet orgaaniset aineet saattavat sisältää useitakin karboksyyliiryhmiä. Niiden poistumista ja elpymistä tarkastellaan tarkemmin.

Ioninvaihto alkaa anionihartsin pinnalla. Pinnalta orgaaninen aine diffundoituu hitaasti kohti hartsin keskustaa ja saattaa multivaleettisen ominaisuutensa vuoksi omata suurenkin selektiivisyyden. Suurin osa ioninvaihdolla poistettavasta orgaanisesta aineesta kilpailee sulfaatin (SO_4^{2-}) kanssa ioninvaihtokohdista hartsissa. Sulfaatin ja orgaanisen aineen selektiivisyys vahvaan anionihartsiin on hyvin samanlainen. Vain pienellä osalla orgaanista ainetta on suurempi selektiivisyyskerroin kuin sulfaatilla (4, 10).

Heikon ja vahvan anionihartsin orgaanisen aineen poisto eroaa toisistaan. Heikko anionihartsi ei ole aktiivinen neutraalissa tai emäksisessä ympäristössä ja orgaanisten aineiden ionisoituminen lisääntyy pH:n noustessa (2, 3). Olosuhteista johtuen heikko anionihartsi ei ole kykenevä poistamaan orgaanista ainesta kuten vahva anioni. Perinteisesti heikkoa anionihartsia käytetään suojaamassa vahvaa anionihartsia orgaaniselta likaantumiselta.

Aikaisemmin esitettiin, että orgaaninen aine voi esiintyä vedessä kompleksisena esim. raudan, alumiini, kuparin, sinkin, mangaanin tai kalsiumin kanssa. Tällöin kaikki karboksyyliiryhmät eivät enää ole ionisoituneena ja orgaanisen aineen selektiivisyys anionihartsia kohtaan muuttuu. Kompleksinen rauta on syy, miksi orgaanisesti likaantuneesta anionihartsista saattaa löytyä suuriakin määriä rautaa.

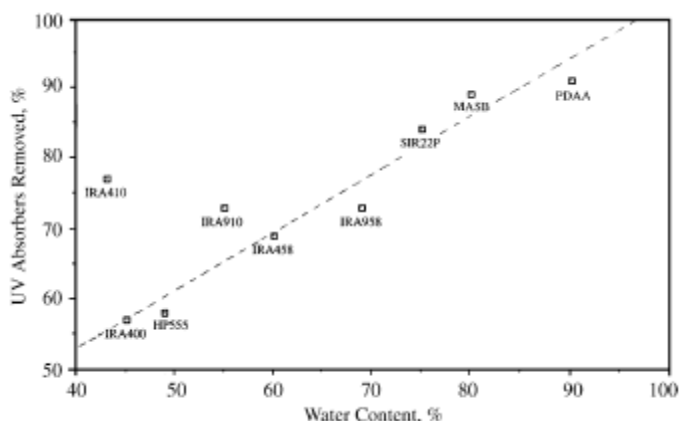
2.2 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtotapahtuman mahdollistavat hartsit ovat yleisimmin joko polystyreeni- tai polyakryylirunkoisia palloja. Riippuen siitä, mikä hartsi on kyseessä, on runko aktivoitu eri aineilla (funktionaalinen ryhmä). Ioninvaihtohartseja voidaan luokitella niiden ominaisuuksiensa mukaan monella tapaa. Pääjaon (kationi/anioni) lisäksi hartsit jaetaan runkopolymeerinsä mukaan, funktionaalisen ryhmänsä mukaan sekä joko geeli tai makrohuokosiin hartseihin. Muita pääominaisuuksia ovat ristisilloitusaste, ioninvaihtokapasiteetti, stabiilisuus ja käyttöikä, tiheys, partikkelikoko sekä -jakauma ja kosteuspitoisuus/vedenpidätyskyky. Seuraavassa käydään läpi orgaanisen aineen poiston kannalta merkityksellisimpiä hartsiominaisuuksia.

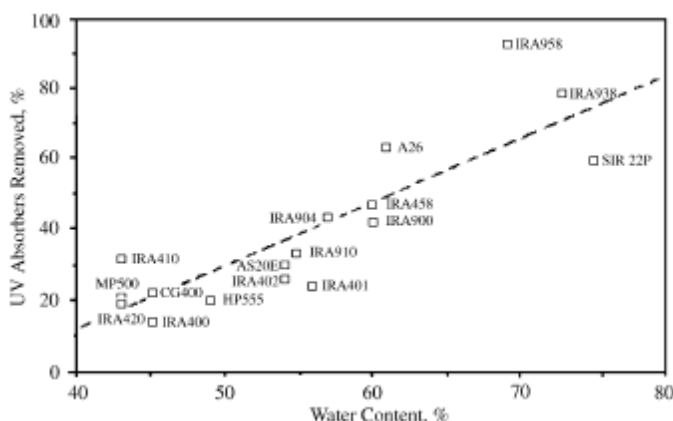
Styreeni ja akryyli hartseilla perusrungon valmistusaine on eri. Tästä seuraa ominaisuuseroja kuten:

- akryylihartsin alempi käyttölämpötila (35 – 40 °C) verrattuna styreenihartsiin (45 – 50 °C) vahvana anionihartsina
- akryylihartsi kestää elastisuutensa ansiosta paremmin mekaanista rasitusta
- styreenihartsin runko on aromaattinen ja rakenne hydrofiilisempi kuin akryylihartseilla

Orgaanisen aineen poistossa hartsit eroavat runkoaineensa vuoksi. Vedessä olevan orgaanisen aineen ollessa aromaattista, kuten humus- ja fulvohapot ovat, muodostuu styreenirungon ja orgaanisen aineen välille ioninvaihtoreaktion lisäksi Van der Waalsin sidos. Tätä ylimääräistä sidosta ei akryylirungon ja orgaanisen aineen välille synny. Orgaanisten aineiden diffuusionopeudet akryylihartseissa ovat tästä syystä nopeampia sekä käyttöjakson että elvytykseen aikana. *B. Bolton jne.* tutkimuksissa (2, 3) styreenirunkoisen hartsin huomattiin toimivan yhtä hyvin tai paremmin kuin akryylirunkoinen, kun veden sisältämän orgaanisen aineen poolinen luonne lisääntyi. Orgaanisen aineen molekyyliekoon kasvaessa (> 1 200 g/mol) akryylirunkoisilla hartseilla saavutettiin selkeästi suurempia orgaanisen aineen poistoasteita verrattuna styreenirunkoiseen hartsiin. Akryylirunkoisen hartsin huomattiin myös poistavan hydrofiilisiä neutraaleja orgaanisia yhdisteitä. Erot eri runkoaineisten hartsienvälillä supistuvat hartsienvesipitoisuuden pienentyessä. Kuvaajissa 8 ja 9 esitetään *B. Bolton* orgaanisen aineen poistokokeiden tulokset vahvoille anionihartseille. Kokeet ovat ns. tasapainokokeita eivätkä ns. läpivirtauskokeita, joten niistä nähdään hartsienvälisten ioninvaihtoreaktioiden tapahtuessa loppuun asti.



Kuva 8. Tutkittuja orgaanisen aineen tasapainopoistoasteita hydrofobisemmalle, poolisemmalle orgaaniselle aineelle hartsin geelifaasin vesipitoisuuden funktiona. (2).



Kuva 9. Tutkittuja orgaanisen aineen tasapainopoistoasteita hydrofiilisemmälle, suuremman molekyylikoon sekä vähemmän varautuneelle orgaaniselle aineelle hartsin geelifaasin vesipitoisuuden funktiona / SIR22P = styreeni geeli, IRA958 = akryyli makrohuokoinen, IRA938 = styreeni makrohuokoinen, IRA458 = akryyli geeli, IRA900 = styreeni makrohuokoinen ja IRA410 = styreeni geeli tyyppi II (2).

Akryylihartsien ongelmia ovat huono lämpötilan kesto sekä alhaisemmat selektiivisyydet epäorgaanisia ioneja kohtaan verrattaessa styreenirunkoisiin hartseihin. Käsiteltäessä vesiä, joissa SiO₂ poisto on keskeistä. On tärkeää, että anionihartsin elvytys voidaan tehdä yli 40 °C lämpötilassa. Korkea lämpötila edistää SiO₂ liukoisuutta ja nopeuttaa SiO₂ poistumista hartsista elvytyksen aikana. Hartsiin jäävä SiO₂ johtaa suurempaan SiO₂ vuotoon käyttöjakson aikana (11).

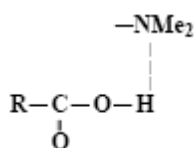
Funktionaalinen ryhmä voi anionihartsissa olla joko kvaternäärinen, tertiäärinen tai sekundäärinen. Kvaternäärinen ryhmä on hyvin emäksinen ja tällöin hartsi on ns. vahva anionihartsi. Vahvoja hartseja on tyyppiä I ja II. Tyypin I kvaternäärisyys syntyy kolmesta metyyliryhmästä ja tyypin II kahdesta metyyliryhmästä ja yhdestä etyyliryhmästä. Tyypin I hartsi on kaikkein emäksisin ja sitä käytetään, kun kaikkein heikoimmatkin hapot tulee poistaa, Tyypin II vahva anioni on myös riittävän emäksinen poistamaan kaikki hapot, mutta se luovuttaa sitomansa anionit helpommin

elvytyksessä. Tästä syystä tyypin II hartsilla voidaan saavuttaa korkeampia käyttökapasiteetteja kuitenkin hieman suuremmalla silikaattivuodolla (SiO_2) kuin tyypin I hartseilla. Heikoilla anionihartseilla funktionaalinen ryhmä on useimmiten tertiäärinen amiini, joskin mm. primääriä amiinia on käytetty (7).

Akryylirunkoinen hartsi aktivoidaan eri tavalla kuin styreenirunkoinen hartsi. Akryylirunkoisen hartsin funktionaalinen ryhmä on osa hartsin polymeerirunkoa.

Funktionaalisella ryhmällä on merkitystä ioninvaihdossa orgaanisen aineen kanssa. Tyypin II vahvassa styreenipohjaisessa anionihartsissa ioninvaihtoreaktioita tehostaa hydroksyyli-ryhmän (OH^-) läsnäolo kvaternäärisen tyypin lähellä. Hartsissa tarvitaan sekä poolisia että poolittomia alueita parhaan mahdollisen orgaanisen aineen poiston aikaansaamiseksi (3). Tyypin II styreenirunkoisen hartsin hyvä orgaanisen aineen poisto veden orgaanisen aineen poolisen luonteen kasvaessa havaitaan kuvaajasta 8 (2).

Heikon anionin tertiäärisen amiiniryhmän varaustiheys on suurempi kuin kvaternäärisen amiiniryhmän. Korkea varaustiheys tuo heikolle anionihartsille suuremman affiniteetin hydrofiilisiä ioneja kohtaan, kun taas suuremman fyysisen koon ja siten pienemmän varaustiheyden kvaternäärinen amiiniryhmä omaa suuremman affiniteetin hydrofobisia ioneja kohtaan. Vahvan funktionaalisen ryhmän orgaanisen aineen poisto on yli 90 % ioninvaihtoreaktio (2). Heikkojen anionihartsien on havaittu ioninvaihtoreaktion lisäksi poistavan orgaanista ainetta vetysidoksen muodostumisen myötä. Tutkittaessa heikon anionin orgaanisen aineen poistoa neutraalissa vedessä, saavutettiin teoreettiseen kapasiteettiin nähden selkeästi suurempia orgaanisen aineen poistoasteita, vaikka esim. IRA 93:ssa (styreeni heikko makrohuokoinen) vain 3 % hartsin ioninvaihtokohdista on aktiivisena (varautunut) (2). Vetysidoksen muodostuminen, kuva 10, orgaanisen hapon ja varauksettoman aminoryhmän välille selittää orgaanisen aineen poiston.



Kuva 10. Vetysidos orgaanisen hapon ja heikon anionihartsin funktionaalisen amiiniryhmän välillä (2).

Geeli- ja makrohuokoinen hartsi eroavat valmistustavassa. Makrohuokoisen hartsin valmistuksessa käytetään inerttiä liuotinta, joka laajentaa hartsin rakennetta. Näin valmistetun hartsin huokosten kooksi saadaan > 50 nm. Geelihartseilla ei samassa mielessä ole huokosia lainkaan, mutta johtuen hartsin rakenteesta on kostealla geelihartsilla ns. mikrohuokosia joiden koko on < 2 nm. Suuremmat huokokset mahdollistavat suurten, hitaasti liikkuvien orgaanisten molekyylien kulkeutumisen hartsin sisään, pois ja läpi helpommin. Tästä seuraa hartsin parempi sietokyky orgaanisten aineiden aiheuttamaa likaantumista vastaan. Makrohuokoisuus on ensisijaisesti ominaisuus, jolla vältetään hartsin likaantumiselta. Orgaanisen aineen

poistossa ominaisuus on kyseenalainen ilman riittävää geelifaasin huokoisuutta. Taulukossa 3 esitetään muita etuja geeli- ja makrohuokoisen hartsien välillä.

Taulukko 3. Geeli- ja makrohuokoisen hartsin etuja (12).

Geeli hartsi	Makrohuokoinen hartsi
Korkeampi kapasiteetti	Parempi fyysinen kestävyys
Paremmat kineettiset ominaisuudet	Parempi hapettimien kesto
Parempi käyttötehokkuus	
Edullisempi	

Ristisilloitus (DVB %, divinylibentseeni) asteen kasvaessa hartsista tulee kovempia ts. vähemmän elastisia. Korkean ristisilloitusasteen (10 – 12 %) hartsit kestävät hapettimia paremmin, mutta menettävät kykynsä kestää osmoottisia muutoksia. Liian suuri ristisilloitusaste tekee hartsista niin tiheän, että sen aktivointi on vaikeaa. Tämä johtaa pienempään ioninvaihtokapasiteettiin. Tiheän hartsin sisällä ionien liike (diffuusio) hidastuu alentaen hartsin käyttökapasiteettia. Toisaalta ionien liike hartsin sisällä vaikuttaa eri ionien affiniteetteihin erojen kasvaessa DVB % asteen kasvaessa. Suuremmilla affinitettieroilla saadaan tuotettua puhtaampaa vettä. Matalamman ristisilloitusasteen hartsit (5 – 7 %) ovat helpommin elvytettävissä.

Ristisilloitus lisää hartsin hydrofobisuutta ja parantaa hydrofiilisten, alhaisesti varautuneiden orgaanisten aineiden poistoa (2).

Ioninvaihtokapasiteetti voidaan ilmaista monella tapaa. Kokonaiskapasiteetti ilmaisee aktiivisten ryhmien määrän hartsissa. Käyttökapasiteetti on kokonaiskapasiteetista se osa, joka hartsista otetaan/saadaan käyttöön kyseisessä prosessissa. Käyttökapasiteetin suuruuteen vaikuttaa:

- käsiteltävän veden ionien pitoisuudet ja laatu
- lämpötila
- hartsipatjan syvyys
- elvytys
- virtausnopeus

Anionihartsin orgaanisen aineen ioninvaihtokapasiteettia ei voi verrata hartsille annettuihin yleisiin kapasiteettitietoihin. Vaikka tiedetään, että keskimääräisen orgaanisen molekyylin affiniteetti anionihartsiin on samaa luokkaa kuin sulfaatin (SO_4^{2-}) ei hartseille ole hartsitoimittajien puolesta annettu epäorgaanisten ionien kaltaisia kapasiteettitietoja johtuen orgaanisen aineen monimuotoisuudesta. Hartsitoimittajien kiinnostus on perinteisesti keskittynyt hartsin orgaanisen likaantumisen ehkäisyyn ja tähän tähtäävän käyttöjakson aikaisen orgaanisen aineen maksimikertymän ilmoittamiseen. Hartsien orgaanista likaantumista käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.

Kapasiteetti käsitteeseen liittyy keskeisenä käsite hartsin kyvystä reversiibeliin ioninvaihtoon. Se mikä on käyttöjakson aikana hartsin sidottu, on elvytyksessä saatava sieltä pois. Epäorgaanisilla ioneilla elvytys on mahdollista suorittaa lähes 100 % kun taas orgaanisen aineen poisto hartsista elvytyksen aikana voi olla vain 10 % (4, 13).

Ioninvaihtohartsin orgaanisen aineen kapasiteettia arvioitaessa ja määritettäessä on tarkasteltava kapasiteetin säilymistä elvytykserrasta toiseen. Hartsintoimittajien antamia arvioita tarkemmat kapasiteetit ja poistoasteet voidaan määrittää kokeellisesti/tapauskohtaisesti käytössä olevalle vedelle. Aikaisemmin esillä olleen LC-OCD spektrien pohjalta on myös mahdollista tarkemmin arvioida orgaanisen aineen käyttäytymistä ioninvaihdossa.

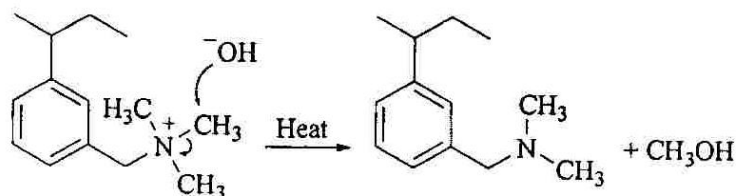
Stabiilisuus ja käyttöikä ovat keskeisiä tekijöitä hartsin käyttötaloudessa. Useiden vuosien käyttöiät ovat saavutettavissa oikealla käytöllä ja syöttöveden esikäsittelyllä. Uusista hartseista vapautuu käyttöönnoton jälkeen pieniä määriä valmistusprosessin jäljiltä siinä olevia aineita (10 – 50 ppb TOC). Muuten hartsit ovat vedessä liukenemattomia (14).

Hapettimet vaurioittavat kationihartsin runkoa pilkkomalla ristisilloitusta lisäten siten hartsin vesipitoisuutta. Kationihartsin hapettumisen myötä veteen päätyy sulfonoituja aromaattisia orgaanisia yhdisteitä, jotka jäävät anionihartsin (14). Suuret määrät näitä yhdisteitä likaavat anionihartsin siinä missä muutkin orgaaniset aineet. Anionihartsit ovat kationihartsia herkempiä hapettaville kemikaaleille. Vahva anioni on hapettumiselle alttiimpi kuin heikko (14, 15). Toisin kuin kationihartsin kohdalla anionihartsissa hapetin puree nimenomaan ioninvaihdon kannalta aktiiviseen ryhmään eikä runkoon, heikentäen anionihartsin kapasiteettia nopeastikin. Anionihartsista hapettumisen myötä veteen vapautuu pääasiassa trimetyyliamiinia, joka poistuu esim. sekavaihtimen kationihartsissa. Trimetyyliamiini voi edelleen hapettua ionisoitumattomaksi yhdisteeksi kuten metanoliksi (14). Tällainen yhdiste karkaa esim. sekavaihtimessa olevan kationihartsin ohi nostaen lopullisen tuoteveden TOC-tasoa näkymättä veden johtokyvyssä. Hapettimien pitoisuuksille kloorina ilmaistuna (Cl_2) on hartsivalmistajien toimesta annettu ohjearvoja joiden ylityksen on katsottu lyhentävän hartsin käyttöikää. Taulukossa 4 *Dow:n (Dowex hartsit)* antamat arvot kationihartseille (15). Yleisesti on lähdetty siitä, että normaali 8 % DVB kationiharts kestää 0,2 mg Cl_2 / l pitoisuuksia vuosia. 1,0 mg Cl_2 / l pitoisuuden hapettaessa hartsin runkoa nopeastikin puolittaan kapasiteetin vuodessa. Anionihartseilla 0,05 mg Cl_2 / l pidetään turvallisena rajana. On huomattava, että raudan ja muiden raskasmetallien läsnäolo saattaa katalysoida eli kiihdyttää hapetusreaktioita.

Taulukko 4. Cl_2 pitoisuuden suositusarvoja kationihartsille eri lämpötiloissa (15)

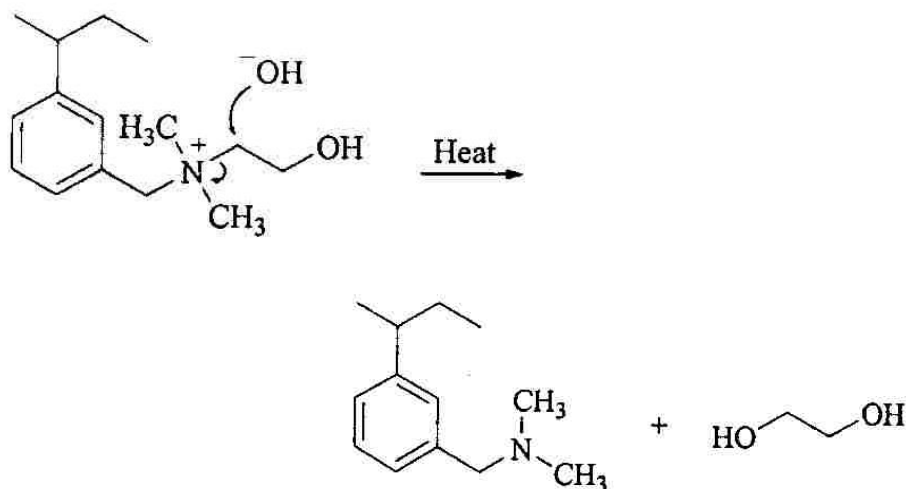
Feed Temperature °C (°F)	Gel, Standard Crosslink	Gel, High Crosslink	Macroporous
5-10 (40-50)	0.3	0.5	1.0
10-15 (50-60)	0.2	0.3	0.8
15-20 (60-70)	0.1	0.2	0.6
20-30 (70-85)	< 0.1	0.1	0.5
> 30 (> 85)	Absent	< 0.1	< 0.5

Kationihartsille **lämpötilan** kesto ei ole ongelma. Anionihartsit sen sijaan ovat lämpötilaherkkiä. Ns. *Hoffmannin* hajoamisreaktio muuttaa vahvan anionihartsin kvaternäärisen ryhmän tertiääriseksi jolloin hartsi menettää vahvaa kapasiteettiaan sen korvautuessa heikolla kapasiteetilla (kuva 11) (7).



Kuva 11. Tyypin I vahvan anionihartsin *Hoffmannin* hajoamisreaktio (7).

Korkeat lämpötilat voivat pahimmillaan tuhota anionihartsin funktionaalisen ryhmän kokonaan. Anionihartseista akryylirunkoiset ovat alttiimpia tälle hajoamiselle, eikä niitä suositella käytettäväksi yli 30 – 35 °C lämpötiloissa. Tämä rajoittaa akryylihartsin käyttöä kohteissa, joissa SiO_2 aiheuttaa ongelmia. SiO_2 poistuminen anionihartsista tehostuu huomattavasti, jos elvytyksen aikainen lämpötila voidaan nostaa 45 °C:een. Styreenirunkoisista anionihartseista tyypin II hartsit ovat alttiimpia *Hoffmannin* hajoamiselle johtuen hydroksietyyliryhmän heikentämästä sidoksesta (kuva 12). Huoneenlämmössä tyypin II hartsi menettää 50 % vahvasta kapasiteetistaan 5 vuoden kuluessa. 50 °C lämpötilassa sama tapahtuu noin vuoden kuluessa. Tyypin I hartsi kestää 25 °C viidestä seitsemään vuotta lämpöhajoamisen alkaessa olla merkittävää vasta yli 50 °C lämpötilassa. Hajoamisen tuloksena syntynyt kvaternäärinen ryhmä on edelleen kykenevä ioninvaihtoon vahvojen happojen kanssa. Tästä syystä esim. mitattu kokonaiskapasiteetti saattaa säilyä muuttumattomana, vaikka hartsi olisi menettänyt huomattavasti vahvaa kapasiteettiaan.



Kuva 12. Tyypin II vahvan anionihartsin Hoffmann'in hajoamisreaktio (7).

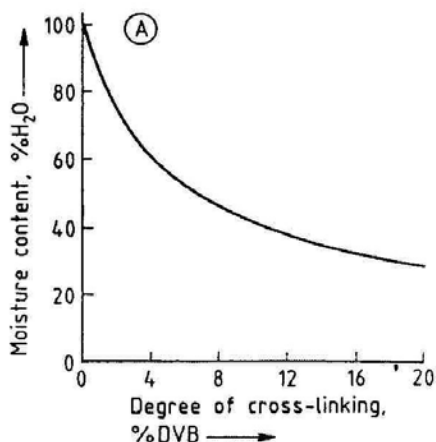
Partikkelikoko on kompromissi mahdollisimman nopean ioninvaihtotapahtuman ja kasvavan painehäviön välillä. Pienessä hartsipartikkelissa paranee nimenomaan partikkelidiffuusio, joka on orgaanisen aineen poiston kannalta määräävä. Nykyään myytävät hartsit ovat pääsääntöisesti laatua, joiden partikkelikokojakauma on hyvin pieni. Näistä hartseista käytetään valmistajasta riippuen nimitystä UPS hartsit (*Uniform Particle Size, Dow*), MonoPlus (*Monodisperse, Bayer*), Amberjet (*Rohm and Haas*) sekä PF (*PuroFine, Purolite*). Tällaiset hartsit on suunniteltu ensisijaisesti pakattuihin peteihin, mutta yhtenäinen partikkelikokojakauma tuo etuja kaikissa prosessisovelluksissa, joskaan ei ole tarpeen esim. humussuodattimessa ja pehmentimissä. Pienellä partikkelikokojakaumalla saavutetaan mm. parempi kemikaalitalous elvytyksissä, parantunut käyttökapasiteetti ja pienempi painehäviö.

Kosteuspitoisuus / vedenpidätyskyky määritetään kuivan ja kostean hartsin massan erona seuraavasti:

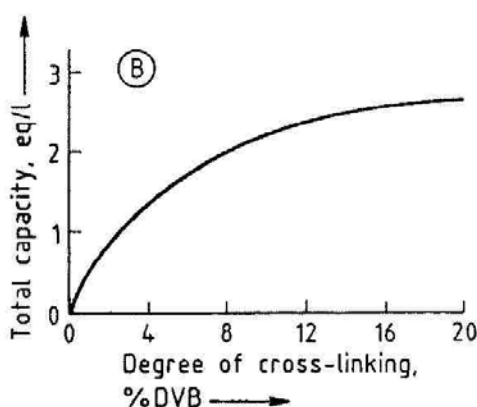
$$MHC = (P_{\text{kostea}} - P_{\text{kuiva}}) / P_{\text{kostea}}$$

$$MHC = \text{Moisture Holding Capacity}$$

Kosteuspitoisuus kuvastaa geelihartseilla vettä, joka on hartsin rakenteessa ns. geelifaasissa. Veden määrä on käänteinen ristosilloitusasteelle, se kasvaa, kun DVB % pienenee. Veden merkitys hartsin sisällä on keskeinen ioninvaihdon tapahtumiselle. Ionien diffuusio ja reaktiot hartsin sisällä tapahtuvat tässä vedessä. Kuvissa 13 ja 14 esitetään sulfonoidun polystyreenihartsin (vahva kationi) kosteuspitoisuuden ja kokonaiskapasiteetin muutos DVB pitoisuuden muuttuessa.



Kuva 13. Kosteuspitoisuuden muutos suhteessa ristisilloitusasteeseen, vahva kationiharts (7).



Kuva 14. Kokonaiskapasiteetin muutos suhteessa ristisilloitusasteeseen, vahva kationiharts (7).

Kuvissa 13 ja 14 esitetty riippuvuus ei päde, jos ioninvaihtohartsin huokoisuutta lisätään ”keinotekoisesti”, kuten makrohuokoisilla hartseilla. Makrohuokoisten hartsien ns. geelifaasin huokoisuus ja siten vesipitoisuus näissä mikrohuokoisissa ei ole sama kuin makrohuokoisen hartsin ominaisuutena yleisesti ilmoitettu kosteuspitoisuus, vaan on usein merkittävästi pienempi.

Orgaanisten yhdisteiden ioninvaihtotapahtumalle kuvaavaa on hitaus. Tutkittaessa orgaanisen aineen ioninvaihtotapahtumaa (2, 3, 4, 5) on huomattu, että kolmella hartsiominaisuudella on muita suurempi merkitys ioninvaihtohartsin kykyyn poistaa orgaanista ainetta.

Pieni partikkelikoko nopeuttaa partikkelidiffuusiota ja parantaa orgaanisen aineen poistoa sekä hartsin elpymistä. Akryylirunko on kineettisessä mielessä ylivoimainen orgaanisen aineen poistaja. Selkein riippuvuus orgaanisen aineen poistolla ja hartsin ominaisuudella hartsityypistä (vahva, heikko), runkopolymeeristä sekä rakenteesta

(makrohuokoinen, geeli) riippumatta on hartsin geelifaasin huokoisuuden (vesipitoisuuden) suhteen.

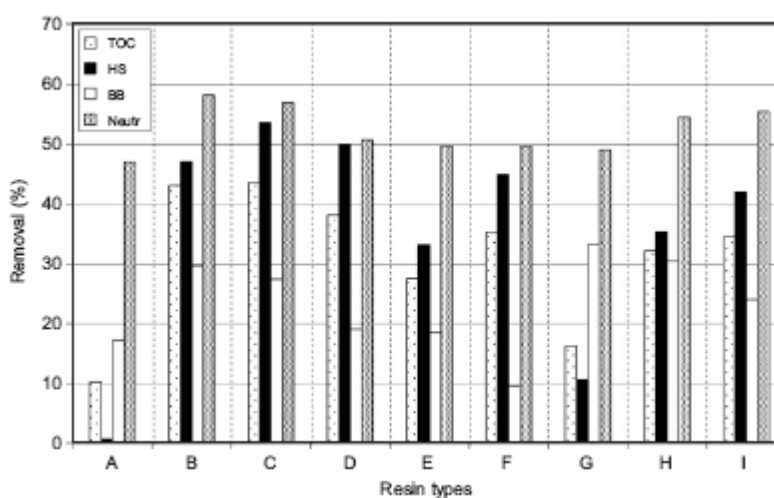
B. Bolton tutkimuksien tuloksia on käsitelty edellä. Alla taulukossa 5 ja kuvaajassa 15 sekä 16 esitetään tutkittujen hartsien ominaisuuksia sekä keskeisiä tuloksia *E.R.Cornelissenin* (5) tutkimuksesta. Esitetyssä tutkimuksessa määritettiin kaupallisten anionihartsien orgaanisen aineen tasapainokapasiteettia ja orgaanisen aineen eri fraktioiden poistotehokkuutta (LC-OCD ja fluoresoiva EEM, *Excitation-Emission Matrix*). Lisäksi mallinnettiin eri hartsien adsorptio isotermit (*Freundlich isotherm*) kyseiselle näytevedelle.

Tulokset ovat pitkälti samansuuntaisia *B. Boltonin* sekä erityisesti styreenirunkoisia geelihartseja tutkineen *M.C.Gottlieb* (4, 13) tulosten kanssa. Joskaan riippuvuus geelifaasin huokoisuuden ja NOM poistotehokkuuden välillä ei olekaan yhtä selkeä. *M.C.Gottlieb* tuloksia styreenirunkoisen anionihartsin kyvystä poistaa orgaanista ainetta geelifaasin vesipitoisuuden funktiona esitetään kuvaajassa 16. Kaikki esitellyt tutkimukset on tehty kloridi (Cl^-) muodossa toimineella anionihartsille.

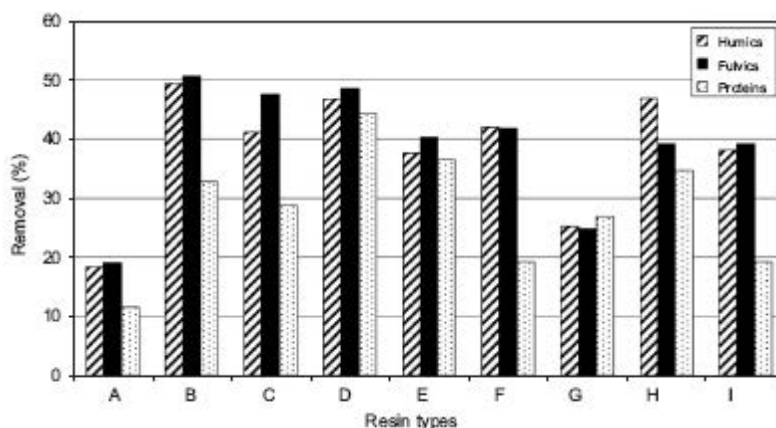
Taulukko 5. *E.R.Cornelissenin* tutkimuksessa käytettyjen hartsien ominaisuuksia (5).

Resin	Type ^a	Structure ^b	Material	Capacity (eq/L)	Water content (%)	Average resin size (mm)
A	W	MP	Styrene	1.55	45	0.75
B	S-type I	MP	Styrene	1.1	62	0.65
C	S-type I	gel	Acrylic	1.25	58	0.53
D	S-type I	gel	Styrene	-	78	0.50
E	S-type I	MP	Styrene	1	61	0.70
F	S	MP	Acrylic	0.8	69	0.74
G	S-type I	gel	Styrene	1.3	55	0.58
H	S-type I	MP	Styrene	0.8	67	0.81
I	S-type I	MP	Acrylic	0.8	69	0.68

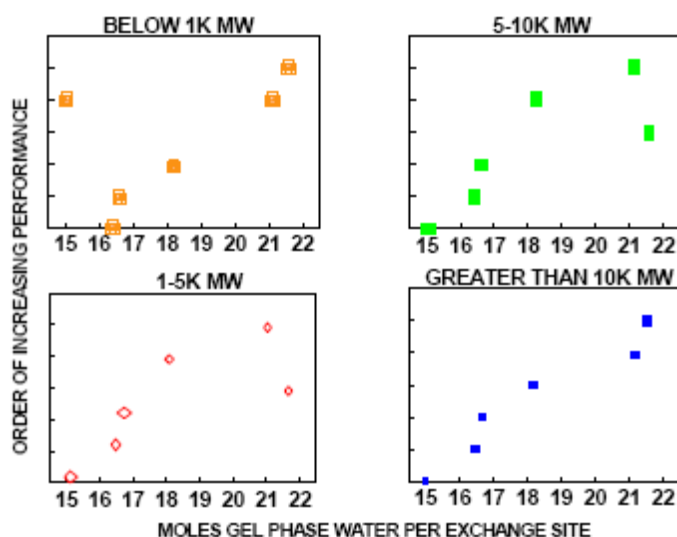
^a S = strong base; W = weak base.
^b MP = macroporous.



Kuva 15. *E.R.Cornelissenin* hartsitutkimuksen tuloksia, LC-OCD, TOC (Total Organic Carbon), HS (humic substance), BB (building blocks) ja Neutr (neutral components) (5).



Kuva 16. E.R.Cornelissenin hartsitutkimuksen tuloksia, humus-, fulvohappojen ja proteiinien poistoasteet mitattuna EEM spektrillä. Styreenirunkoiset hartsit poistavat paremmin proteiineja. (5).



Kuva 17. M.C.Gottlieb'in tutkimuksen tuloksia esitettynä suhteellisena orgaanisen aineen poistoasteen paranemisena eri molekyylipainoisilla orgaanisilla aineilla. (4.)

Tuloksista huomataan, että:

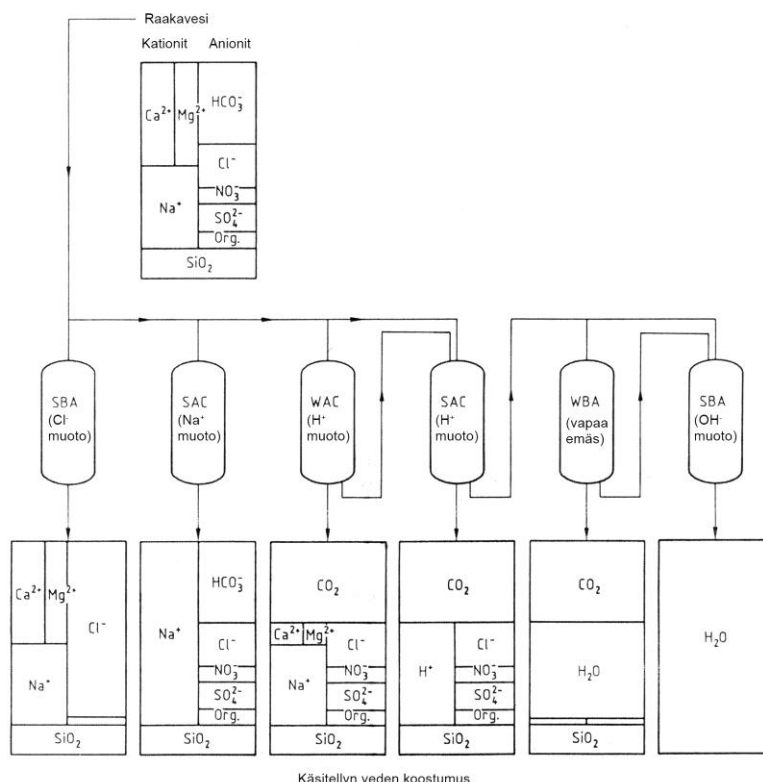
- Kaupallisten makrohuokoisten hartsien geelifaasin vesipitoisuus on usein niin pieni, että ne eivät toimi hyvin orgaanisen aineen poistossa. Makrohuokoisten hartsien kyky poistaa orgaanista ainetta paranee, kun geelifaasin huokoisuus kasvaa. Yhtä suuren geelifaasin vesipitoisuuden omaavista geeli- ja makrohuokoisista hartseista makrohuokoinen toimii orgaanisen poistossa paremmin.
- Styreenirunkoisien vahvan geelianionihartsin geelifaasin huokoisuuden ollessa 75 % toimii se parhaimmillaan yhtä hyvin ja paremminkin kuin akryylirunkoinen hartsi orgaanisen aineen poistossa. Esim. ResinTech SIR22P.

- Tyypin II styreenirunkoinen anioniharts toimii paremmin orgaanisen poistossa, mitä sen geelifaasin huokoisuudesta voitaisiin päätellä.
- Akryylirunkoinen vahva makrohuokoinen anioniharts on paras orgaanisen aineen poistaja, kun sen geelifaasin huokoisuus on riittävän suuri esim. Amberlite IRA958.
- Vahva anioniharts poistaa orgaanista ainetta aina paremmin kuin heikko anioni, vaikka heikon anionin onkin osoitettu omaavan ioninvaihtoreaktioista poikkeavia adsorptiomekanismeja. Heikoilla anionihartseilla orgaanisen aineen poistotehokkuuden on osoitettu olevan riippuvainen samoista tekijöistä kuin vahvoilla anioneilla (2).
- Orgaanisen aineen eri fraktioiden poistossa ei ole suurta eroa hartsien kesken. Hyvä NOM-poistaja poistaa pääsääntöisesti eniten kaikkia jakeita. Todettakoon kuitenkin, että pieni partikkelikoko ja suuri kapasiteetti lisäävät styreenirunkoisen hartsin suhteellista kykyä neutraalien orgaanisten aineiden adsorptioon. Suuri geelifaasin huokoisuus parantaa hydrofobisten komponenttien adsorptiota ja styreenirunko edistää proteiinien adsorptiota.

Kasvatettaessa geelifaasin huokoisuutta kokonaiskapasiteetti ja eri ionien väliset selektiivisyyserot pienenevät. Tämä tarkoittaa sitä, että harts ei enää toimi erityisen hyvin täyssuolanpoistossa. Ioninvuodot kasvavat ja käyttökapasiteetit ovat pienempiä. Samalla geelifaasin huokoisuudella varustetun styreenihartsin kapasiteetti on noin puolet vastaavasta akryylihartsista. Selektiivisyyserojen pienentyminen tarkoittaa helpommin elvyttyvää hartsia. Vahvasta akryylihartsista saadaan samalla kemikaalimäärällä noin 20 – 25 % suurempi käyttökapasiteetti kuin vahvasta styreenihartsista. Vastaavasti tyypin II hartsista saadaan 45 – 50 % suurempi kapasiteetti kuin tyypin I styreenihartsista.

2.3 Käytetyt prosessit

Täyssuolanpoisto ioninvaihtotekniikalla voidaan suorittaa kytkemällä ioninvaihtimia sarjaan. Tarkempi mitoitus ja vaiheiden määrä on aina tehtävä tapauskohtaisesti. Kationeista suuren osan ollessa bikarbonaattikovuussuoloja on kannattavaa käyttää heikkoa kationihartsia ennen vahvaa. Hiilidioksidi kuormittaa anioninvaihdinta ja hiilidioksidin poisto kalvotekniikalla tai kaasunpoistotornilla on kannattavaa, jos käsiteltävässä vedessä on suuri alkaliteetti ja vapaa CO_2 -pitoisuus. Kuvassa 17 esitetään periaatteellinen virtauskaavio eri kytkentävaihtoehdoista ja teoreettisesti saavutettavissa oleva vedenlaatu.



Kuva 18. Ioninvaihdon kytkentävaihtoehdot vedenkäsittelyssä (7).

Suomessa yleisesti käytetty kytkentä on vahva kationi (SAC, *Strong Acid Cation*) – heikko anioni (WBA, *Weak Base Anion*) – vahva anioni (SBA, *Strong Base Anion*). Tätä niin sanottua täyssuolanpoistosarjaa seuraa yleensä sekavaihdin (MB, *Mixed Bed*) toimien ns. poliisisuodattimena varmistaen veden laadun. Täyssuolanpoistosarjan toiminta on kaksivaiheinen. Se koostuu käyttöjaksosta ja ns. elvytyksestä. Käyttöjakson aikana tuotetaan syöttövedestä täyssuolapoistettua vettä ioninvaihtoreaktioiden avulla. Elvytyksessä hartseihin sitoutuneet ionit ”työnnetään” ulos hapolla (H_2SO_4 ja HCl , kationivaihdin) ja lipeällä (NaOH , anioninvaihdin). Elvytyksen jälkeen sarja on jälleen toimintakunnossa tuottamaan täyssuolapoistettua vettä.

Käyttöjakson aikainen toiminnanvalvonta on keskeinen osa sarjan käyttöä. Riippuen mitoituksista ehtyy yleensä ensimmäisenä joko heikon anionin tai kationinvaihtimen ioninvaihtokapasiteetti. Tätä pistettä voidaan valvoa veden johtokyky mittauksilla tai natriummittauksella. Esitettyjen selektiivisyystaulukoiden perusteella havaitaan, että SiO_2 mittaaminen on myös hyvä keino varmistua täyssuolanpoistosarjan toiminnasta. Poikkeamat käyttöjaksoissa ja esim. ehtymisjärjestyksessä ovat aina asioita, joiden syyt tulee selvittää.

Täyssuolanpoisto on prosessina kehittynyt/muuttunut vuosien varrella. Tiukentuneet vedenlaatuvaatimukset, käyttötalous (käytetyt kemikaalimäärät, jätevesi) ja tilantarve ovat vaikuttaneet prosessikehitykseen. Suurimmat muutokset ovat tapahtuneet siinä, miten vaihtimet elvytetään. Tänä päivänä tunnetut täyssuolanpoiston prosessivaihtoehdot jaotellaankin pääasiassa elvytystapansa mukaan.

2.3.1 Scavenger / humussuodatin

Ioninvaihdon yksi sovellus on ns. humussuodatin. Humussuodatin on varsinaisen täyssuolanpoiston edessä oleva vaihdin, jonka tarkoitus on poistaa orgaanista ainesta ennen täyssuolanpoistoa ja siten parantaa täyssuolanpoiston toimintaedellytyksiä. Näitä vaihtimia käytetään erityisesti pintavesikohteissa. Humussuodatinta ajetaan myötävirtaprosessin tapaan ns. suolasyklissä. Vaihdin elvytetään suolalla (NaCl) ja elvytysliuos ajetaan samaan suuntaan kuin käyttövirtaus. Humussuodattimessa on vahvaa anionihartsia, jolloin se toimii pääasiassa orgaanisen aineen poistajana, mutta myös kloridia (Cl^-) suuremman selektiivisyyden omaavat epäorgaaniset anionit jäävät anionihartsiin korvautuen kloridilla. Humussuodattimeen voidaan lisätä anionihartsin lisäksi kationihartsia. Tällöin natrium (Na^+) muodossa toimiva kationiharts poistaa vedestä täyssuolanpoistolaitosta likaavia komponentteja mm. alumiinia (Al^{3+}) ja rautaa (Fe^{2+}).

Humussuodattimella eli vahvalla anionihartsilla kloridimuodossa on mahdollisuus poistaa ionisoituneesta anionisesta orgaanisesta aineksestä kaikki paitsi aivan kevyimmät orgaaniset hapot.

Koska ionisoituneet orgaaniset yhdisteet käyttäytyvät karboksyyliyhdyntien tuomasta luonteesta johtuen lähinnä kuten heikot hapot, vaikuttaa niiden ioniluonteeseen pH, lämpötila ja pitoisuus. Näille yhdisteille on tunnusomaista hitaat diffuusinopeudet. Humussuodattimen käytössä onkin keskityttävä kontaktiaikaan ja elvytysliuoksen väkevyyteen.

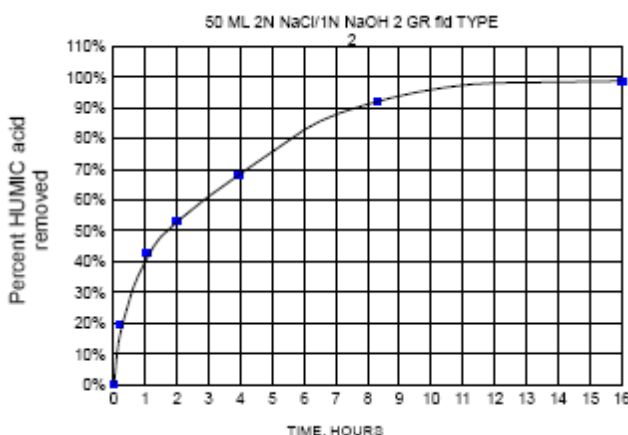
Humussuodattimen käyttöjakso etenee siten, että käyttöjakson alussa anioniharts poistaa muiden anionien lisäksi jonkin verran bikarbonaattia eli alkaliteettiä (HCO_3^-). Jakson tässä vaiheessa tuoteveden pH putoaa. Jakso etenee niin, että korkeamman selektiivisyyden omaavat (mm. NO_3^- , SO_4^{2-} ja org. yhdisteet) ionit työntävät bikarbonaatin edellään. Tässä vaiheessa tuoteveden pH nousee ja voi jonkin aikaa olla korkeampi kuin syöttöveden. Käyttöjaksoa edelleen jatkettaessa vaihdin kuormittuu vain sulfaatilla (SO_4^{2-}) ja orgaanisilla yhdisteillä, joiden affiniteetti on samaa luokkaa.

Mikäli humussuodatin ajetaan sulfaatin läpituloon asti, on suuri osa orgaanisista yhdisteistä jo tullut läpi ja orgaanisen aineen nettopoisto jää käyttöjakson aikana pieneksi. Riittävän kontaktiajan takaamiseksi virtausnopeus humussuodattimen läpi ei saisi olla suurempi kuin 16 m/h (10, 13).

Humussuodatin elvytetään perinteisesti NaCl liuoksella. Hartsissa olevien orgaanisten aineiden selektiivisyys kloridiin (Cl^-) nähden ei ole niin suuri kuin hydroksidin (OH^-). Hartsin affiniteetti on 11 kertaa suurempi Cl^- :lle kuin OH^- -lle. Tästä syystä suola-elvytys on tehokkaampi tapa poistaa orgaaniset aineet hartsista verrattuna lipeä (NaOH) elvytykseen (10, 13).

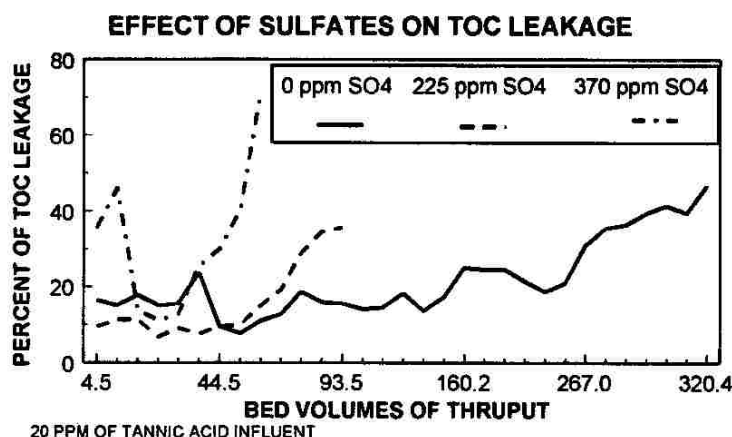
Korkea pH lisää orgaanisten aineiden liukoisuutta ja ionisoitumista. Humus happojen karboksyyliyhdyntien pK arvojen on määritetty olevan välillä 1 – 6 (10). Kun elvytykseen käytettävä suolaliuos alkaloidaan lipeällä (NaOH) pysyvät orgaaniset aineet ionisoituneena kunnes ehtivät ulos hartsista. Hartsin ulkopuolella orgaanisten aineiden pitoisuudet saattavat nousta liukoisuuden kannalta liian suuriksi ilman hydroksidi (OH^-) ylimäärää. Meyers jne. (10) tutkivat suolaliuoksen alkaloinnin vaikutusta elvytystulokseen ja huomasivat, että samassa ajotilanteessa ilman lipeää elvytetystä humussuodattimesta orgaaninen aine poistui keksimäärin 1,6 BV (*Bed Volume, petitilavuus*) elvytyskemikaalisuodattimen jälkeen orgaanisen aineen pitoisuuden ollessa suurimmillaan 800 mg/l. Alkaloidun elvytys-suolaliuoksen vastaavat luvut olivat 1,2 BV ja 1200 mg/l. Perinteisesti käytetty humussuodattimen elvytyskemikaali on 10 % NaCl jossa on 1 – 2 % NaOH:ia.

Kontaktiajan merkitys elvytyksessä on keskeinen. Hitaasti diffundoituvat orgaaniset aineet tarvitsevat useita tunteja ehtiäkseen ulos hartsista (vrt. esim. kovuussuolat Ca^{2+} ja Mg^{2+} tulevat noin 5 min kuluessa pois pehmentimestä). Tästä syystä joillain laitoksilla ajojakson pituus on sovitettu yhteen elvytyksen kanssa niin, että liian suurta orgaanisen aineen kertymää ei vaihtimeen ehdi tapahtua (16). Kuvassa 17 esitetään Humus apojen poistumaa vahvasta anionihartsista elvytysajan funktiona. Kuvaajasta huomataan, että täydellinen poistuminen vaatii jopa 16 h ajan, mutta että 70 – 80 % humus hapoista poistuu hartsista 4 – 5 h kuluessa (4).



Kuva 19. Humus happojen poistuminen vahvasta anionihartsista suola, lipeä elvytyksessä (4).

Käsiteltävän veden laatu vaikuttaa humussuodattimen toimintaan. Korkean alkaliniteetin vesistä, joissa on korkeahko pH saavutetaan paremmat orgaanisen aineen poistoasteet, kun taas vesissä, joissa esim. saostuksen/flokkuloinnin jäljiltä vesi on hapanta. Veden sulfaattipitoisuus (kuva 18) vaikuttaa hartsissa orgaanisen aineen poistoon käytössä olevaan kapasiteettiin. Kalsiumin läsnäolo käsiteltävässä vedessä lisää orgaanisen aineen poistoa kalsiumin ja orgaanisen aineen kompleksin muodostumisen kautta (17). Natriumilla on vastakkainen vaikutus kuin kalsiumilla ja se voi myös hajottaa syntyneen kalsium kompleksin (5, 17).



Kuva 20. Kilpailevan anionin vaikutus TOC poistoon vahvalla anionihartsilla (4).

Humussuodattimilla on onnistuneesti käsitelty yli 20 mg TOC / l vesiä (4). Kyseisessä talousvesisovelluksessa TOC reduktio humussuodattimen yli on 80 % ja jäännös TOC 2,0 – 2,5 mg TOC / l.

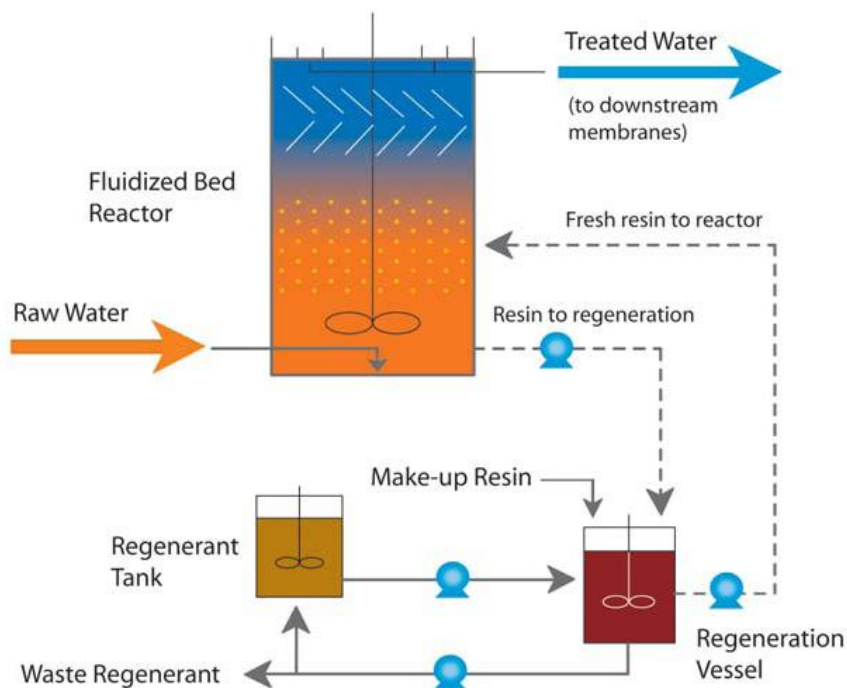
2.3.2 MIEX® prosessi

Ioninvaihtohartsia ensisijaisesti orgaanisen aineen poistoon hyödyntävä jatkuvatoiminen MIEX® (*Magnetic Ion Exchange*) prosessi on kehitetty *Orica Watercaren, Etelä Australian vesihuoltoyhdistyksen sekä CSIRO:n* yhteistyönä. Ioninvaihtohartsina prosessissa käytetään vahvaa makrohuokoista tyyppin I anionihartsia, jonka polymeerirunkoon on lisätty magneettinen komponentti. Prosessin tavoitteena on hyödyntää orgaanisen aineen poiston kannalta keskeiset, tunnistetut tekijät (16, 18):

- Kvaternäärinen amiiniryhmä on tehokkain funktionaalinen ryhmä orgaanisen aineen poistossa.
- Polyakryylirunko tarjoaa tehokkaimman orgaanisen aineen poistomahdollisuuden.
- Makrohuokoinen hartsi on geelihartsia parempi jatkuvatoimisessa prosessissa.

- Hartsin pieni partikkelikoko parantaa orgaanisen aineen poistoa, MIEX® hartsien keskiraekoko on 150 µm.

Prosessissa (kuva 18) orgaanisen aineen poisto tapahtuu sekoittimella varustetussa ioninvaihtoreaktorissa, jossa sekoittimella löyhänä pidetty hartsipatja tarjoaa mahdollisimman suuren ioninvaihto-/hartsipinta-alan tehostaen ioninvaihtoa sekä vähentää hartsien likaantumista. Käsiteltävä vesi ajetaan reaktoriin alhaalta (24 m/h), hartsipatjan alta. Kontaktiaika, jolla saavutetaan ioninvaihdon tasapainotila, on prosessissa 10 - 30 min. 50 % orgaanisen aineen poisto on käytössä olleella prosessilla saavutettu 1,3 min kontaktiajalla (16). Käsitellyn veden mukana nousevat hartsipartikkelit erotetaan estolevyillä, jotka on sijoitettu hartsipatjan päälle reaktorin yläosaan. Levyillä hartsi agglomeroituu magneettisen ytimensä ansioista ja laskeutuu takaisin reaktoriin (16).



Kuva 21. MIEX® prosessin virtauskaavio (19).

Reaktorista on tasainen, jatkuva hartsivirta ns. elvytysastiaan (0,1 %), jossa hartsi elvytetään 12 % NaCl liuoksella. Elvytetty hartsi palautetaan takaisin reaktoriin. Jatkuvat toimien elvytyksen ansioista orgaanisen aineen kertyminen hartsiin pystytään pitämään vähäisenä. Suolaa prosessi käyttää 0,04 – 0,05 kg/m³ käsiteltä vettä. Jätevettä syntyy 0,2 – 0,3 l/m³ käsiteltä vettä (19).

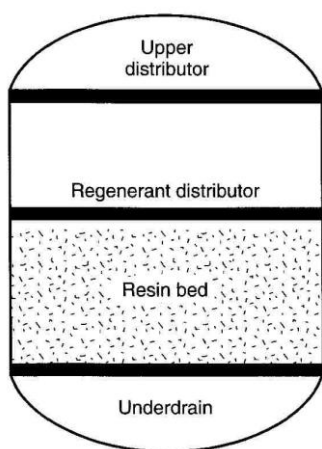
MIEX® prosessia on onnistuneesti käytetty esim. RO (*Reverse Osmosis*) laitosten esikäsittelynä perinteisen kemiallisen käsittelyn sijasta sekä korvamaan aktiivihiiliprosesseja (18). RO-kalvojen orgaanista likaantumista aiheuttaa ensisijaisesti liuennut ionisoitunut aines, eikä sameutena näkyvä niukkaliukoinen aine.

Tämä osa orgaanisesta aineesta voidaan poistaa tehokkaammin esim. ioninvaihdolla kuin perinteisellä saostuksella. Kirjallisuuden (16) ja laitetoimittajan antamat orgaanisen aineen poistoasteet MIEX® prosessille ovat hyviä (60 – 80 %) riippuen siitä, kuinka suuri osa orgaanisesta aineesta esiintyy vedessä ionisoituneena. Prosessin pääkäyttökohde on talous-/juomaveden valmistuksessa ennen kemiallista käsittelyä, jossa sillä on pystytty vähentämään koagulointikemikaalin annostelumääriä sekä kloorauksen sivutuotteena syntyviä, karsinogeenisia orgaanisia klooriyhdisteitä.

MIEX® prosessin tyyppinen jatkuvatoiminen ioninvaihto tarjoaa vartenotettavan vaihtoehdon perinteiselle humussuodattimelle. Jatkuvatoimisen prosessin etuja ovat tehokkaampi tilan ja elvytysuolan käyttö sekä käsitellyn veden tasainen laatu.

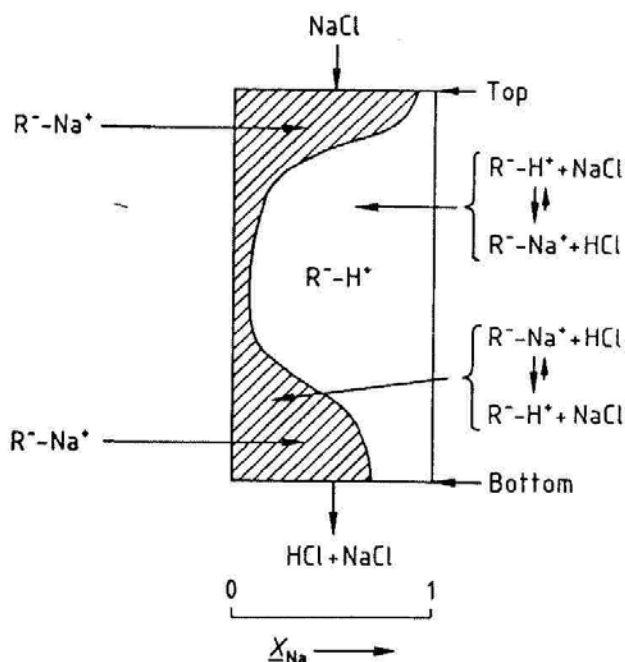
2.3.3 Myötävirta täyssuolanpoisto

Myötävirtaelvytteisessä ioninvaihtimessa (kuva 19) elvytyskemikaali virtaa samaan suuntaan kuin käsiteltävä vesi. Se on vanhin, parhaiten tunnettu ja yksinkertaisin prosessi valmistaa täyssuolapoistettua vettä. Myötävirtaelvytteisessä vaihtimessa joudutaan käyttämään suuria kemikaalimääriä, jotta virtaussuunnassa viimeisin hartsiosakin saadaan elvytettyä. Prosessin elvytystehokkuus (elvytyskemikaali eg/l / saavutettu käyttökapasiteetti eq/l) jää tästä syystä alhaiseksi.



Kuva 22. Myötävirtaelvytteinen ioninvaihdin (12).

Koska elvytyskemikaalivirtaus on samansuuntainen kuin käyttövirtaus työntyy elvytyksessä kaikki vaihdetut ionit läpi koko hartsipatjan jättäen aina elvyttämätöntä hartsia vaihtimen alaosaan johtaen havaittavaan ionivuotoon käyttöjakson aikana. Ionivuotoa aiheuttaa myös ns. ”itse-elvyttymis” mekanismi (kuva 20). Vahvassa kationinvaihtimessa jo hapoksi vaihdettu suola kohtaa elvyttymättömän osan vaihdinta irrottaen natriumia (Na^+) tuoteveteen. Suuret natriumvuodot lisäävät silikaatti (SiO_2) vuotoa anioninvaihtimesta.



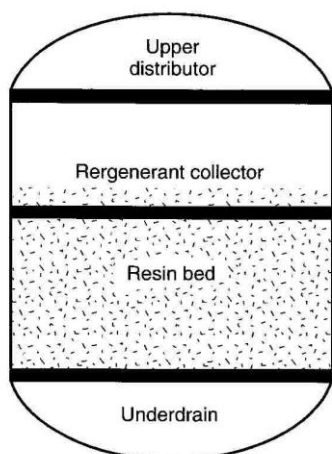
Kuva 23. Myötävirtaelvytteisessä kationinvaihtimessa tapahtuva "itse-elvytminen" (7).

Myötävirtaprosessissa vaihtimen yläosaan jätetään reilusti tilaa hartsin leijuttamiselle vastavirtahuuhtelussa. Tällä varmistetaan kiintoaineen ja hajonneen hartsin poistuminen. Vaikka myötävirtaprosessilla on muihin verrattuna huonompi käyttötalous (kemikaalinkulutus, jätevesi) ja sen tuottama vedenlaatu on hieman huonompi (ionivuoto), on se myös anteeksiantavampi kuin muut prosessit ja sitä voidaan käyttää likaisemmissa ja korkeammille orgaanisen aineen pitoisuuksille.

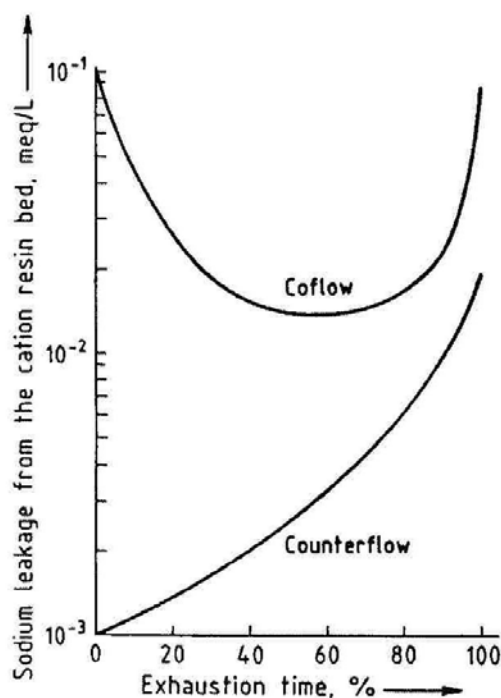
Puutteistaan johtuen myötävirtaprosessissa joudutaan käyttämään enemmän hartsia ja elvytyskemikaalia tuotettua vesimäärä kohden verrattuna muihin prosesseihin. Ylimäärät helpottavat orgaanisen aineen poistoa ja eritoten hartsin likaantumisen ehkäisyä.

2.3.4 Vastavirta täyssuolanpoisto

Myötävirtaelvytteisen prosessin puutteiden korjaamiseksi kehitettiin vastavirtaelvytteinen ioninvaihtoprosessi (kuva 21). Vastavirtaelvytteisessä prosessissa elvytyskemikaali virtaa käyttövirtaukseen nähden vastakkaisesta suunnasta, yleensä alhaalta ylöspäin. Näin puhtain elvytyskemikaali kohtaa aina puhtaimman osan hartsipatjasta. Tuloksena saavutetaan parempi käyttötalous ja pienempi ionivuoto (kuva 22). Myötävirtaelvytteisen prosessin tavoin ovat vastavirtavaihtimien vaippakorkeus ja tyhjä tila hartsipatjan yläpuolella suuri. Tehokas vastavirtahuuhtelu on mahdollinen kuten myötävirtaprosessissa.



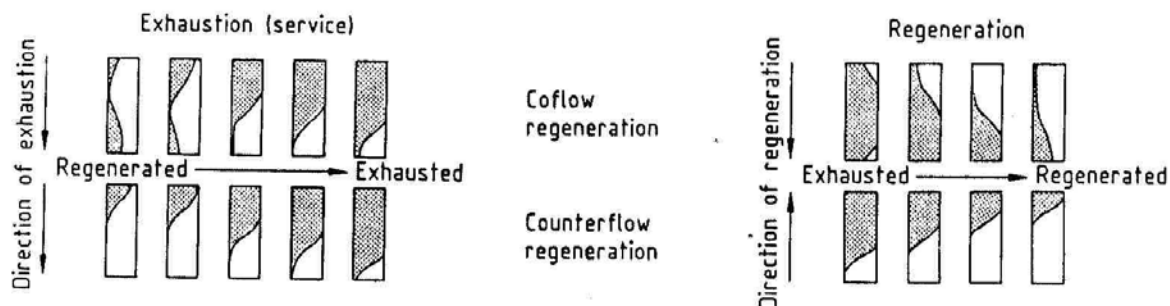
Kuva 24. Vastavirtaelvytteinen ioninvaihdin (12).



Kuva 25. Myötävirta- ja vastavirtaprosessin natrium vuoto vahvasta kationinvaihtimesta samalla kemikaalimäärällä $10 \text{ ppb Na} = 4,4 \times 10^{-4} \text{ meq/l}$ (7).

Alhaalta ylöspäin virtaava elvytysvirtaus ei saa liikuttaa hartsipatjaa. Tästä syystä vaihtimeen tuodaan joko vastapainevesi tai harvemmin vastapaineilma, joka estää patjaa liikkumasta kemikaalisyötön aikana. Patjan päästessä liikkumaan heikkenee elvytystulos huomattavasti. Jotta vastapaine saadaan tuotettua vaihtimeen, on elvytyskemikaalin keräysputkisto upotettava hartsipatjaan, yleensä noin 15 - 30 cm syvyyteen. Putkiston päälle jäävä hartsi ei osallistu ioninvaihtoon, mutta toimii kiintoaineen suodattimena. Koko hartsipatjaa ei huuhdella vastavirtaan jokaisen elvytyksen yhteydessä. Tällöin hartsipatja ei sekoitu ja parhaiten elvytetty hartsiosa on aina alimmaisena (kuva 23). Hartsipatjan yläosa kemikaalinkeräysputkiston

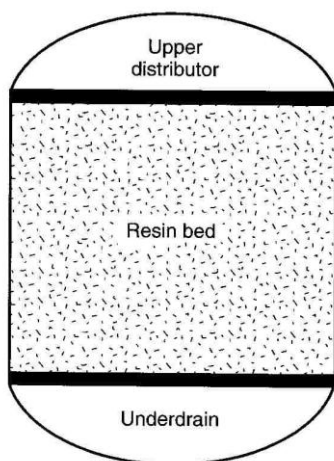
yläpuolelta huuhdellaan vastavirtaan jokaisen elvytyksen yhteydessä. Koko patjan vastavirtahuuhtelun yhteydessä suoritetaan 2 – 3 x elvytys normaalin nähden.



Kuva 26. Elvyttyneen (vaalea) ja ehtyneen (tumma) hartsialueen sijainti käyttöjakson aikana myötävirta- ja vastavirtaprosessissa (7).

2.3.5 Pakattu peti

Pakatussa pedissä (kuva 24) elvytysvirtaus on aina vastavirtaan. Hartsipatja täyttää vaihtimen kokonaan, mikäli käyttövirtaus on alhaalta ylös ja elvytys ylhäältä alas (*Amberpack*), tai lähes kokonaan, jos käyttövirtaus on ylhäältä alas ja elvytysvirtaus on alhaalta ylös (*UpCore*). Hartsitäytössä on otettava huomioon hartsin tilavuuden muutokset eri vaiheessa käyttöjaksoa. Elvytetyn ja ehtyneen hartsin välinen kokoero voi olla jopa 20 %. Mikäli elvytysvirtaus on ylhäältä alas, on elvytyskemikaalin tehokas jakautuminen hoidettu erityisillä kaksitoimisuuttimilla. Suuttimet mahdollistavat elvytyksen optimoinnin tarvittavan kemikaalimäärän ja pitkän kontaktiajan suhteen.



Kuva 27. Pakattu peti (12).

Ajettaessa elvytysvirtaus alhaalta ylös on ennen kemikaalisuuttoa pakattava peti vaihtimen yläosassa olevaa kelluvaa inerttiä hartsia vasten. Elvytysvirtaus voi olla pienempi kuin ns. pakkausvirtaus ilman, että peti putoaa alas tai pääsee liikkumaan elvytyksen aikana. Tämä mahdollistaa kontaktiajan pidentämisen halutulla kemikaalimäärällä tehokkaamman elvytyksen aikaansaamiseksi. Tässä

prosessivaihtoehdossa kontaktiaika on perinteisesti kuitenkin lyhyempi kuin ns. *Amberpackissa*. Edellä esitelty prosessi voidaan vastavirtahuuhdella. Vaihtimissa käytetyn inertin hartsin tulee olla tarpeeksi pientä, jotta ioninvaihtoharts ei karkaa sen läpi viemäriin, mutta tarpeeksi suurta päästääkseen kiintoaineen ja hajonneet hartsin kappaleet poistumaan pedistä.

Pakatuissa pedeissä, joissa käyttövirtaus on alhaalta ylös, leijuu patja käyttövirtauksessa. Tällöin kiintoaines jakautuu tasaisesti koko patjaan ja syntyvä painehäviö on pienempi kuin muissa prosesseissa joissa kiintoaineet kerrostuvat hartsipatjan pintaan noin 5 cm syvyydeltä (21). Edellä mainitussa pakatussa pedissä ei ole mahdollisuutta vastavirtahuuhteluun ja vaikka osa käyttöjakson aikana kertyneestä kiintoaineesta poistuukin elvytysten aikana kemikaalisuuttimen mukana (noin 7 %) (20), on hartsin säännöllisesti poistettava vaihtimesta erilliseen pesusäiliöön, jossa kiintoaineen erotus vastavirtahuuhtelulla suoritetaan.

Pakatut pedit yhdessä pienen partikkelikokojakautuman hartsien kanssa mahdollistavat erittäin tehokkaan kemikaalinkäytön ja tuottavat parhaimmillaan varsin hyvälaatuista vettä pienillä jätevesimäärillä. Prosessit ovat kuitenkin alttiimpia toimintahäiriöille kuin yksinkertaisemmat vaihtoehdot. Elvytysten aikainen vedenkäyttö saatetaan viedä niin minimiin, että elvytyskemikaalin ja hartsin välinen kontaktiaika jää liian lyhyeksi kaikkein hitaimmin diffundoituvien ionien poistumiseksi. Tällaisia ovat juuri orgaaniset yhdisteet ja joissain tapauksissa myös silikaatti (SiO_2), joka poistuu anioninvaihtimesta vasta viimeisien ionien joukossa elvytysuunnasta riippumatta (21).

2.4 Elvytys

Ioninvaihtosykli koostuu käyttöjaksosta sekä elvytyksestä. Elvytys on prosessivaihe, jossa käyttöjakson aikana ioninvaihtimeen sidotut ionit poistetaan hartsista ja hartsit saatetaan sellaiseen tilaan, että se on valmis uuteen käyttöjaksoon. Elvytys koostuu useasta eri vaiheesta, joiden tarkkailu hyvän käsittelyn veden laadun takaamiseksi on jopa tärkeämpää kuin käyttöjakson aikainen tarkkailu. Riippuen hieman käytetystä prosessista, on elvytyksestä eroteltavissa päävaiheet:

- vastavirtahuuhtelu
- elvytyskemikaalin syöttö
- syrjäytys
- loppupesu
- kiertopesu

Vastavirtahuuhtelu on käyttöjakson jälkeinen noin 15 min kestävä toimenpide, jossa patjaa leijuttavalla virtauksella vaihtimesta poistetaan käyttöjakson aikana sinne kertynyt kiintoainne. Huuhtelulla peti myös väljennetään (tehdään irtonaisemmaksi) kemikaalisyöttöä varten.

Elvytyskemikaalina täyssuolanpoistossa käytetään rikkihappoa (H_2SO_4) ja suolahappoa (HCl) kationinvaihtimissa sekä natriumhydroksidia, lipeää (NaOH) anioninvaihtimissa. Kationinvaihtimissa happoa ajetaan yleensä noin 50 – 120 g/l hartsia riippuen elvytyssuunnasta ja haposta. Jos syöttövesi sisältää suuria määriä kovuutta ja käytetään rikkihappoa, saatetaan joutua turvautumaan ns. portaittaiseen elvytykseen (hapon väkevyys nousee asteittain) kipsi ($CaSO_4$) saostumisen ehkäisemiseksi.

Orgaanisen aineen poiston kannalta anioninvaihtimen elvytys on merkitsevä. Anioninvaihtimet elvytetään tyypillisesti 4 % natriumhydroksidiliuoksella. Kemikaalia ja vaihdinta saatetaan lämmittää 40 – 45 °C, jopa 50 °C asteeseen paremman SiO_2 poiston aikaansaamiseksi. Riippuen prosessista kemikaali johdetaan vaihtimeen joko myötävirtaan tai vastavirtaan. Jos täyssuolanpoistosarjassa on sekä vahva anioni että heikko anioni, johdetaan kemikaali ensin vahvaan ja sitten heikkoon. Heikko anioninvaihdin elpyy helposti vahvan anionin ”jätelipeälläkin”. Tällä tavalla saavutetaan parempi kemikaalitalous. Epäorgaaniset anionit poistuvat hartsista nopeasti kontaktiajan kemikaalin ja hartsin välillä ollessa orgaanisen aineen poistumisen kannalta kriittinen. Tehokkaaseen kemikaali- ja vesitalouteen pyrkivistä prosesseista ns. *UpCore* on kontaktiajan suhteen vaikeimmassa asemassa. Se johtuu siitä, että elvytyskemikaalivirtauksen on oltava kyllin suuri pitääkseen hartsipatja pakattuna. Tämä johtaa vääjäämättä lyhyempiin kontaktiaikoihin kuin muissa prosesseissa. Taulukossa 6 esitetään eräiden käytössä olevien täyssuolanpoistolaitosten vahvojen anioninvaihtimen kemikaalinkäyttö per elvytys.

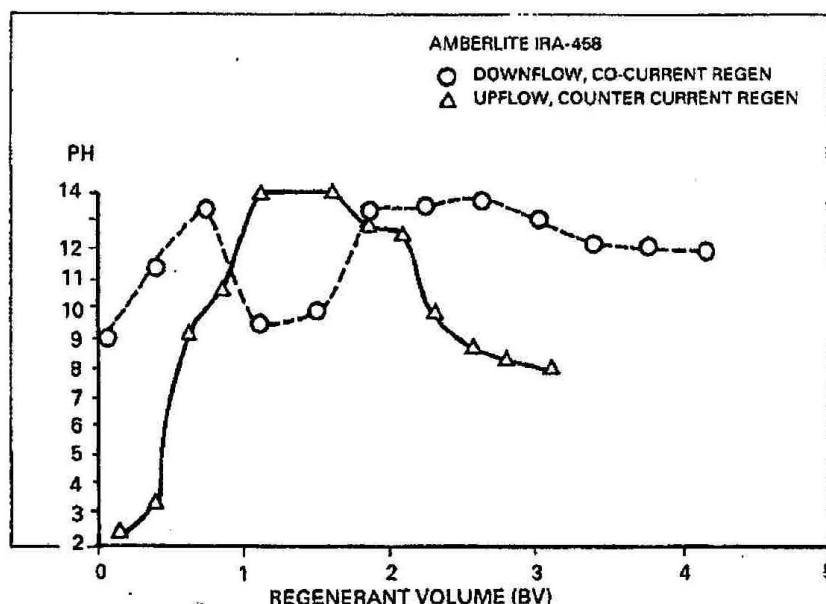
Taulukko 6. Myötävirta- ja UpCore prosessin vahvan anionin elvytyksen kemikaalisyöttö, esimerkki.

	Myötävirta	UpCore
Elvytysaste	139 g/l hartsia	72 g/l hartsia
Kemikaalinsyöttö	50 min	24 min
Syrjäytys	85 min (2,5 BV)	65 min (7 BV)
käytetty kapasiteetti	0,45 ekv/l	0,56 ekv/l
Kokonaisaika	135 min	89 min

Taulukossa 6 esitetyt arvot ovat ääriesimerkki eroista käytettyjen prosessien kesken. UpCoren suuri syrjäytysmäärä perustuu siihen, että prosessissa ei ole ns. pesuvaihetta, vaan vaihdin otetaan käyttöön kierrätyksen kautta sekä siihen, että heikko anioni on sijoitettu samaan vaihtimeen.

Merkittävää on, että yleisestikin pakatuissa pedeissä ja vastavirtaelvytteisissä anionivaihtimissa elvytyskemikaalin ja hartsin välinen kontaktiaika jää huomattavasti vähäisemmäksi kuin myötävirtaprosesseissa. Aikaisemmin esitettiin kuvaaja humushapon poistumisesta vahvasta anionivaihtimesta kemikaalisyötön funktiona (kuva 17). Kuvaajasta huomataan, että ero noin 24 min ja 50 min kemikaaliajon suhteen voi olla jopa 20 %.

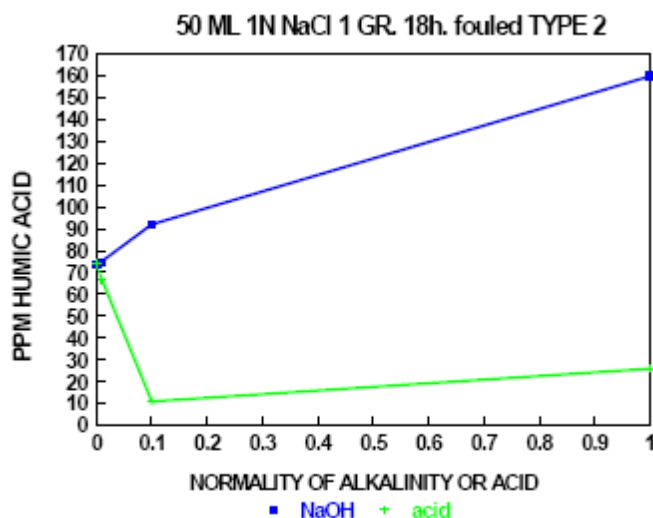
Elvytysvirtauksen suunta vaikuttaa pH:n käyttäytymiseen hartsipatjassa elvytyksen aikana. E. Zaganiaris ja G.H. Beasley (21) tutkivat elvytyssuunnan vaikutusta SiO₂ saostumiseen vahvassa anioninvaihtimessa natriumhydroksidielvytyksen aikana. Vaihdin oli ehdytetty kloridia (Cl⁻), bikarbonaattia (HCO₃⁻) ja silikaattia (SiO₂) sisältävällä vedellä. Tutkimuksen yhtenä tuloksena syntyi kuvaaja (kuva 25) pH:n muuttumisesta poistuvassa elvytyskemikaalissa.



Kuva 28. pH:n muuttuminen vahvan anioninvaihtimen elvytyksen aikana, kemikaalisyöttö (21).

Vastavirtaelvytyksessä puhdas NaOH irrottaa ensimmäisenä alimpana olevan SiO_2 hartsista. SiO_2 pysyy liukoisena kunnes vaihtimen se osa, jossa bikarbonaatti (HCO_3^-) on sitoutuneena, saavutetaan. Tällöin tapahtuu bikarbonaatin elpyminen ja elvytyskemikaalin pH puskuroituu alueelle 8 - 12 ja SiO_2 saostumisen riski on suuri. Alhaisen pH:n elvytyskemikaali saavuttaa vaihtimen ylimmän osan, jossa mm. orgaaninen aine on sitoutuneena. Näissä olosuhteissa orgaanisen aineen elpyminen ei ole tehokkaimmillaan. Kuvassa 29 esitetään kuvaaja kokeesta, jossa elvytyskemikaalin pH:ta pudotettiin lisäämällä happoa anioninvaihtimen elvytykseen. Kuvaajasta huomataan, kuinka orgaanisen aineen poistuma elvytyksessä heikkenee olosuhteiden muuttuessa happamiksi.

Myötävirtaelvytyksessä hartsipatjan yläosassa olevat orgaaniset aineet ja esim. se osa kloridia (Cl^-), joka on vuotanut edellä olevasta heikosta anionista kohtaa puhtaan elvytyskemikaalin ja diffuusio ulos hartsista alkaa. Kloridilla se on nopeaa, orgaanisella aineella hitaampaa. Elvytyskemikaalin edetessä ei vaihtoa bikarbonaattiin ja silikaattiin tapahdu. Silikaatti elpyy vasta NaOH-ylimäärällä ja yläosan orgaaninen aine kohtaa koko kemikaalisyötön ajan puhtaan elvytyskemikaalin. Jos prosessissa on heikko anioninvaihdin ennen vahvaa ja elvytyksessä kemikaali ajetaan tähän vahvasta anioninvaihtimesta voi siellä käyttöjakson jäljiltä oleva hapan vesi myös saostaa esim. orgaanista ainesta (21).



Kuva 29. Suolaelvytyksen tehokkuuden muutos emäksisissä ja happamissa olosuhteissa, koetilanne (4).

Syrjäytyksen tarkoitus on kemikaalisyöttöä vastaavalla virtauksella poistaa elvytyskemikaali hartsipatjasta. Syrjäytys on osa kemikaalisyöttöä siihen asti kunnes kemikaali on poistunut lisäten siten kontaktiaikaa. Tyypillisesti käytetään 2,5 - 3 BV:n (*Bed Volume, pettilavuus*) syrjäytysvesimääriä.

Loppupesussa vaihdin saatetaan käyttökuntoon seuraavaa käyttöjaksoa varten. Pesua jatketaan, kunnes täyssuolanpoistolaitoksen tuottaman veden laatu on vaaditulla tasolla.

Loppupesu tehdään joko ajamalla käyttövirtauksella vettä kationinvaihtimen ja anioninvaihtimien läpi viemäriin, kunnes johtokyky käsitellyssä vedessä on riittävän alhainen ja jatketaan tästä ns. kiertopesulla, jossa käsitelty vesi palautetaan vahvan anioninvaihtimen jälkeen kationinvaihtimen eteen tai pelkällä kiertopesulla. Jättämällä viemäriin pesu pois ja suorittamalla vain kiertopesu on tuotetun jäteveden määrä huomattavasti pienempi.

Orgaanisen aineen poiston kannalta loppupesun suorittaminen pelkällä kiertopesulla on ongelmallinen. Orgaaninen aine saattaa syrjäytyksen jäljiltä olla vielä vaihtimessa, ei enää hartsissa, mutta vedessä. Kiertopesun alkaessa tämä hitaimmin diffundoituva osa jää kiertämään prosessista poistumatta. Tehtyjen havaintojen perusteella (Teollisuuden Vesi) tämä on mahdollista.

3 IONINVAIHTOHARTSIEN LIKAANTUMINEN

3.1 Orgaanisen likaantumisen tunnusmerkit

Ioninvaihtohartsit likaantuvat käytössä. Likaantuminen voi olla niin vähäistä, ettei sillä ole merkitystä hartsin käyttöikään, vaan vaihtovälin määräävä kapasiteetin menetys johtuu muusta syystä. Vaihtoehtoisesti hartsin likaantuminen voi olla nopeakin prosessi ja vaikuttaa täyssuolanpoistolaitoksen toimintaan lyhyellä aikavälillä. Taulukossa 9 esitetään yhteenveto ioninvaihtohartseja likaavista komponenteista ja niiden lähteistä.

Taulukko 7. Yhteenveto ioninvaihtohartseja likaavista komponenteista ja niiden lähteistä (22).

Likaava komponentti	Lähde	Aiheutuvat ongelmat
Vahva kationi, heikko kationi		
kiintoaine	syöttövesi	suuri painehäviö, huonontunut kinetiikka
kalsium, barium	kovuus - H ₂ SO ₄ elvytys	pidentynyt huuhtelu, lyhentynyt anionijakso
rauta	syöttövesi	huonontunut kinetiikka
mikrobiologinen toiminta	syöttövesi	suuri painehäviö
polymeerit, alumiini	KemPu laitos	huonontunut kinetiikka, hartsin paakkuuntuminen
Vahva anioni, heikko anioni		
TOC	syöttövesi, riittämätön elvytys	pidentynyt huuhtelu, Na vuoto anionista
rauta	syöttövesi	huonontunut kinetiikka
mikrobiologinen toiminta	syöttövesi	suuri painehäviö
silikaatti	riittämätön elvytys	kasvava silikaattivuoto

Orgaaninen likaantuminen on yleensä se syy, miksi anioni hartsien käyttöikä jää odotettua lyhemmäksi. Johtuen hartsin ja orgaanisen aineen luonteesta likaantuminen on ensisijaisesti vahvan anionin ongelma. Korkean DVB % omaavat styreeni geelihartsit ovat alttiimpia orgaaniselle likaantumiselle, kun taas akryylihartseilla likaantuminen on harvinaisempaa. Ioninvaihdon syöttöveden LC-OCD spektrin avulla määritettyjen humuksen keskimääräisen moolimassan ja aromaattisuuden kasvaessa anionihartsin likaantumisriski kasvaa.

Orgaaninen likaantuminen on seurausta siitä, että käyttöjakson aikana anionihartsiin sitoutunut aines ei poistu täysin elvytyksen aikana, vaan jakso jaksolta kerääntyy hartsiin tukkien ioninvaihtokohtia. Anionihartsin orgaaninen likaantuminen näkyy (14, 23):

- Elvytyksessä käytetyn/tarvittavan pesuveden määrän kasvuna.
- Hartsissa olevan orgaanisen, likaavan komponentin karboksyyli-ryhmä muuttaa luonnettaan pH:n muuttuessa. Elvytyksen aikana karboksyyli-ryhmä reagoi anioninvaihtimen elvytykseen käytetyn lipeän (NaOH) natriumin kanssa muodostaen natriumkarboksylaattia. pH:n laskiessa ajojakson aikana natrium vapautuu käsiteltävään veteen heikentäen sen laatua.
- Käsitellyn veden johtokyky nousee ja pH putoaa orgaanisten happojen vuotaessa käsiteltävään veteen.
- Orgaanisen likaantumisen edetessä edelleen SiO₂-vuoto vahvasta anioninvaihtimesta kasvaa sekä
- käyttökapasiteetti pienenee huomattavasti.

Taulukossa 8 esitetään *Dowex:in* hartseille annettuja orgaanisen aineen poistoasteita sekä kuormitettavuutta. Taulukossa 9 taulukon 8 tietojen pohjalta esitetään esimerkkilaskenta teollisuudessa käytössä olevalle ns. *Amberpack* täyssuolanpoistolaitokselle.

Taulukko 8. Dowex hartseille annettuja poistoasteita sekä kuormitettavuuksia (24).

Dowex hartsit, orgaaninen kuormitus					
Hartsi	tyyppi	ilmoitettu reduktio	geelifaasin vesipitoisuus	kapasiteetti ilman suolapesua g TOC / l hartsia	kapasiteetti suolapesun kanssa g TOC / l hartsia
Marathon WBA	heikko styreeni makrohuokoinen	65 %	-	3,1	-
Marathon A	vahva styreeni tyyppi I geeli	65 %	60 - 72 %	0,6	1,0
Marathon 11	vahva styreeni tyyppi I geeli	60 %	48 - 58 %	0,8	1,5
Marathon A LB	vahva styreeni tyyppi I geeli	70 %	50 - 56 %	0,6	1,0
Marathon MSA	vahva styreeni tyyppi I makrohuokoinen	75 %	-	1,0	1,7
Marathon 550A	vahva styreeni tyyppi I geeli	75 %	55 - 65 %	0,2	0,4

Taulukko 9. Taulukon 8 pohjalta laskettu esimerkkitalanne täyssuolanpoistolaitokselle (24).

		Normaali tilanne		Kohonnut TOC syötössä ja heikko reduktio heikossa anionissa		Alhaisempi TOC sisään ja korkea reduktio kummasakin vaihtimessa	
Jakson pituus		3500 m ³		3500 m ³		3500 m ³	
syöttöveden TOC		3,2 mg/l		4,0 mg/l		2,7 mg/l	
heikon anionin reduktio		65 %		30 %		70 %	
syöttö vahvaan anioniin		1,12 mg/l		2,8 mg/l		0,61 mg/l	
vahvan anionin reduktio		60 %		65 %		75 %	
läpi tuleva TOC		0,45 mg/l		0,98 mg/l		0,20 mg/l	
Likaantumisen arvionti							
Heikkoa anionihartsia	10 000 l	0,7	g TOC / l hartsia	0,4	g TOC / l hartsia	0,7	g TOC / l hartsia
Vahvaa anionihartsia	10 500 l	0,2	g TOC / l hartsia	0,6	g TOC / l hartsia	0,2	g TOC / l hartsia

Taulukossa 9 esitetty esimerkkilaskenta kuvaa realistisia olosuhteiden muutoksia täyssuolanpoistolaitoksella ja näiden muutosten vaikutusta lopullisen veden laatuun ja hartsin likaantumismahdollisuuteen, kun arviointityökaluina on hartsitoimittajan antamia lähtötietoja. Tarkastelusta nähdään, että vahva anioni saattaa altistaa irreversiibelille orgaaniselle likaantumiselle ilman säännöllistä suolapesua. Vahvaa anionina edeltävän vaihtimen orgaanisen aineen poistotehokkuudella on likaantumisen ehkäisyssä erittäin suuri merkitys.

Hartsin orgaanisen likaantumisen ehkäisevää hartsivalintaa varten on kehitetty ns. likaantumisindeksi. On huomattava, että likaantumista kestävä hartsi ei ole yhtä kuin tehokkaasti orgaanista ainetta poistava hartsi. Likaantumisindeksi N lasketaan seuraavasti (7):

$$N = \frac{\text{mg KMnO}_4}{\text{meq/l epäorgaanisia anioneja}}$$

N arvojen perusteella hartsit kestävät orgaanista likaantumista taulukon 10 mukaisesti.

Taulukko 10. Anionihartsien kestävyys orgaanista likaantumista vastaan (7).

Hartsityyppi	N
styreeni geeli tyyppi I	2
styreeni makrohuokoinen tyyppi I	4
styreeni geeli tyyppi II	6
styreeni makrohuokoinen tyyppi II	8
akryyli vahva anioni	20
styreeni heikko anioni	20
akryyli heikko anioni	40

Orgaanista likaantumista voidaan arvioida laboratoriossa tehtävien likaantumismääritysten avulla. Määrittämisessä hartsissa oleva orgaaninen aine pestään pois standardin mukaisesti ja analysoidaan. Likaantumisen aste saadaan vertaamalla TOC määrää hartsinäytteen massaan standardin D-5042-90 (*Standard Test Method for Estimating the Organic Fouling of Particulate Anion Exchange Resins*) mukaisesti (taulukko 11).

Taulukko 11. Likaantuneisuusluokitus, D-5042-90.

c/g märkää hartsia	Likaantumisen aste *)
0...1	erittäin matala
1...2	matala
2...5	kohtuullinen
5...10	voimakas
10 tai enemmän	vakava

3.2 Suolapesu

Anionihartsin kapasiteettia ja eritoten sen vahvaa kapasiteettia voidaan palauttaa, jos orgaaninen aine saadaan ulos hartsista. Suolapesu on edellä kappaleessa 2.3.1 kuvatun kaltaisen NaCl elvytys/pesun variaatio normaalisti OH⁻-syklissä toimivalle anioninvaihtimelle.

Suolapesussa hartsia perinteisesti pidetään lämmitetyssä (50 °C), alkaloidussa suolaliuoksessa (1 % NaOH ja 10 % NaCl) muutamasta tunnista useampaan, pisimpien käsittelyiden kestäessä ns. ”yön yli”. Suolapesun onnistumista ja riittävää kestoaikaa tulisi seurata elvytysjäteveden värin muutoksesta, TOC mittauksilla ja hartsin värin muutoksesta (kuva 26).



Kuva 30. Suolapestyn (oikea) ja orgaanisesti likaantuneen (vasen) hartsin välillä saattaa olla hyvinkin selkeä värierö (23).

Suolapesun alussa helpoiten irtoava orgaaninen aines värjää elvytysjäteveden keltaiseksi (fulvohapot), värin tummuessa ajan kuluessa, kun molekyylikooltaan isommat humushapot irtoavat hartsista (23). Jäteveden värin muututtua kirkkaaksi saattaa se edelleen sisältää suuriakin määriä orgaanista ainetta.

4 HARTSIKOKKEET JA LC-OCD

Osana tätä selvitystä Teollisuuden Vesi teki joukon hartsikokeita ja teetti Rauman (Oy Metsä-Botnia Ab) ja Kotkan (Stora-Enso Oyj) lisävesiprosessista aiemmin esitetyt LC-OCD analyysit.

Hartsikokeet jaettiin kahteen osaan; Raumalla ja Kotkassa käytössä olevien hartsien tutkimiseen (orgaaninen likaantuminen, kapasiteetti) sekä uusien, tavallisten kaupallisten hartsien tutkimiseen (orgaaninen kapasiteetti). Tarkoituksena tutkimuksissa oli määrittää kyseisten hartsien toimintaedellytykset olosuhteissa, joissa syöttövedessä on korkea orgaanisen aineen pitoisuus. Uusien hartsien orgaanisen kapasiteetin määrittämisessä käytettiin Rauman kemiallisesti käsiteltyä vettä.

Rauman ioninvaihtoprosessi on ns. *Amberpack*. Kotkan täyssuolanpoistolaitos toimii myötävirtaprosessina. Tulokset käytössä olevien hartsien tutkimuksista esitetään taulukossa 12. Vahvojen anionien käyttöiät ovat samaa luokkaa. Rauman heikko anioni on otettu käyttöön vain 1 – 2 viikkoa ennen analysointia Kotkan hartsin ollessa vanhempi. Kotkan vahvan anionin näyte oli otettu hartsipatjan yläosasta eikä edusta koko vaihdinta. Prosessissa vahva anioninvaihdin toimii tuottaen vaaditun tasoista vettä. Se oli myös kohtalaisen vahvasti orgaanisesti likaantunut. Kapasiteettimääritys ennen orgaanisen aineen poistoa osoitti hartsin olevan toimintakyvytön, kapasiteetin ollessa 0 eq/l. Orgaaninen aine poistettiin hartsista hapettavalla kemikaalilla (persulfaatti). Taulukossa 11 esitetään käsittelyn jälkeisen kapasiteettimäärityksen tulos. Määrityksestä huomataan orgaanisen likaantumisen aiheuttaman kapasiteetin laskun olevan palautettavissa.

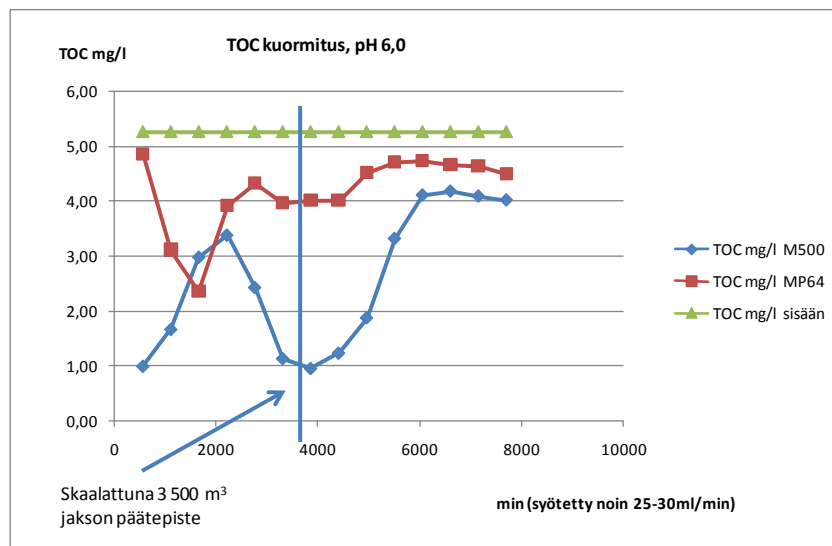
Taulukko 12. Likaantuneisuusluokitus, D-5042-90 ja kapasiteettimääritykset, Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins.

	Kotka heikko anioni (MP64)	Rauma heikko anioni (MP64)	Kotka vahva anioni * (M500)	Rauma vahva anioni (M500)	uusi heikko anioni	uusi vahva anioni
vahva kapasiteetti (eq/l)	0,08	0,21	0,8	0,69	0 - 0,3	1,1 - 1,3
kokonaiskapasiteetti (eq/l)	0,9	1,15	1,13	0,86	1,2	1,1 - 1,3
orgaaninen likaantuminen (C/g hartsia)	1,06	0,14	2,3	1,13	-	-
likaantumisen aste	matala	erittäin matala	kohtuullinen	matala		

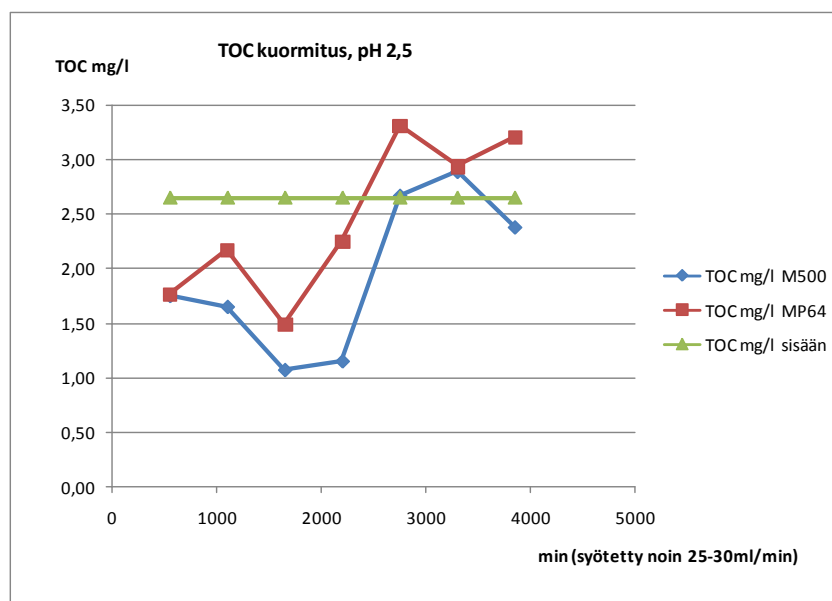
* = Kotkan vahvan anionin kapasiteetit orgaanisen likaantumisen poiston jälkeen.

Uusilla hartseilla (MP64, heikko/keskivahva styreeni makrohuokoinen anioni ja M500, vahva styreeni geeli anioni) tehtiin orgaanisen aineen kapasiteettikoe läpivirtauskokeena 2 g hartsinäytteille käyttäen Rauman kemiallisesti käsiteltyä vettä pH:ssa 6,0 ja 2,5 (kationivaihdettu) TOC pitoisuudet olivat vastaavasti 5,26 mg/l ja 2,53 mg/l. Ennen kokeita hartseissa valmistuksen jäljiltä oleva orgaaninen aine pestiin

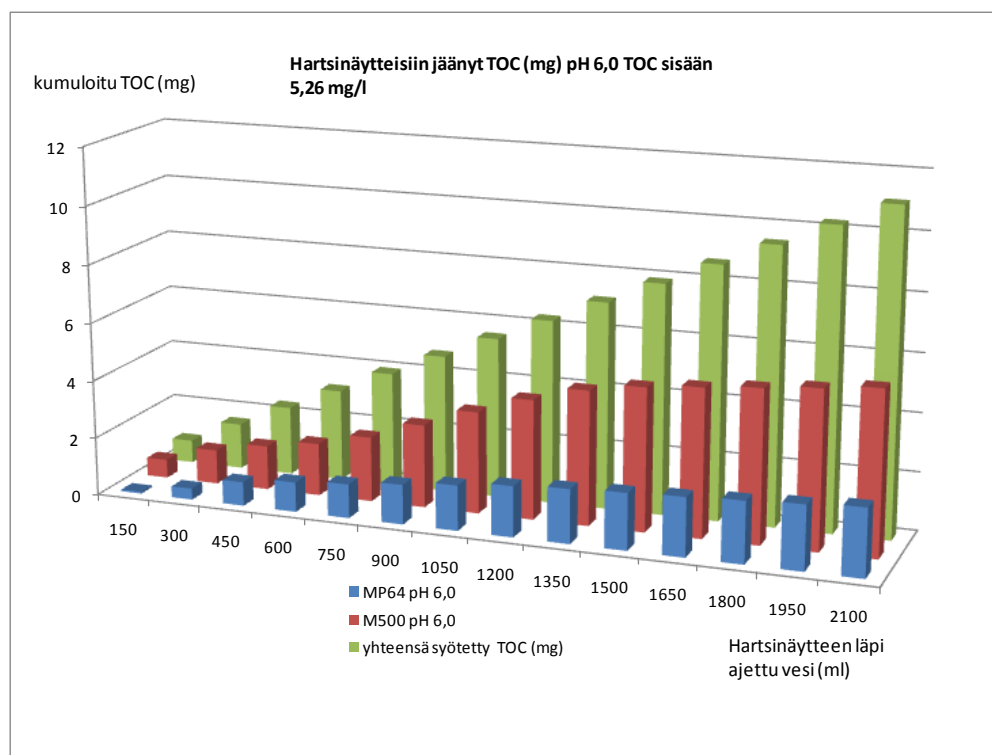
pois. Hartsit elvytettiin OH^- -muotoon. Virtausnopeudet läpivirtauskokeessa olivat M500 150 m/h ja MP64 93 m/h. Kokeiden tuloksia esitetään kuvaajissa 31 – 34.



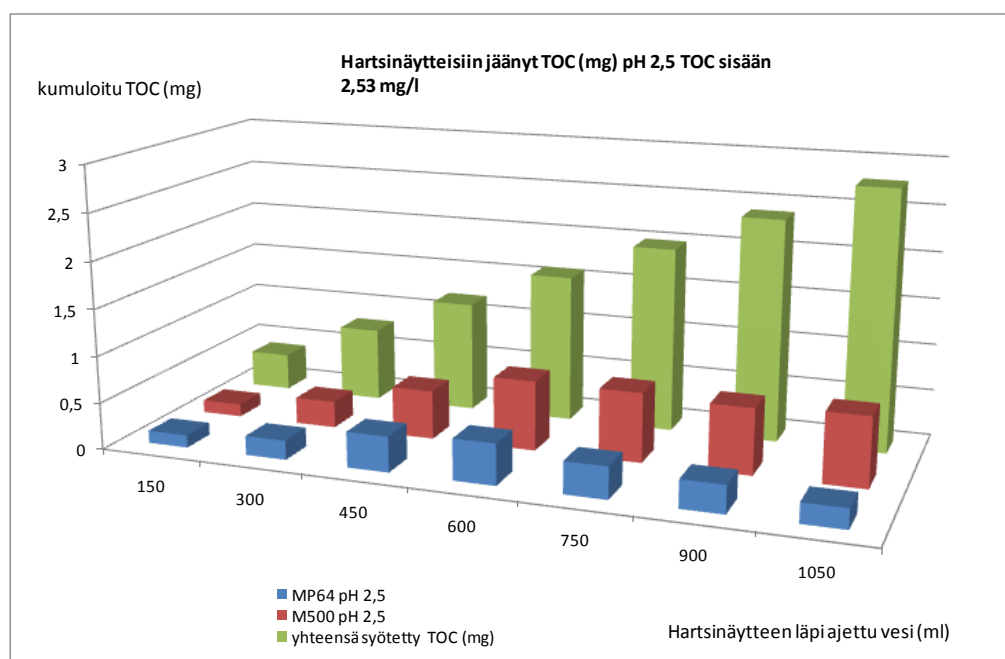
Kuva 31. Uusien hartsien TOC kuormitus pH 6,0 koetilanne.



Kuva 32. Uusien hartsien TOC kuormitus pH 2,5 koetilanne.



Kuva 33. Uusien hartsien TOC kuormitus, hartsiin kokeen aikana jäänyt orgaaninen aine, pH 6,0 koetilanne.



Kuva 34. Uusien hartsien TOC kuormitus, hartsiin kokeen aikana jäänyt orgaaninen aine, pH 2,5 koetilanne.

Laboratoriomittakaavan läpivirtauskokeissa hartsipatjan paksuus jää liian matalaksi ja virtausnopeus liian suureksi, jotta tulokset olisivat sellaisenaan suhteutettavissa prosessimittakaavaan. TOC reduktiot ovat myös pienempiä kuin prosessissa.

Tuloksista huomataan kuitenkin, että:

- Korkeammassa pH:ssa saavutetaan vahvassa anionissa parempi orgaanisen aineen poisto.
- Matalammalla pH:lla kumpikin hartsi antaa koejakson aikana (1 050 ml, 226 min $\approx 3\,500\text{ m}^3$) ulos korkeamman TOC pitoisuuden kuin syötössä. Vahvan anionin kohdalla kyse on todennäköisemmin orgaanisen aineen esiintymisestä vedessä osittain ionisoitumattomana. Heikon anionin kohdalla ilmiö johtuu lisäksi suuremmasta kuormittavasta ionimäärästä neutraalien epäorgaanisten suolojen ollessa nyt kationivaihtimen jälkeen mineraalihappoina jääden heikkoon anioniin. Huomattavaa on, että tämä on heikon anionin normaali toimintaympäristö.
- Heikon anionin orgaanisen aineen poistotehokkuus on huonompi kuin vahvan.
- Rauman $3\,200\text{ m}^3$ jakson pituuteen suhteutettuna orgaaninen jo hartsiin sidottu aine ei vuoda käsiteltyyn veteen vaikka vuotoa heikosta anionista tapahtuisikin.
- pH:ssa 6,0 (vahvan anionin todellinen toimintaympäristö) koejakson kokonaisreduktio on 65 % (taulukko 13).

Taulukko 13. Uusien hartsien orgaaninen aineen poistokoe.

	pH 6,0 TOC 5,26 mg/l		pH 2,53 TOC 2,65 mg/l	
	MP64	M500	MP64	M500
keskimääräinen TOC reduktio	28 %	65 %	8 % *	27 %
jakson aikana hartsiin jäänyt TOC	0,5 g/l hartsia	1,2 g/l hartsia	0,07 g/l hartsia	0,26 g/l hartsia

* = reduktio oli 28 % ennen orgaanisen aineen läpituloa kesken koejaksoa.

Teetetyt LC-OCD analyysiraportit on esitetty kokonaisuudessa liitteissä 1-3.

Raporttien ioninvaihtoa koskevasta osiosta voidaan todeta, että:

- Rauman humussuodatin ei toimi, LC-OCD-analyysitulosten perusteella humussuodattimen orgaanisen aineen reduktio tulisi olla noin 60 % - 65 %.
- Anionihartsit poistavat erittäin tehokkaasti poistettavissa olevat jakeet (taulukko 14) läpi tulevan orgaanisen aineen ollessa biopolymeerejä ja pienen molekyylipainon neutraaleja yhdisteitä kuten urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), joka tunnistettiin Rauman lisäveden korkean TOC-pitoisuuden pääaiheuttajaksi.
- Ioninvaihdolla ei esitettyjen laitosten lisäveden TOC-pitoisuus ole pudotettavissa, vaan vaatii lisävaiheita tai muutoksia vedenkäsittelyprosessiin.

Taulukko 14. LC-OCD analyysi, reduktiot ioninvaihdossa.

Reduktiot ioninvaihdossa (ei scavenger)								
	DOC	Hyrdofobi nen DOC	Hydrofiili nen DOC	BIO- polymeerit	Humus	Hajoamis tuotteet	LMW neutraalit	LMW hapot
Kotka (23.11.2009)	94 %	79 %	95 %	89 %	100 %	99 %	84 %	0 %
Rauma I (28.10 - 2.11.2009)	81 %	64 %	82 %	72 %	100 %	99 %	43 %	0 %
Rauma II (1.12.2009)	89 %	58 %	90 %	52 %	100 %	98 %	69 %	89 %

5 MUUT MENETELMÄT TOC:N POISTOSSA

Orgaanisen aineen poisto perinteisten menetelmien lisäksi on noussut puheenaiheeksi soodakattiloilla tapahtuneiden vaurioiden takia. Toisaalta tavoitteena on kehittää soodakattilaa läpivirtauskattilaksi. Se tarkoittaa, että lisäveden laadun on täytettävä aikaisempaa korkeammat laatuvaatimukset:

- < 10 µg Na
- < 20 µg SiO₂
- < 0,2 µS/cm kationivaihdettu johtokyky
- < 0,2 mg/l TOC

LC-OCD-analyyseistä (liitteet 1-3) voimme nähdä, että kemiallinen saostus ja ioninvaihto ovat tehneet osuutensa lisäveden puhdistamisessa. Veteen jäljelle jääneet komponentit ovat joko pienimolekyyllisiä neutraaleja komponentteja tai biopolymeerejä. Lisäksi mukana voi olla pieniä määriä hydrofobisia komponentteja esim. jälkisaostuksessa muodostuneita flokkeja. Näiden poistamiseksi eivät nykyisin käytössä olevat menetelmät riitä. Jos veden orgaanisen aineen pitoisuutta halutaan edelleen pudottaa, on käsittelyä muutettava jotenkin esim. lisäämällä uusia prosessivaiheita tai korvaamalla käytössä olevia uusilla menetelmillä.

Ongelmia aiheuttavien komponenttien ollessa varauksettomia yhdisteitä on niiden poistomenetelmien perustuttava johonkin muuhun tekniikkaan. Mahdolliset tekniikat ovat

- adsorptio esim. aktiivihiileen tai vastaavaan materiaaliin
- aineiden muuttaminen esim. ioninvaihdolle edullisempaan muotoon hajottamalla ne osittain orgaanisiksi hapoiksi tai hiilidioksidiksi (UV-tekniikka)
- suodatus kalvotekniikalla niin, että jopa kaikkein pienimolekyyllisimmät neutraalit komponentit suodattuvat (käänteisosmoosi ja nanosuodatus)

6 AKTIIVIIHILISUODATUS

6.1 Yleistä

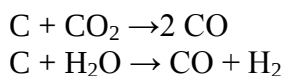
Aktiivihiiiltä käytetään erittäin usein kattilaveden käsittelyssä kloorin poistoon vedestä suojelemaan käänteisosmoosikalvoja tai ioninvaihtoa kloorilta (25). Sitä käytetään myös orgaanisen aineen poistoon vedestä, jolloin estetään mm. käänteisosmoosikalvojen ja ioninvaihtomassojen likaantumista. Käyttötarkoitus vaikuttaa aktiivihiihliuodattimien mitoittamiseen, sillä aktiivihiihliuodattimen kapasiteetti kloorin poistoon on 10-30 kertaa suurempi kuin orgaanisen aineen poistoon.

Aktiivihiiiltä käytetään vedenpuhdistukseen sekä jauhomaisena (powdered activated carbon – PAC) että rakeisena (granular activated carbon – GAC). Jauhomaisella aktiivihiihliellä on suuri pinta-ala ja se adsorboi täten tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä. Sen käyttö on kuitenkin käytännössä hankalaa, koska se pitää syöttää käsiteltävään veteen ja jälkeenpäin erottaa vedestä, minkä lisäksi tulevat mahdolliset pölyhaitat sitä käsiteltäessä. Normaalisti vedenpuhdistuksessa käytetäänkin rakeista aktiivihiiiltä. Suodatus rakeisella aktiivihiihliellä tapahtuu avonaisissa suodatinaltaissa tai suljetuissa suodattimissa joko paineellisesti tai painovoiman avulla. Kattilaveden puhdistuksessa käytetään usein suljettuja suodattimia. Kuva 35 esittää esimerkin aktiivihiihliuodattimesta. Orgaanisen aineen poiston lisäksi aktiivihiihliuodatin voi toimia samalla myös kiintoaineen ja sameuden poistajana.

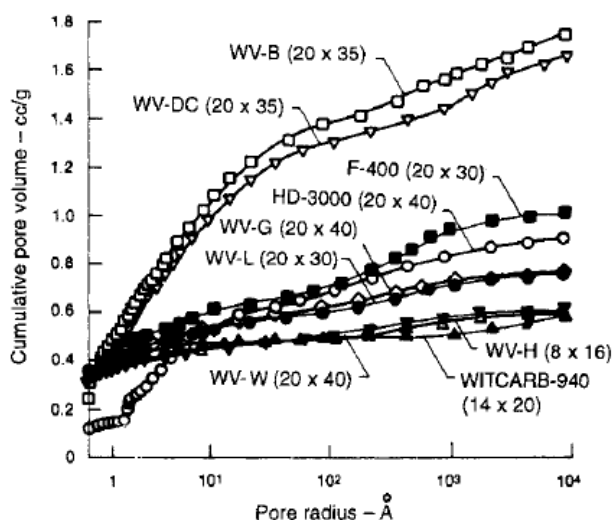


Kuva 35. Periaatekuva aktiivihiihliuodattimesta.

Aktiivihiihen ominaisuuksiin vaikuttaa raaka-aine, josta hiili on tehty. Aktiivihiiiltä voidaan valmistaa mm. puusta, ruskohiilestä, kivihiilestä, kookospähkinän kuoresta, sahanpurusta, turpeesta tai raakaöljyn jätteistä. Raaka-aine prosessoidaan ensin kuivaamalla ja hiililyttämällä. Hiililytyksessä raaka-aine kuumennetaan 800-1000 °C lämpötilaan uunissa hapettomassa tilassa. Hiilen aktivointi tehdään käsittelemällä hiili hapettavalla höyryllä (esim. vesihöyryn ja hiilidioksidin seos) 800-1100 °C lämpötilassa aiheuttaen esim. reaktiot:



Prosessissa syntyvät kaasut luovat hiileen erittäin huokoisen rakennelman antaen sille suuren pinta-alan (luokkaa 1000 m²/g hiiltä). Huokoskokojakaumat ja saatava pinta-ala vaihtelevat paljon riippuen aktiivihiilen raaka-aineesta ja valmistusprosessista. Kuvassa 36 on annettu esimerkkejä, kuinka huokoskokojakauma voi suuresti vaihdella eri aktiivihiilien välillä.



Kuva 36. Esimerkkejä huokoskokojakaumasta eri aktiivihiilillä (26).

Yleisesti käytetty keino ilmaista aktiivihiilen adsorptiokapasiteetti on jodiluku (iodine number). Jodiluku on jodin määrä (mg) joka on adsorboitunut grammaan hiileen tasapainotilanteessa ja standardiolosuhteissa. Jodin pitoisuus testissä on 0,02 N. Jodinumero antaa kuvan kuinka paljon pienimolekyylisiä yhdisteitä aktiivihiili adsorboi. Vedenkäsittelyssä käytetään yleensä aktiivihiiltä, jonka jodi-luku on yli 850 (27).

Adsorptio-isotermi on adsorboituneen aineen määrän suhde sen pitoisuuteen ympäröivässä liuoksessa tietyssä lämpötilassa ja tasapainotilassa. Empiirisiä kaavoja on useita, mutta yksi useimmiten käytetty on Freundlichin yhtälö kuvaamaan kokeellista isotermi tuloksia:

$$q_e = K \times C_e^{\frac{1}{n}}, \text{ jossa}$$

q_e = tasapainotilassa aktiivihiileen adsorboituneen aineen suhde aktiivihiilen massa (mg/g),

C_e = adsorboitavan aineen pitoisuus tasapainotilassa (mg/l),

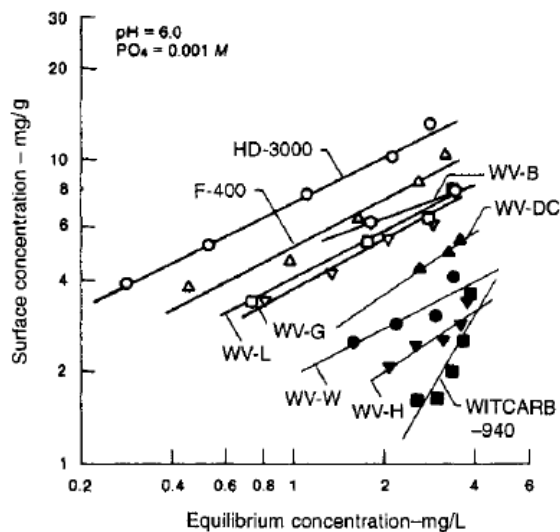
K = vakio (l/g) joka liittyy aktiivihiilen adsorptiokapasiteettiin ja

$1/n$ = suhdeluku, joka ilmaisee, kuinka voimakkaasti aine on adsorboitunut hiileen.

Isotermi voidaan määrittää yksinkertaisella panoskokeella, jossa esim. eri määriä aktiivihiihlä annostellaan liuokseen, jossa poistettava yhdiste on. Jokaiselle aktiivihiihlän määrälle mitataan adsorboitavan aineen pitoisuus tasapainotilassa jolloin myös pystytään laskemaan aktiivihiihlän adsorboitunut määrä. Yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Kun tulokset $\log(q_e)$ ilmoitetaan graafisesti $\log(C_e)$:n funktiona, pystytään K ja $1/n$ määrittämään. On pidettävä mielessä, että yhtälö ei ole voimassa kun aktiivihiihlän adsorptiokapasiteetti on käytetty loppuun (kyllästetty). Yhtälöä voidaan käyttää tutkittaessa, kuinka hyvin poistettavat yhdisteet adsorboituvat aktiivihiihlän, verrattaessa eri aktiivihiihlä ja myös alustavaan mitoittamiseen. Kuva 37 esittää isotermejä fulvohapolle eri aktiivihiihlillä osoittaen huomattavia eroja adsorptiokapasiteeteissa. Adsorptiokapasiteettiin vaikuttavat aktiivihiihlän pinta-ala, huokoskokojakauma ja pintakemia. Suurimolekyyliset aineet eivät pääse tunkeutumaan pienimpiin huokosiin. Hydrofobiset yhdisteet adsorboituvat paremmin kuin hydrofiiliset.



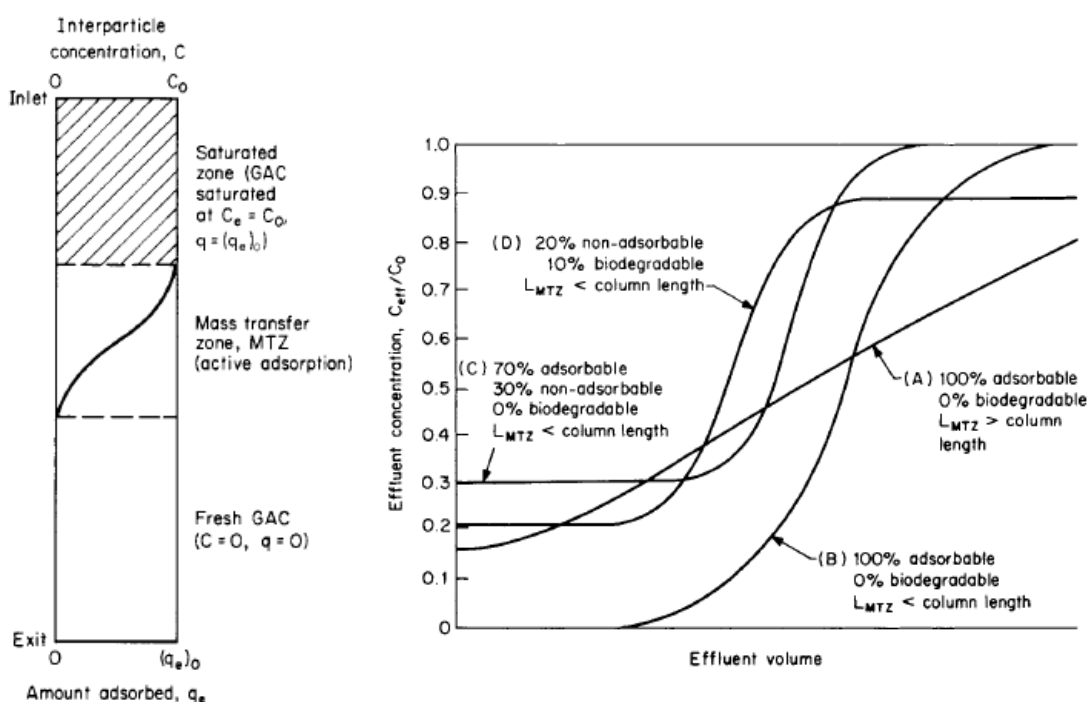
Kuva 37. Isotermejä turpeesta eristetylle fulvohapolle (26).

Veden määrä (Y), joka voidaan käsitellä aktiivihiihlän tilavuusyksikköä kohti, voidaan karkeasti arvioida yhtälöllä:

$$Y = \frac{q_e}{(C_0 - C_l)} \times \rho_{GAC}$$

Jossa C_0 on puhdistettavan veden pitoisuus, C_l on korkein hyväksyttävä käsitellyn veden pitoisuus (breakthrough) ja ρ_{GAC} on aktiivihiihlän tiheys. Yhtälö antaa Y:lle vain karkean arvion, koska sen takana on useita oletuksia mm. se sopii vain hyvin korkeille suodattimille tai sarjassa oleville suodattimille. Realistisempi arvio on olettaa, että todellinen Y on noin 25-50% lasketusta arvosta (27).

Se osa aktiivihiilisuodattimesta, jossa adsorptio tapahtuu, on adsorptiorintama (mass transfer zone – MTZ) kuva 38 a. Aktiivihiili rintaman yläpuolella on täysin kyllästetty adsorboitavalla aineella ($C_e = C_0$), kun taas hiili rintaman alapuolella ei ole vielä altistunut poistettaville aineille ja pitoisuudet ovat nollan luokkaa. Aktiivihiilisuodatin on mitoitettava siten, että se on korkeampi kuin adsorptiorintaman pituus (L_{MTZ}), sillä muussa tapauksessa alkaa suodatin välittömästi vuotamaan TOC:a (käyrä A kuvassa 38 b).



Kuva 38. Adsorptiorintama aktiivihiilisuodattimessa (a) ja läpilyönti suodatetulla vedellä riippuen veden laadusta (b) (28).

Normaalisti on suositeltavaa, että puhdistusprosessissa on vähintään kaksi, mielusti kolme aktiivihiilisuodatinta rinnakkain. Tällöin toista huuhdeltaessa tai hiiltä vaihdettaessa, toinen suodatin on toiminnassa. Suodatus voi tapahtua yksi- tai kaksivaiheisena (yksi suodatin tai kaksi peräkkäin sarjassa). Kahdella suodattimella sarjassa pystytään optimoimaan aktiivihiilen kulutus, koska ensimmäinen suodatin voidaan ajaa kyllästymispisteeseen asti seuraavan aktiivihiilisuodattimen vielä poistaessa orgaanista ainesta. Tässä vaiheessa ensimmäisen suodattimen hiili vaihdetaan (tai regeneroidaan). Normaalisti prosessi on suunniteltu siten, että suodattimien järjestys pystytään vaihtamaan. Hiilen vaihdon tapahduttua vesi johdetaan ensin jälkimmäisen suodattimen kautta. Näin pystytään aktiivihiilen käyttö maksimoimaan. Jos prosessissa on vain yksi suodin, joudutaan hiili vaihtamaan, kun

TOC pitoisuus käsitellyssä vedessä saavuttaa raja-arvon (C_B) (breakthrough concentration) vaikka hiilen adsorptiokapasiteettia ei ole täysin käytetty.

Aktiivihiehillä on rajoitettu kapasiteetti. Sitä ei voi regeneroida puhdistuslaitoksella samalla tavalla kuin ioninvaihtohartseja, joten kapasiteetin loputtua se on lähetettävä tehtaalle regeneroitavaksi tai kokonaan vaihdettava, riippuen siitä kumpi vaihtoehto tulee taloudelliseksi. Muita syitä hiilen vaihtamiseen ovat liiallinen biofilmin muodostus, raudan sakkautuminen hiilen pinnalle tai sen liiallinen fyysinen mureneminen.

Tärkeä aktiivihieლისუოდattimen mitoitusarvo on viipymä (empty bed contact time – EBCT). Mitoitusarvoista oleelliset ovat pedin syvyys ja viipymä. Suunnitteluarvojen alittaminen johtaa huonolaatuiseen veteen. Aktiivihiehi poistaa tehokkaasti klooria virtaamalla noin 16 BV/h, mutta orgaanisen aineen adsorptioprosessi on hitaampi ja vaatii pidempiä kontaktiaikoja. Yleisesti virtaamia 8 BV/h käytetään orgaanisen aineen poistolle (29). Kloorin poisto tapahtuu nopeasti, sillä alle 60 sekunnin kontaktiajoilla saavutetaan yli 99% poistuma. Orgaanisen aineen vaatima viipymä on useita minutteja.

6.2 Aktiivihieლისუოდattimen mitoituksesta

Aktiivihieლისუოდattimen mitoitukseen vaikuttavat tekijät (28):

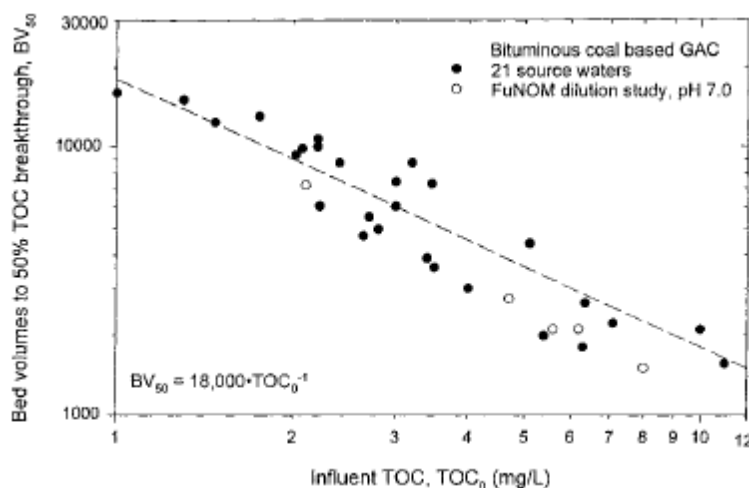
Aktiivihieლის raekoko: Yleisesti ottaen on totuus, että mitä pienempi raekoko, sitä parempi adsorptio ja sameuden (kiintoaineen) poisto. Toisaalta pienempi raekoko lisää painehäviötä suodattimessa ja myös painehäviön kasvunopeutta. Pienirakeinen aktiivihiehi voi olla myös vaikea huuhdella. Aktiivihiehi on kevyempää kuin hiekka tai antrasiitti ja riittävä vastavirtahuuhtelu voi olla hankala järjestää, sillä aktiivihiehi voi virtauksen vaihdellessa huuhtoutua viemäriin. Raekoon valinta on näiden tekijöiden kompromissi ja tavallisia raekokoja ovat 40...10 mesh (0,425...1,70 mm).

Viipymä, pedin korkeus, hydraulinen kuormitus: Viipymä on tärkeimpiä suunnitteluparametreja ja tässä yhteydessä käytetään usein aktiivihiehilipedin kokonaistilavuutta ilman hiiltä ns. ”empty bed contact time” (EBCT). Teoriassa, kun EBCT kasvaa (tai pedin korkeus), aktiivihieლის käyttöikä pitenee tiettyyn rajaan asti. Viipymän lisääminen tietyllä virtaamalla lisää investointikustannuksia suuremman suodattimen muodossa, mutta pienentää käyttökustannuksia harvemman hiilen vaihdon muodossa. Varmimmin tämä pystytään tutkimaan pilot-kokeilla. Hydraulinen kuormitus ei yleensä vaikuta adsorptioon, mutta on olennainen mitoitustekijä, jos kiintoaineen poisto on orgaanisen aineen poiston lisäksi suodattimen käyttötarkoitus. Hydraulisen kuormituksen lisääminen lisää myös painehäviötä. (Tyypillisiä arvoja ovat 7-10 m/h). Kun yksittäisille yhdisteille löytyy kirjallisuudesta mitoitusarvoja (K ja $1/n$), TOC:n poistossa on kysymys monimutkaisesta tuntemattomien yhdisteiden seoksesta ja tarkka mitoitus vaatii testit kyseiselle vedelle. Taulukossa x on esitetty arvoja 47 eri täyden mittakaavan laitokselle.

Taulukko 15. Mitoitusarvoja aktiivihiilisuodattimelle veden puhdistuksessa (30).

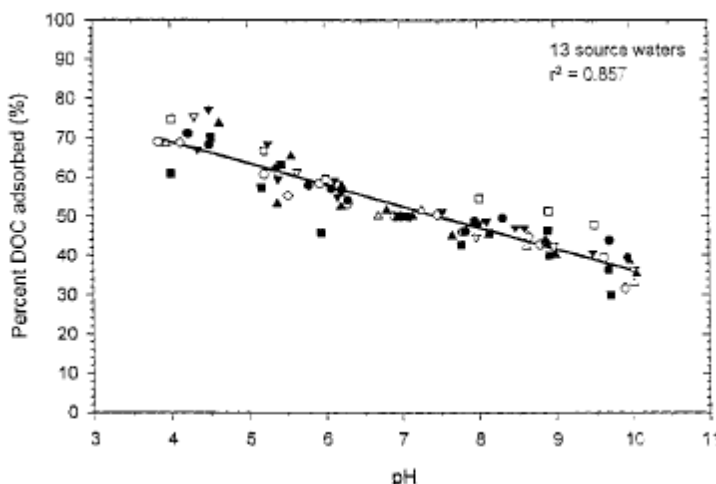
Parametri	Keskiarvo	vaihteluväli	Tyypilliset arvot
Viipymä (min)	10	3-34	5-24
Pedin syvyys (m)	1	0,2-8	0,5-4
Hydraulinen kuorma (m/h)	6	1,9-20	2,6-17
Syöttöveden TOC (mg/l)	3,5	1-16	2-6

Kapasiteetti: Orgaanisen aineen määrä vaikuttaa aktiivihiilen kapasiteettiin. Kuva 39 näyttää syöttöveden TOC:n vaikutuksen aktiivihiilen kapasiteettiin/käsiteltävän veden määrään (50% breakthrough) koottuna eri tutkimuksista eri vesille. Hyvä esikäsittely esim. koagulaatiolla ja kiintoaineen erotuksella vaikutetaan aktiivihiilikäsittelyn talouteen.



Kuva 39. Orgaanisen aineen määrä puhdistettavassa vedessä ja aktiivihiilisuodattimen kapasiteetti petitilavuuksina (Bed Volumes, BV) (31)

Veden pH: Orgaanisten happojen ja emästen adsorptioon vaikuttaa veden pH. Yleisesti aineet adsorboituvat sekä dissosioituneina ja ei-dissosioituneissa muodoissaan. Aktiivihiili kuitenkin adsorboi huonommin dissosioituneita molekyylejä. Kuva 40 esittää pH:n vaikutuksen orgaanisen aineen adsorptioon 13 eri raakavedelle. Tässä tapauksessa yhden pH-yksikön lasku paransi TOC:n poistoa 6 %. Koagulaatiolla on positiivinen vaikutus aktiivihiilipuhdistukseen sekä vähentyneen TOC:n että alentuneen pH:n muodossa. Myös lämpötila on otettava mitoituksessa huomioon.



Kuva 40. pH:n vaikutus orgaanisen aineen poistoon aktiivihiilellä (31).

Fe ja Mn: Rauta ja mangaani saostumat vähentää adsorptiokapasiteettia.

Muut epäpuhtaudet: Aktiivihiilestä ”vuotaa” alkaalisia oksideja, jotka voivat nostaa käsitellyn veden pH:ta ja aiheuttaa ongelmia muussa vedenkäsittelyprosesseissa (29). Jotkut aktiivihiilet voivat vuotaa myös merkittäviä määriä silikaattia (32). Happopestyjä aktiivihiiliä on tarjolla, joilla tämä ei ole vastaava ongelma. Happopesty aktiivihiili tulee käyttökustannuksiltaan kalliimmaksi.

Huuhtelu: Huuhtelussa on tärkeää, että peti ei sekoitu. Suhteellisen laajalla raekokojakaumalla autetaan kerrostumisen säilymistä (uniformity coefficient/tasaisuuskerroin > 1,5). Aktiivihiilisuodattimet pitää huuhdella säännöllisin väliajoin vastavirtapesulla sekä kiintoaineen poistamiseksi että pedin kuohkeuttamiseksi/kanavoimisen estämiseksi. Tätä varten jätetään normaalisti pedin yläpuolelle suodattimessa tilaa 50 % pedin korkeudesta, jotta peti voi huuhtelussa laajentua ilman, että aktiivihiili karkaa huuhteluveden mukana. Huuhtelujen väli pidetään mieluiten mahdollisimman suurena, koska pedin sekoittuminen saattaa johtaa huonompaan puhdistustulokseen. Takaisinhuuhtelun tarve riippuu monista tekijöistä: hydraulinen kuorma, kiintoaineen määrä käsiteltävässä vedessä, hiilen raekoko, pedin korkeus jne. Tavanomaiselle aktiivihiilelle (0,43-1,7 mm tai 12x40 mesh) on kiintoainekapasiteetti 4,9...9,8 kg/m² (33). EPRI (1999) (25) antaa taulukon 16 mukaiset huuhteluvälit eri hydraulisille kuormille ja kiintoainepitoisuuksille olettaen kapasiteettia 7,3 kg/m². Huuhtelua tarvitaan lisäksi poistamaan hienontunut aktiivihiili ja mahdollisesti ajan myötä muodostunut kanavoituminen. Huuhtelua voidaan tehostaa sekoittamalla veteen ilmaa vastavirtahuuhtelun aikana.

Taulukko 16. Aktiivihiihluodattimen huuhtelutarve riippuen veden kiintoainepitoisuudesta ja suodattimen hydraulisesta kuormituksesta (25).

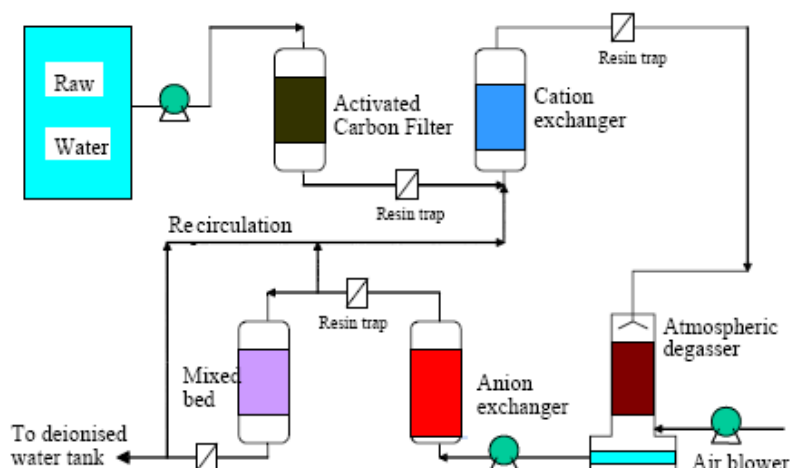
Total Suspended Solids Removed, ppm	Backwash Interval, Days Assumes Maximum Activated Carbon Suspended Solids Loading Of 1.6 lbs/ft ³ (7.3 kg/m ³)			
	1 gpm/ft ² (2.4 m/h)	2 gpm/ft ² (4.9 m/h)	3 gpm/ft ² (7.3 m/h)	4 gpm/ft ² (9.8 m/h)
50	2.5	1.3	0.8	0.6
25	5	2.5	1.7	1.3
20	6.3	3.1	2.1	1.6
15	8.3	4.2	2.8	2.1
10	13	6.3	4.2	3.1
5	25	13	8.3	6.3
2	63	31	21	16
1	125	63	42	31
0.5	250	125	83	63

Huuhtelu voidaan tehdä tietyin aikavälein, esim. kerran päivässä. Paras vaihtoehto on seurata painehäviötä suodattimessa ja aloittaa huuhtelu, kun se on kasvanut liian suureksi. Sen vuoksi suodattimessa pitäisi olla paineanturit ja hälytys painehäviön saavutettua tietyn arvon (tai automaattinen huuhtelu). Veden ja virtaaman tarve huuhteluun on suhteellisen suuri, joten pumpput pitää mitoittaa sen mukaan. 30-50% pedin laajennukseen tarvitaan 24-29 m/h vesimäärä, mutta aktiivihiihlu valmistajat yleensä antavat tarvittavat virtaamat riippuen hiilen tyypistä ja laadusta. Huuhtelun virtaama pitää säätää tarkasti, jotta estettäisiin aktiivihiihlu karkaaminen huuhteluvien mukana. Liian pienet virtaamat johtavat huonoon huuhtelutulokseen. Veden lämpötila myös vaikuttaa tarvittavaan virtaamaan. Huuhtelun jälkeen suodatettu vesi pitää aluksi johtaa jäteveden joukkoon kunnes suodatetun viden sameus on palautunut normaaliksi. Jos käsiteltävässä vedessä on biologisesti hajoavia aineita, kasvaa hiilen pinnalle biofilmi. Tämä johtaa kontaminaatioon myöhemmässä puhdistusprosessissa, kun eläviä ja kuolleita bakteereja poistuu käsitellyn viden mukana. Tämä on epätoivottua varsinkin, jos kalvosuodatus seuraa aktiivihiihlu suodattimia, mutta ei ole yleensä kriittinen ioninvaihdon yhteydessä. Jos bakteerikasvu on ongelma, käytetään tavallisesti pedin sterilointiin höyryä tai kuumaa vettä. Höyrytys voidaan tehdä matalapaineisella höyryllä 1-6 tuntia (33). Höyrytys voi johtaa siihen että merkittäviä määriä hiiltä menetetään hienojakeisen aktiivihiihlu muodostuksen takia, joka häviää huuhtelun jälkeen (10-20% 2-6 tunnin käsittelyn jälkeen) (25). Sen vuoksi suositetaan myös huuhtelua kuumalla vedellä pedin sterilointiseksi.

6.3 Aktiivihiihlu suodatin puhtaan viden valmistuksessa

Aktiivihiihlu suodatus sijoitetaan yleensä ioninvaihdon ja/tai käänteisosmoosin edelle. Epäorgaaniset ionit parantavat huomattavasti orgaanisen aineen adsorptiota. Varsinkin kalsium- ja magnesium-ioneilla on merkittävä vaikutus orgaanisen aineen adsorptioon (34). Yksiarvoiset ionit vaikuttavat adsorptioon huomattavasti vähemmän. Toisaalta aktiivihiihlu suodatin voidaan sijoittaa puhdistusketjussa viimeiseksi prosessiksi poistamaan viimeisiä orgaanisia jäämiä tai varsinkin, jos halutaan poistaa joitain

tiettyjä ongelmayhdisteitä. Aktiivihiili poistaa monia haitallisia yhdisteitä kuten ftalaatteja ja trihalometaaneja (29).



Kuva 41. Esimerkki kattilaveden käsittelylaitoksesta aktiivihiilisuodattimella ja ioninvaihdolla (35)

Tan ja Wiebusch (2001) (36) kuvailevat vedenpuhdistuslaitosta puolijohdevalmistukseen, jossa aktiivihiilisuodattimet oli sijoitettu kemiallisen saostuksen ja multim mediasuodattimien jälkeen ennen ioninvaihtoa ja käänteisosmoosia. Prosessissa aktiivihiilisuodattimet vähensivät TOC:n määrää kymmenkertaisesti noin 1000 ppb:stä 100 ppb:hen (taulukko 17). Samaan taulukkoon on lisätty muutamia poistotuloksia suomalaista juomavesilaitoksilta. Aktiivihiilten hävittämisen sijaan ne voidaan myös regeneroida. Regenerointi palauttaa aktiivihiilen kapasiteetin ja alentaa jonkin verran käyttökustannuksia.

Taulukko 17. Esimerkkejä TOC poistotehokkuudesta aktiivihiileillä.

Esikäsittely	TOC ennen GAC (mg/l)	TOC jälkeen GAC (mg/l)	Poistuma	Viite
koagulaatio-flotaatio-ClO ₂	NA	NA	27,30, 36, 36% ¹	(37)
koagulaatio-suodatus	1	0,1	90	(36)

1) Testattu neljä erilaista aktiivihiililyyppiä.

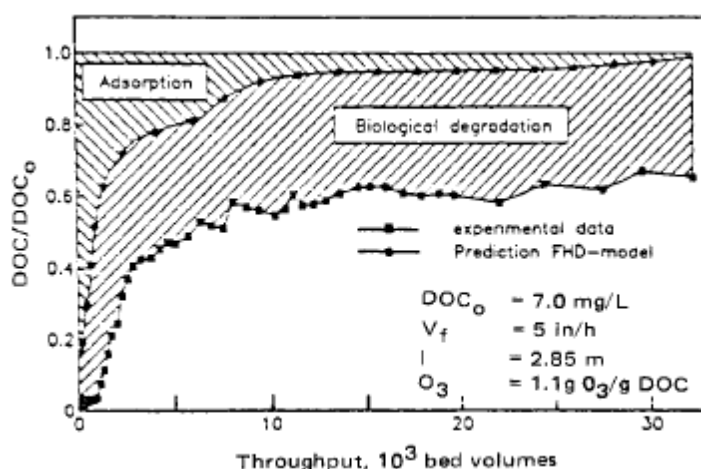
Taulukko 18. Regeneroinnin aiheuttama parannus (%) orgaanisen hiilen poistoon kahdella eri aktiivihieillä (37).

	Molekyyli- koko g/mol					
	>5000	4000-5000	3000-4000	1000-3000	500-1000	<500
AC-A	0	50	56	65	67	
AC-C	0	38	64	61	49	14

6.4 Biologisesti aktiivinen aktiivihielesuodatin (BAC)

Usein bakteerien kasvu ja biofilmin muodostuminen aktiivihielesuodattimessa koetaan negatiivisena ilmiönä. Ilmiötä käytetään kuitenkin hyväksi veden puhdistuksessa (Daniels, 2006). Biofilmin kasvettua tarpeeksi, voi biologisesti aktiivinen suodatin poistaa biologisesti helposti hajoavia yhdisteitä jos niitä on merkittäviä pitoisuuksia käsiteltävässä vedessä. Esim. polysakkaridien poistoon saattaa biologisesti aktiivinen hiili (biologically active carbon – BAC) olla tehokas keino (38).

Kuva 42 esittää orgaanisen aineen poistumisen BAC-suodattimessa. Aluksi adsorptio on tärkein TOC:n poistomekanismi. Biofilmin kehittyessä ja adsorptiokapasiteetin vähentyessä biologisesta toiminnasta tulee tärkein poistomekanismi. Mikrobin kasvu on kuitenkin hidasta, täyden aktiviteetin saamiseen kuluu muutamasta viikosta muutama kuukauteen (25). BAC:n käyttö on tavallista juomaveden puhdistuksessa tyypillisesti otsonoinnin yhteydessä. Tällöin aktiivihieletä vaihdetaan hyvin harvoin ja prosessi perustuu lähinnä biohajoamiseen. BAC:n tehokkuuden arviointiin voidaan tehdä raakavedestä analyysi biohajoava liuennut orgaaninen hiili (biodegradable dissolved organic carbon – BDOC). BAC:n käytön yhteydessä on huomioitavaa, että bakteerien määrät suodattimella käsitellyssä vedessä lisääntyvät huomattavasti (orgaaninen aines muuttaa muotoaan). BAC:n käytön valinnassa merkittävin kriteeri on, pystyykö biologinen hajotus yksinään saavuttamaan toivotun TOC:n poiston.



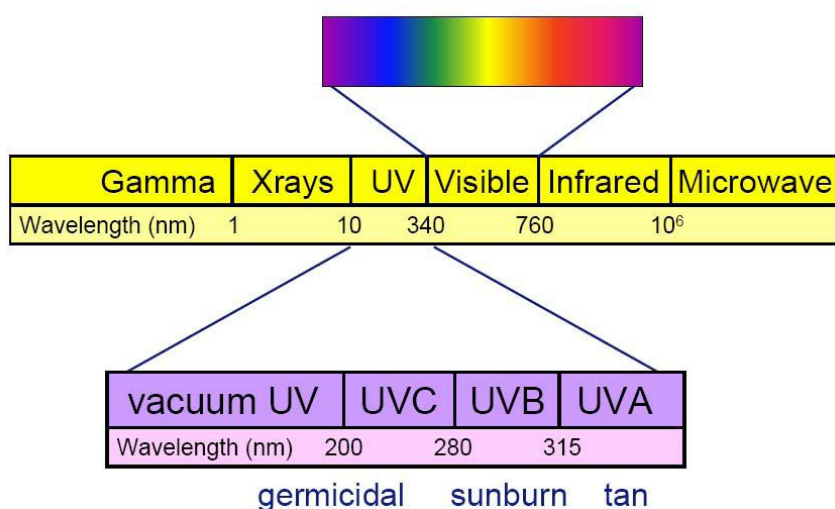
Kuva 42. Orgaanisen aineen (DOC) poistuma aktiivihielessä sallittaessa biologinen kasvu (39).

7 ULTRAVIOLETTISÄTEILYN KÄYTTÖ TOC:N VÄHENTÄMISESSÄ

7.1 Veden desinfiointi ja UV

UV-valo on elektromagneettista säteilyä, joka on näkyvän valon ja röntgensäteilyn välissä (kuva x). UV-valo voidaan jakaa eri osiin useilla tavoilla eri osiin riippuen säteilyn terveystaakasta:

- 1) UV-A (315-400 nm)
- 2) UV-B (280-315 nm)
- 3) UV-C (100-280 nm)



Kuva 43. UV-valon jakautuminen eri aallonpituusalueille

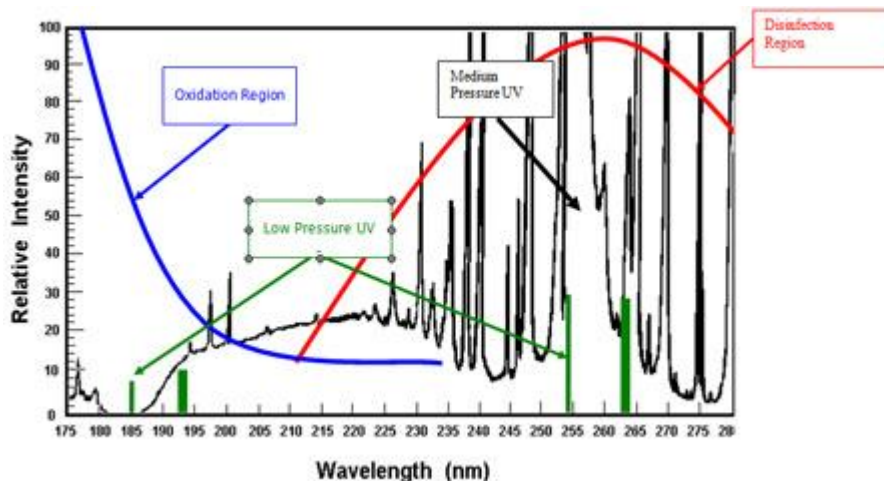
Aluetta 100-200 nm kutsutaan myös tyhjö-UV:ksi, koska ilma absorboi sitä voimakkaasti ja sitä käytetään yleensä tyhjöolosuhteissa. Veden puhdistuksessa käytetään UV-C alueella olevaa säteilyä.

UV-säteily tuotetaan lamppuissa, joissa on sekoitus elohopeaa ja inerttiä kaasua, joka yleensä on argon. Riippuen kaasun paineesta lampusta, jaetaan lamput

- a) matalapaineisiin lamppuihin (Low-pressure, LP),
- b) matalapainelamppuihin, joilla on korkea teho (low-pressure high-output, LPHO),
- c) keskipainelamppuihin (medium-pressure, MP) ja
- d) korkeapainelamppuihin.

Normaalisti käytetään matala- ja keskipaineisia lamppuja. LP- ja MP-lampuissa elohopea on laitettu lamppuun nestemäisessä muodossa, mutta LP-HO lamppuissa se on kiinteässä muodossa (amalgami yhdistettynä indiumiin). LP-HO-lamppujen ominaisuudet ovat samat kuin LP-lampuilla, mutta niiden teho voi olla 6 kertaa normaalia LP-lamppua suurempi (40).

Matalapaineiset lamput tuottavat monokromaattista valoa vain kahdella aallonpituudella. Suurimmaksi osaksi on UV-säteily aallonpituudella 254 nm (>90%). Osa säteilystä on myös aallonpituudella 185 nm (<10%). Sen sijaan keskipaineiset lamput tuottavat polykromaattista valoa laajemmalla aallonpituusalueella (aallonpituus välillä 185-400 nm) (kuva 44).



Kuva 44. matalapaine (LP) ja keskipaine (MP) lamppujen tuottaman UV-säteily aallonpituudet (41).

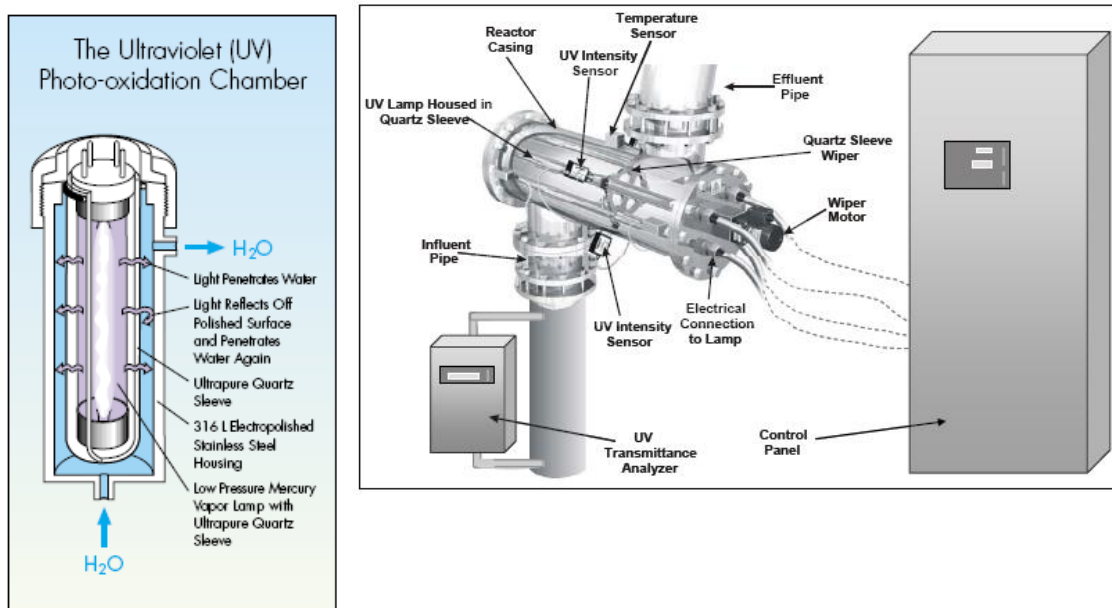
Taulukko 19 antaa esimerkkejä eri lampputyypin ominaisuuksista. LP-lampuilla on suhteellisen pieni tehon tarve, mutta ne muuttavat käyttämänsä sähkön tehokkaammin UV-säteilyksi kuin MP-lamput ja ovat täten sähkönkulutuksen kannalta edullisempia. Lisäksi niiden elinikä on pidempi. Toisaalta MP-lamppujen säteilyn intensiteetti on huomattavasti suurempi (W/cm) ja täten MP-lamppuihin perustuva puhdistamo tarvitsee vähemmän lamppuja ja on pienemmän kokoinen. Tällä on merkitys suuremmilla laitoksilla lamppujen vaihdon ja huollon kannalta. MP-lampuissa suuri osa energiasta muuttuu lämmöksi, ja on huolehdittava niiden tehokkaasta jäähdytyksestä. LP-HO-lamput ovat parannus LP-lampuista pyrittäessä suurempaan tehoon ja hyvään hyötysuhteeseen. Joidenkin mielestä useampien lamppujen LP-systeemit ovat eduksi, koska useammilla lampuilla saadaan parempi kattavuus UV-reaktorissa verrattuna yhden tai muutaman lampun MP-systeemeihin ja yhden lampun rikkoontuminen ei ole yhtä kriittinen puhdistustulokselle (27).

Taulukko 19. Eri elohopealamppujen ominaisuuksia (42).

	LP-lamppu	LPHO-lamppu	MP-lamppu
Aallonpituusjakauma	Monokromaattinen	Monokromaattinen	Polykromaattinen
Elohopean paine	0,1-10 Pa	0,1-10 pa	50-300 kPa
Lämpötila (°C)	30-50	60-100	600-900
Sähkön tarve (W/cm)	0,2-0,4	0,6-1,2	125-200
Hyötysuhde (%)	35-40	30-35	12-16
Valokaaren pituus (cm)	15-200	15-200	10-200
Tarvittava lamppumäärä tietylle annokselle	Suuri	keskinkertainen	pieni
Tyypillinen elinikä (tunteja)	8000-12000	7000-10000	3000-6000

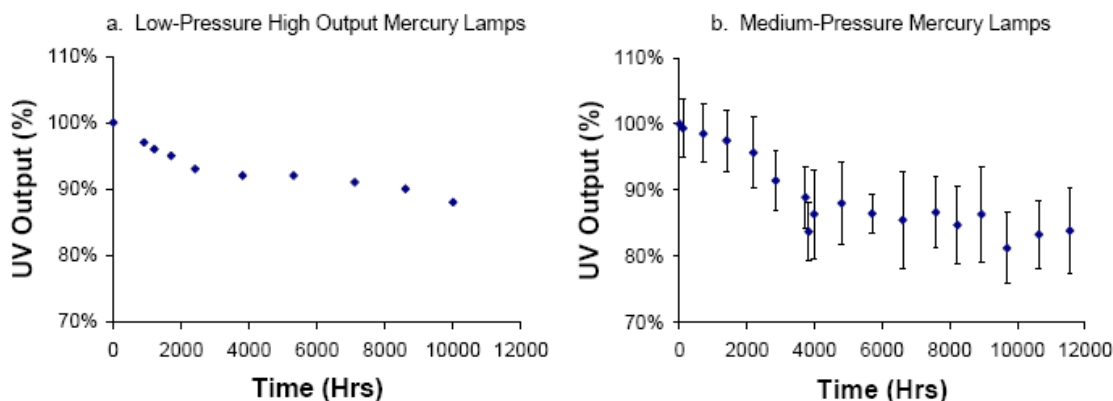
UV-lamppua sytytettäessä (kytkettäessä elektrodeihin jännite), lähtee lampun elektrodeista elektroneja, jotka törmäävät inertin kaasun atomeihin ja nämä ionisoituvat. Tämä muodostaa plasmaa, joka johtaa sähköä, mikä puolestaan lämmittää kaasun. Lampuissa oleva elohopea höyrystyy inertin kaasun lämmöntuoton ansiosta ja elohopea-atomit alkavat törmäillä plasman korkeaenergisten elektronien kanssa. Kun elohopea-atomit luovuttavat törmäyksissä saadun energian takaisin, vapautuu energia UV-säteilynä.

Veden puhdistuksessa UV-lamput ovat yleensä suljetuissa reaktoreissa (kuva 45). UV-lamppu on suojalasin sisällä. Suojalasi on tehty kvartsilasista ja TOC-poistossa on tärkeää, että kvartsilasi on laatua, joka päästää lävitseen säteilyä 185 nm aallonpituudella. Reaktori on tehty erikoiskäsittelystä teräksestä. Reaktoreissa pitäisi olla UV-anturi, joka varmistaa oikean UV-annoksen ja varoittaa, jos lamppujen teho laskee lasien likaantumisen, lampun rikkoontumisen tai ikääntymisen vuoksi. Varsinkin MP-lamput ovat herkkiä saostumille niiden korkean pintalämpötilan vuoksi. Riippuen UV-reaktorin paikasta puhdistusprosessissa ja käsiteltävän veden laadusta, voidaan lamppuihin asettaa automaattiset pyyhkijät. Puhdistus voidaan myös tehdä käsin. MP-reaktori voidaan varustaa lämpötila-anturilla ylikuumenemisen varalta.



Kuva 45. periaatekuvia UV reaktoreista (43).

Sähköverkoston luotettavuus on tärkeä, koska verkoston jännitteen vaihtelut vaikuttavat UV-lamppuihin. Jo hyvin lyhytaikaiset jännitteen laskut sähköverkossa voivat sammuttaa lampun. Vaihtoehtoisesti ne voidaan varustaa systeemillä, joka varmistaa tasaisen sähkön syötön lamppuille. Sekä LP- että MP-lamput menettävät tehoa ikääntyessään. Tämä riippuu enimmäkseen lamppujen käyttötuntien määrästä, mutta lisäksi siitä, montako kertaa lamppu on kytketty päälle/pois päältä, mikä on teho lampun pituusyksikköä kohden, mikä on veden lämpötila ja kuinka hyvä on lämmönpoisto lamppuista. Kuva 46 esittää esimerkkejä tehon vähenemisestä. Tämä on otettava mitoituksessa huomioon. Kuvan 46 perusteella lamput menettävät tehostaan noin 20% elinikensä aikana. UV-lamppujen elinikä on rajattu (taulukko 19) ja lamppujen vaihto on otettava huomioon laitoksen käyttökustannuksissa.



Kuva 46. Esimerkki LP-HO ja MP lamppujen tehon laskusta ikääntymisen seurauksena (40).

Aallonpituutta 254 nm käytetään veden desinfiointiin, koska mikro-organismien DNA adsorboi UV-säteilyä parhaiten tällä alueella ja säteily tuhoaa sen rakennetta. Tämä estää mikro-organismien lisääntymisen (jakaantumisen) ja tekee vedestä käytännössä steriiliä. UV-säteilyä voidaan tarvittaessa myös käyttää poistamaan muita desinfiointikemikaaleja, kuten klooria, kloramiinia tai otsonia. Näissä ominaisuuksissa UV-säteilytystä voidaan käyttää mm. esikäsittelyä ennen kalvosuodatusta estämään biofilmin kasvu kalvoilla tai suojaamaan kalvosuodattimia tai ioninvaihtomassoja hapettimilta (44).

Säteilyn sisältämä energia kasvaa kun aallonpituus lyhenee Planckin lain mukaan:

$$e = \frac{hc}{\lambda}$$

jossa h on Planckin vakio, c valon nopeus ja λ säteilyn aallonpituus.

7.2 TOC:n poisto UV-valolla

Alle 240 nm säteilyllä pystytään rikkomaan molekyylien rakennetta ja/tai hapettamaan niitä. UV-lamppujen tuottamaa säteilyä tällä alueella voidaan näin käyttää orgaanisen aineen hapettamiseen. TOC:n poisto perustuu pääosin kahteen prosessiin ja niiden yhteisvaikutukseen:

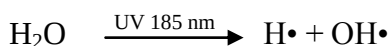
- molekyylien sidosten dissosioituminen molekyylin absorboidessa UV-säteilyä (energiaa)
- Hydroksyyliiradikaalien muodostus

Orgaaniset molekyylit adsorboivat UV-säteilyä, jolloin niiden energiataso kasvaa. Jos adsorboitu energia ylittää määrän, joka tarvitaan kemiallisen sidoksen rikkomiseen, molekyyli pilkkoutuu. Molekyylin hajoaminen riippuu siitä, kuinka paljon energiaa molekyyliin siirtyy ja se riippuu molekyylin tyypistä, rakenteesta ja pitoisuudesta vedessä. Taulukko 20 antaa dissosiaatioenergiatasoja eri sidoksille. Jotta reaktio voi tapahtua, on kyseisen aineen absorboitava UV-säteilyä. 254 nm säteilyllä on energiaa vain 113 kcal/mooli, kun taas 185 nm säteilyllä energiaa on jo 155 kcal/mooli. Tämä energiataso on riittävä aiheuttamaan muutoksia useissa atomien välisissä sidoksissa (taulukko 20). Tässä prosessissa MP-lampuilla on etuasema verrattuna LP-lamppuihin, sillä MP lamput emittoivat UV-säteilyä eri aallonpituuksilla 240 nm alapuolella, kun taas LP lamput emittoivat vain 185 nm säteilyä.

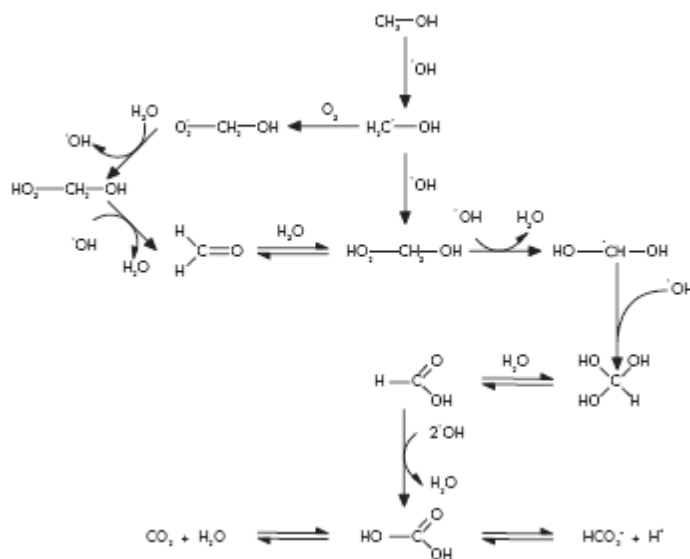
Taulukko 20. Dissosiaatioenergioita atomien välisille sidoksille orgaanisilla yhdisteillä.

Bond	Dissociation Energy (k cal)	Maximum Wavelength for Dissociation (nm)	Possibility of Dissociation with 184.9-nm UV (154 k cal)
C–C	82.6	346.1	Yes
C=C	145.8	196.1	Yes
C≡C	199.6	143.2	No
C–Cl	81.0	353.0	Yes
C–F	116.0	246.5	Yes
C–H	98.7	289.7	Yes
C–N	72.8	392.7	Yes
C=N	147.0	194.5	Yes
C–O	85.5	334.4	Yes
C=O (aldehydes)	176.0	162.4	No
C=O (ketones)	179.0	159.7	No
N–N	52.0	549.8	Yes
N=N	60.0	476.5	Yes
N–N (NH)	85.0	336.4	Yes
N–N (NH ₃)	102.2	280.3	Yes
S–H	83.0	344.5	Yes
S–N	115.2	248.6	Yes
S–O	119.0	240.3	Yes

Varsinaista absorptiota ja sitä seurannutta molekyylien pilkkoutumista tärkeämpi reaktio kuitenkin UV-teknologiassa on hydroksyyliiradikaalien muodostuminen. Lyhytaaltoisen UV-säteilyn (alle 200 nm) osuessa vesimolekyyliin se dissosioi sen ja muodostaa vapaita hydroksyyliiradikaaleja:

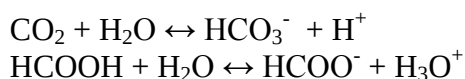


Hydroksyyliiradikaali on yksi voimakkaimmista tunnetuista hapettavista yhdisteistä. Hydroksyyliiradikaalin reaktiot ovat varsin monimutkaisia ja monet eri reaktiotiet kilpailevat keskenään. Kuva 47 esittää esimerkkinä hydroksyyliiradikaalin ja metanolin välisiä reaktioita johtaen aineen hapettumiseen vedeksi ja hiilidioksidiksi.

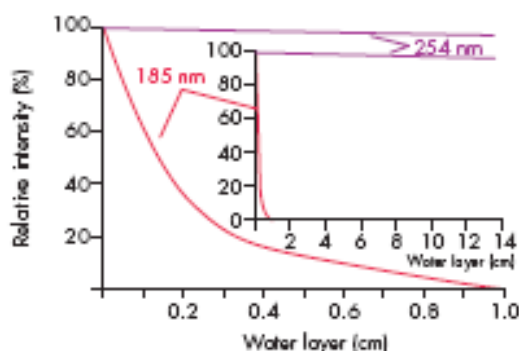


Kuva 47. Esimerkki metanolin ja hydroksyyliiradikaalin välisistä reaktioista (45).

HCO_3^- on yksi tyypillinen lopputuote TOC:n poistossa, vähentäen veden resistiivisyyttä. Vaikka useat orgaaniset molekyylit periaatteessa saadaan hapettumaan täydellisesti hiilidioksidiksi ja vesimolekyyleiksi, ei kaikkea orgaanista ainetta saada käytännössä käytetyillä säteilyannoksilla täydellisesti mineralisoitua. Jotkut molekyylit muunnetaan varautuneiksi välituotteiksi, tai ne voivat ionisoitua tai muuttua varautuneiksi absorboituaan UV-säteilyä. Tämän vuoksi UV-käsittely TOC:n poistossa sijoitetaan yleensä ennen puhdistusprosessin viimeistä sekavaihdinta. Sekavaihdin poistaa syntyneet ionisoituneet/varatut orgaaniset yhdisteet ja palauttavat veden resistiivisyyden. Esimerkkejä tällaisista tuotteista ovat yllä reaktioista:

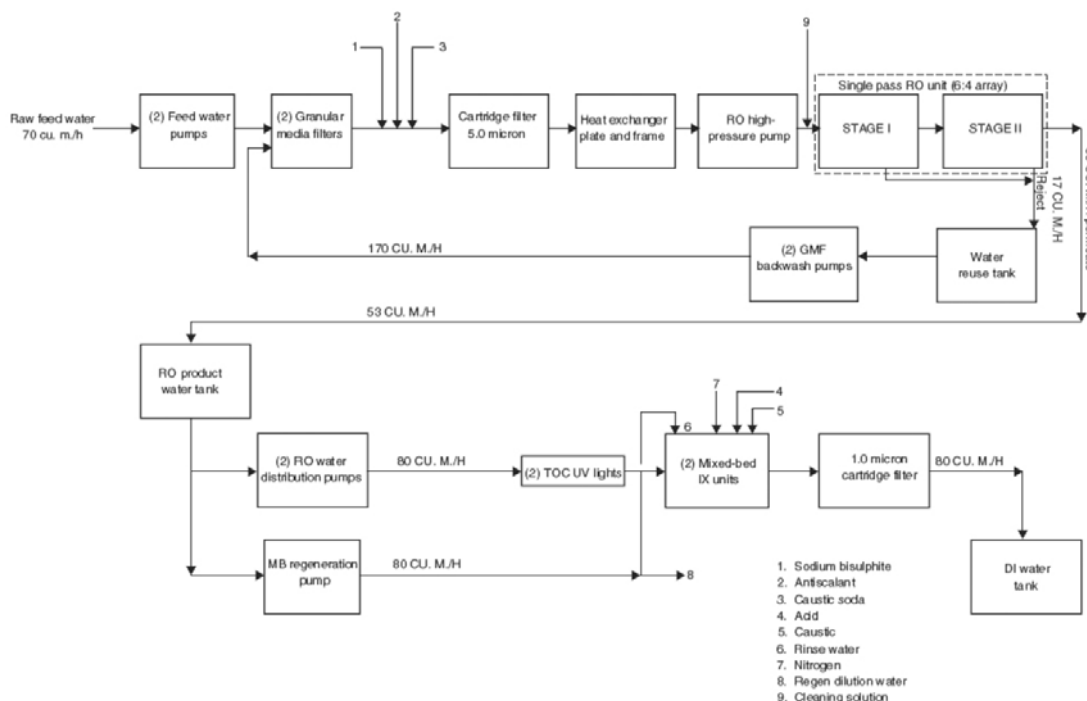


Yksi haasteista käytettäessä UV-säteilyä TOC:n poistoon on, että 185 nm UV-säteilyn intensiteetti vähenee hyvin nopeasti vedessä verrattuna esim. 254 nm säteilyyn. Jos vedessä on hyvin vähän UV-adsorboivia orgaanisia molekyylejä, läpäisee 254 nm säteily veden varsin hyvin. Vesimolekyylit absorboivat 185 nm säteilyä ja sen intensiteetti putoaa hyvin nopeasti etäisyyden kasvaessa lamppuun (kuva 48).



Kuva 48. Esimerkki UV säteilyn intensiteetin vähenemisestä vedessä (45).

UV-käsittely sijoitetaan normaalisti ioninvaihdon tai käänteisosmoosin jälkeen, mutta ennen viimeistä ioninvaihtoa (sekavaihdin) (kuva 49). UV säteily voi synnyttää orgaanisia välituotteita, jotka poistuvat ioninvaihdossa. Hydroksyyli- ja radikaalit reagoivat hitaammin orgaanisten happojen (esim. etikkahappo tai oksaalihappo) kanssa ja siksi niitä saattaa esiintyä UV-käsitellyssä vedessä. Jos esim. $> 18 \text{ M}\Omega$ ($< 0,006 \text{ mS/m}$) vesi on tavoitteena, on hajoamistuotteiden poistaminen välttämätöntä.



Kuva 49. Esimerkki laitoksesta jossa käänteisosmoosi ja TOC:n poisto UV-lampuilla (46).

Jos esim. kalvosuodatus kuten käänteisosmoosi kärsii biofilmin muodostumisesta (biofouling), voidaan UV sijoittaa myös suoraan kalvosuodatuksen eteen, jolloin sen tarkoitus on lähinnä desinfioida vesi. Samoin, jos tarkoituksena on poistaa mahdollisia

kemiallisia desinfiointiaineita (klooriyhdisteet, otsoni) ennen kalvosuodatusta tai ioninvaihtoa. Tällöin UV-lamppua ei mitoiteta TOC:n poistoon.

Desinfiointiin käytettävän UV-järjestelmän mitoittamiseen vaikuttaa:

- lampun teho (energy output)
- Virtaama
- veden UV-absorptio (transmittance)
- Reaktorin geometria

UV lamppujen tehoon vaikuttavat mm. kaasun määrä lampun sisällä, elohopean osapaine, miten tehokasta ionisoituminen on ja lampun koko. Nämä tekijät vaikuttavat eroihin eri valmistajien lampuissa joilla on nominaalisesti sama teho.

Lopullinen mitoitus tehdään tarvittavalle UV-annokselle:

UV annos ($\mu\text{W}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$) = UV intensiteetti ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) $\times$ viipymä

TOC:n poisti vaatii huomattavasti suurempia UV-annoksia kuin desinfiointi. Kun desinfioinnissa annos on usein $38.000 \mu\text{W sec}/\text{cm}^2$ (25), TOC:n poistossa tarvitaan annoksia $90.000\text{--}300.000 \mu\text{W sec}/\text{cm}^2$ tai jopa korkeampia riippuen orgaanisen aineen laadusta ja pitoisuudesta (44). UV-annokseen vaikuttavat veden kirkkaus (kiintoaine, sameus), valonläpäisevyys (transmittanssi) ja veden virtaama. TOC:n poistoon vaikuttaa lisäksi mitä orgaanisia yhdisteitä vedessä on, mikä on syöttöveden TOC ja tarvittava käsitellyn veden TOC.

TOC-poisto on ensimmäisen kertaluokan reaktio ja UV-reaktorissa voidaan olettaa olevan tulppavirtausolosuhteet, voidaan tarvittava UV-annos (D) laskea seuraavalla yhtälöllä:

$$D = \frac{1}{k_{TOC}} \ln \left(\frac{TOC_{sisään}}{TOC_{ulos}} \right)$$

Esim. Dey et al. (2001) (29) raportoi Singaporen juomavedelle K_{TOC} arvon $5,69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\mu\text{W}\cdot\text{second}$.

Esimerkki UV-teknologian käytöstä kattilaveden puhdistuksessa on Kaeng Khoi 2 voimalaitos Thaimaassa, joka käyttää Hanovian keskipaineisia UV-lamppuja (Hanovia, 2009). Raakavesi otetaan läheisestä joesta. Pehmennyksen ja selkeytyksen jälkeen vesi käsitellään hiekkasuodatuksella ja käänteisosmoosilla. UV-käsittely on käänteisosmoosin jälkeen, jolloin vedessä on orgaanista hiiltä $0,183 \text{ mg/l}$. UV-käsittely vähentää TOC:n pitoisuuteen $0,058 \text{ mg/l}$ (68 % poisto). Laitos on mitoitettu virtaamalle $400 \text{ m}^3/\text{h}$. Laitos koostuu kahdesta UV-reaktorista sarjassa, ja kussakin reaktorissa on kuusi lamppua. UV-käsittelyn jälkeen on prosessissa vielä ioninvaihto sekavaihtimessa, mutta lopullista TOC-pitoisuutta ei lähteessä ilmoitettu.



Kuva 50. UV-käsittelylaitos kattilavedelle (47)

Taulukossa 21 on vertailtu LPHO ja MP lampuilla saatuja TOC-pitoisuuksia ioninvaihdon jälkeen. LPHO saavuttaa tässä tapauksessa hieman paremman tuloksen vain kolmanneksella MP-lampun energian kulutuksesta (48). Kuten näistä ja Hanovian tuloksista on nähtävissä, on TOC-UV tarkoitettu pienten TOC-pitoisuuksien poistoon. Järjestelmiä on käytössä elektroniikkateollisuudessa laajemmin tarkempien vedelle annettujen laatuvaatimusten vuoksi. Lamppujen investointikustannukset sekä käyttökustannukset ovat lisäksi merkittävät.

Taulukko 21. TOC:n poisto MP ja LP-HO lampuilla (48)

	MP	LP-HO
TOC sisään (ppb)	6,5	6,5
TOC ulos (ppb)	0,65	0,33
TOC vähentymä (%)	90	95
Energian kulutus (kWh/m ³)	1,0	0,35

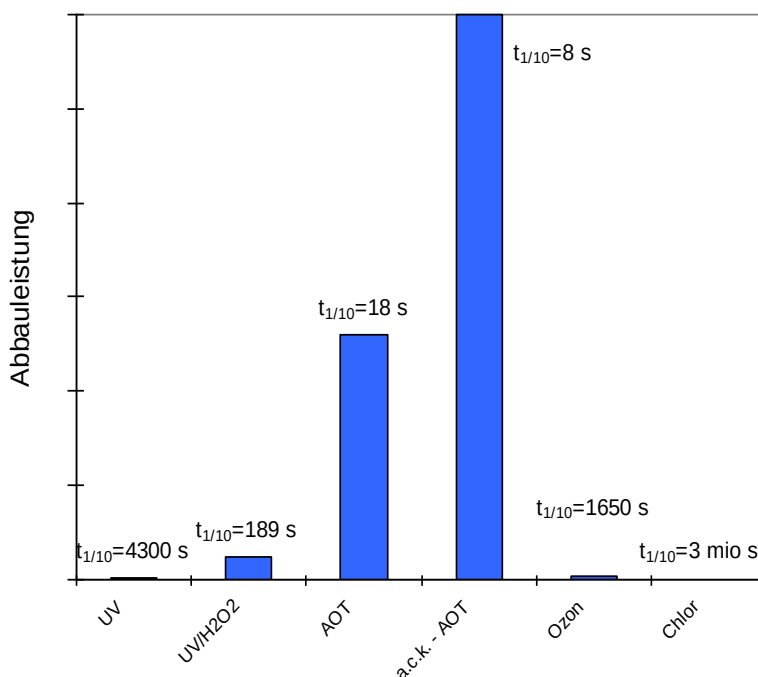
Paljon klooria sisältävät orgaaniset yhdisteet eivät hajoa helposti UV-käsittelyllä. Esim. annoksilla 470.000-1003.000 $\mu\text{W}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ väheni kloroformin pitoisuus 25-46% (27). Bromia sisältävät trihalometaanit hajasivat alle määrittystason. Kloorattujen yhdisteiden poistamiseen näyttää siltä, että aktiivihiili on parempi vaihtoehto.

7.3 AOP (Advanced Oxidation Process)

Aiemmin UV:n yhteydessä todettiin, että UV-säteilyä tärkeämpi osuus orgaanisten aineiden hajottamisessa on hydroksyyli- ja radikaaleilla. Radikaalien määrää ja täten orgaanisen aineen hajotusta voidaan parantaa käyttämällä perinteisen hapettavan yhdisteen ja UV-säteilyn yhdistelmää. Tällöin puhutaan AOP-prosessista (advanced oxidation process) (AOP) prosessista. AOP-prosesseja ovat:

- vetyperoksidi O_2H_2/UV
- otsoni O_3/UV
- $H_2O_2/O_3/UV$
- titaanioksididioksidi TiO_2/UV

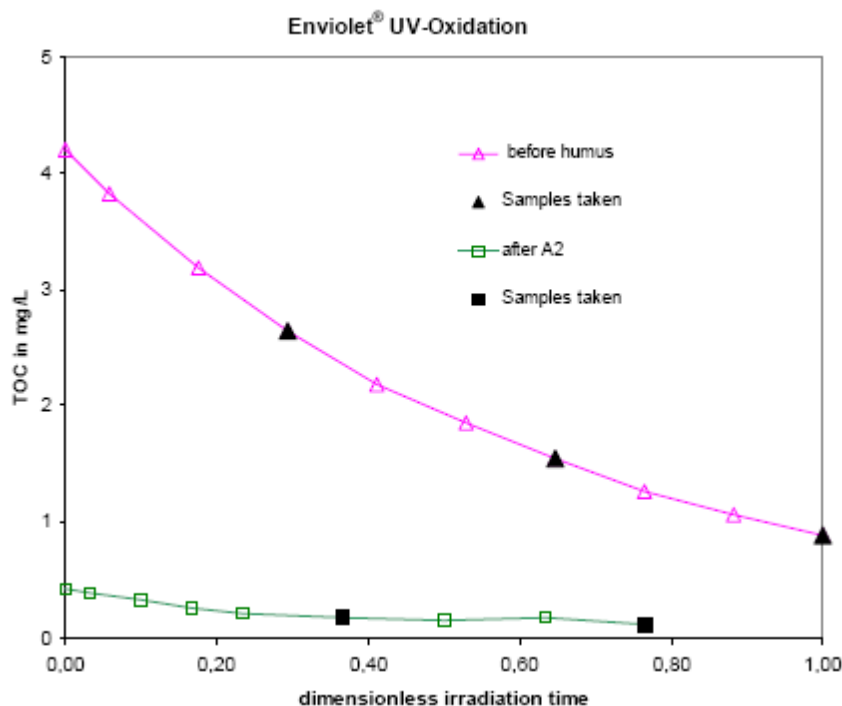
Viimeksi mainittu prosessi eroaa muista siinä, että TiO_2 on kiinteä aine ja toimii katalyyttinä hydroksyyli- ja radikaalien synnyssä. Tässä tapauksessa prosessiin ei tarvitse lisätä erillistä hapettavaa kemikaalia eikä katalyytti kulu reaktioissa. Tällainen fotokatalyyttinen prosessi on houkutteleva, mutta koska katalyytti on kiinteä, on se tehnyt prosessin kehittämisen teolliseen mittakaavaan vaikeaksi (49). Katalyytin pinta-alan pitäisi olla mahdollisimman suuri ja UV-säteily pitäisi pystyä saavuttamaan katalyytin pinnan. Toisaalta äärimmäisen lyhytikäiset radikaalit esiintyvät vain katalyytin pinnan läheisyydessä ja vedessä olevat orgaaniset molekyylit olisi saatava tehokkaasti kuljetettua niiden läheisyyteen. Menetelmiä voidaan verrata toisiinsa esim. kuvan 51 tavalla.



Kuva 51. Eri menetelmät TOC:n poistossa (UV, UV 185 nm, hapettavat kemikaalit sekä UV-AOP) (50)

AOP-prosesseja on kehitteillä runsaasti ja tavoitteena on löytää yhä tehokkaampia tapoja sekä juomaveden että prosessiveden puhdistamiseen orgaanisista aineista. Koska menetelmistä ei ole kirjallisuudessa saatavilla yksityiskohtaista tietoa, teetettiin tämän työn osana kokeet Saksassa yhdellä järjestelmätoimittajista. Kokeissa käytettiin Rauman kemiallisesti puhdistettua vettä sekä ionivaihdettua vettä (A2 jälkeen). Lisäksi AOP-prosessilla käsitellystä vedestä otettiin näytteet ja teetettiin niistä LC-OCD-analyysit. Näin saatiin selville, mikä osuus orgaanisen aineen koostumuksessa muuttui tai poistui. Koeraportti on esitetty liitteessä 4 ja LC-OCD-analyysit liitteessä 5.

Koetuloksista voidaan havaita, että molemmille näytteille UV:n ja vetyperoksidin käyttöön perustuva menetelmä oli tehokas. Riippuen näytteen käsittelyajasta näytteiden TOC-pitoisuus väheni ja erityisesti neutraalien komponenttien osuus pieneni (taulukko 22). Lisäksi orgaaninen aines muutti muotoaan helpommin poistettavaksi (Liite 5). Vaikeasti ioninvaihdossa poistuvien komponenttien osuus pieneni vastaavasti, kun helposti poistuvien happojen sekä humushappojen hajoamistuotteiden osuus nousi.



Kuva 52. TOC:n poisto laboratoriokokeissa AOP:lla (Liite 4)

Taulukko 22. Neutraalien komponenttien (hydrofobinen osuus, biopolymeerit sekä pienen molekyylikoon neutraalit) poistuminen AOP-tekniikalla (liite 5)

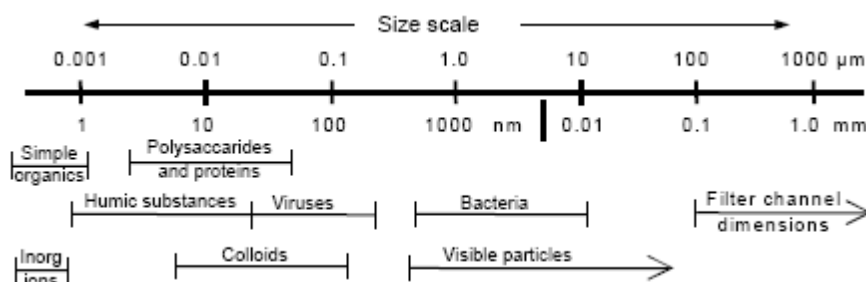
Näyte	Ennen humusta	A2 jälkeen
Hydrofob. HOC		
Ennen käsittelyä	94 ppb	62 ppb
Käsittelyn jälkeen	52...79 ppb	4...17 ppb
Poistuma	20...40 %	70...90 %
Biopolymeerit		
Ennen käsittelyä	138 ppb	72 ppb
Käsittelyn jälkeen	2...6 ppb	< 2 ppb
Poistuma	> 95 %	> 95 %
Neutraalit pienet molekyylit		
Ennen käsittelyä	794 ppb	277 ppb
Käsittelyn jälkeen	139...276 ppb	91...97 ppb
Poistuma	65...85 %	60...70 %

8 KALVOTEKNIIKAT

8.1 Yleistä (51)

Kalvotekniikat on yleisnimitys kaikille vedenkäsittelytekniikoille, joilla suodatetaan vettä kalvon läpi. Riippuen kalvon huokoskoosta puhumme joko mikrosuoduksesta, ultrasuoduksesta, nanosuoduksesta tai käänteisosmoosista. Peruseriaate on, että käytämme puoliläpäiseviä kalvoja nesteen, kaasujen, partikkelien sekä itse liuottimen eli veden erottamiseksi. Kalvo päästää läpi vettä, mutta ei läpäise muita aineita yhtä hyvin. Niiden läpäisyyn vaikuttaa muiden aineiden koko sekä muut ominaisuudet. Kaikissa luonnon organismeissa nesteen liikkuminen perustuu vastaaviin kalvoihin esim. munuaiset sekä vatsalaukku.

Puoliläpäisevien kalvojen huokoskoko liikkuu alueella 0,5 nm...5 µm. Kuvasta 53 voidaan nähdä, minkä komponenttien poistaminen on mahdollista vedestä kalvojen avulla. Tärkein parametri, joka kuvaa yksittäistä kalvosuodustekniikkaa, on suodatuksessa hyväksi käytetty ”ajava voima” (driving force). Taulukosta 23 voidaan havaita, että ajavan voiman ollessa eri, vaihtuu myös suodatustekniikka.



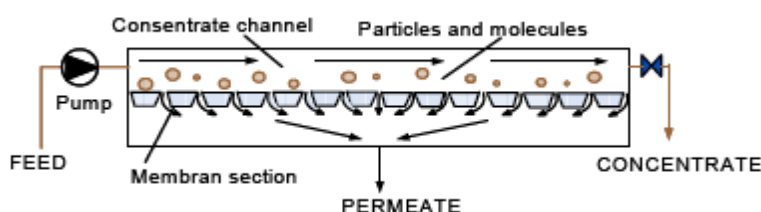
Kuva 53. Poistettavien komponenttien koko ratkaisee käytettävän kalvon huokoskoon

Taulukko 23. Kalvosuodatuksen ominaisuuksia

Menetelmä	Ajava voima	Kalvo	Permeaatti	Kehitetty
Dialyysi	Pitoisuus	Huokoinen	Puhdistettava aine	1950
Elektrodialyysi	Sähköinen	Huokoinen	Ionit	1955
Ristivirtaussuodatus (crossflow filtration)	Paine ja pitoisuus	Huokoinen	Vesi	1960
Pervaporaatio	Osapaine	Huokoinen	Neste	1982
Kalvotislaus	Osapaine	Huokoinen	Neste	1981

Poikkivirtaussuodatus tai tangentialinen suodatus (crossflow/tangential flow) on yleistynyt nopeasti juomaveden puhdistuksessa. Taulukon 23 suodatustekniikoista sillä on laajimmat sovellusalueet. Suurimmat laitokset on rakennettu juomaveden

valmistamista varten. Poikkivirtaussuodatuksen perusperiaate on esitetty kuvassa 54. Siinä virtaus kulkee kalvon pinnan suuntaisesti ja kohtisuorassa suodatuksen suuntaan. Vesi läpäisee kalvon samalla, kun suurin osa koko virtauksesta virtaa ohi suodatuskohdan. Tyypillisesti vain 10...15 % sisään syötetystä vedestä suodattuu yhden metrin (40 ") mittaisen kalvon läpi. Paine kalvon pinnalla aiheuttaa veden suodattumisen kalvon läpi. Mukana suodattuvat partikkelit ja liuenneet aineet lähinnä pitoisuuserojen mukaisesti. Suodattumiseen vaikuttaa sekä diffuusio että konvektio. Kalvon huokoskoko määrää, josko vedessä olevat epäpuhtaudet läpäisevät kalvon tai eivät. Taulukon 24 määritelmät osoittavat, että huokoskoko voi olla alle nanometrin ja siitä ylöspäin muutaman mikrometrin kokoluokkaan asti. Huokoskoon lisäksi antavat valmistajat kalvoille ns. cut-off-arvon. Se on minimiarvo molekyylimassana ilmaistuna, josta vielä 90 % poistuu kalvon pinnalla. Yksikkö on g/mol. Cut-off-arvosta käytetään myös ilmaisua Dalton.



Kuva 54. Poikkivirtaussuodatuksen perusperiaate

Taulukko 24. Kalvot, niiden huokoskoko ja cut-off-arvot

Kalvotyyppi	Huokoskoko	cut off-arvo	Paine	Permeaatti
Käänteisosmoosi	< 0,6 nm	< 500 Da	10...70 bar	Vesi
Nanosuodatus	0,6...5 nm	500...2000 Da	10...40 bar	Vesi ja pienet molekyylit sekä ionit, esim. NaCl.
Ultrasuodatus	5...50 nm	2...500 kDa	2...10 bar	Kuten yllä, mutta lisäksi isompia molekyylejä
Mikrosuodatus	50...5000 nm	>500 kDa	0,5...2 bar	Kuten yllä, mutta lisäksi kolloidit poistuvat.

Perusyhtälöt, jotka kuvaavat kalvosuodatusprosessia ovat:

Vuo (flux) eli puhtaan veden virtaama kalvon läpi	$J_w = A(P - \pi) \quad [\text{L}/\text{m}^2\text{h}]$
Suolojen ym. läpäisy	$J_s = B (c_c - c_p) \quad [\text{g}/\text{m}^2\text{h}]$
Poistuma (Rejekti)	$R = (c_c - c_p) / c_c [\% \text{-osuus}]$

A = veden läpäisevyys $[\text{L}/\text{m}^2\text{h} \cdot \text{bar}]$

P = paine

π = osmoottinen paine

B = liuenneen aineen läpäisevyys $[\text{L}/\text{m}^2\text{h}]$

c_p = pitoisuus permeaatissa $[\text{g}/\text{L}]$

c_c = pitoisuus konsentraatissa $[\text{g}/\text{L}]$

Osmoottinen paine on yksilöllinen ominaisuus eri vesissä. Sillä tarkoitetaan sitä, että veden tuottamiseksi kalvon läpi on olemassa tietty minimipaine, joka pitää ylittää. Osmoottinen paine on suhteessa veden suolojen pitoisuuteen. Laskettaessa on huomioitava osmoottisessa paineessa tapahtunut muutos esim. pitoisuuden kasvaessa kalvosuodatuksen eri vaiheissa. Järjestelmän osmoottinen paine lasketaan syöttöveden ja konsentraatin osmoottisen paineen keskiarvona. Merivesillä osmoottinen paine on lähemmäs 30 bar, kun se esim. Suomen pintavesilaitoksilla on noin 1-2 bar.

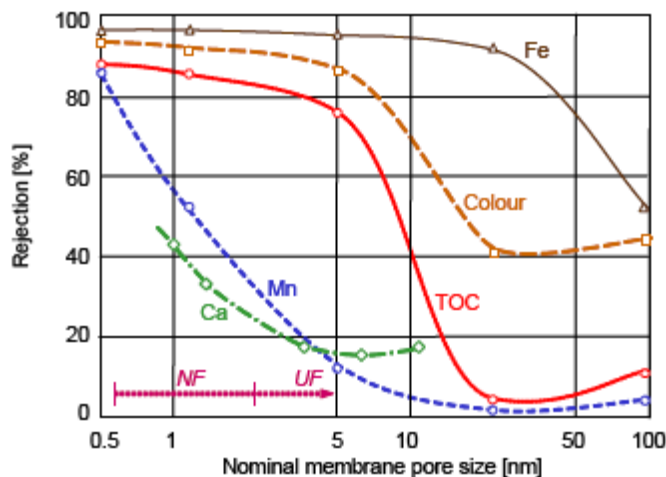
Tarkasteltaessa liitteistä raakaveden orgaanisen aineen jakaumatuloksia nähdään, että riippuen komponentista luonnon vesien orgaanisen aineen moolimassa vaihtelee alueella 20 000 g/mol aina tasoon 100 g/mol. Kalvotekniikalle tämä asettaa omat vaatimuksensa, sillä ison huokoskoon mikro- ja ultrasuodatuskalvot eivät kykene poistamaan kuin osan biopolymeereistä ilman kemiallista saostusta. Humus ja humuksen hajoamistuotteet sekä pienimolekyyliset hapot että neutraalit komponentit läpäisevät ne helposti. Orgaanisten aineiden poisto ei olekaan mikro- ja ultrasuodatuskalvoilla yleistynyt.

Molekyylikokojakauman perusteella soveltuvat sekä nanosuodatus että käänteisosmoosi hyvin orgaanisten aineiden poistoon. Tässä kalvotekniikan osuudessa tarkastellaan näitä kahta tekniikkaa tarkemmin orgaanisten aineiden poistossa.

8.2 Nanosuodatus (51)

Nanosuodatusta käytetään yleisesti orgaanisten aineiden ja värin poistoon Pohjoismaissa (erityisesti Norja), Iso-Britanniassa sekä Pohjois-Amerikassa. Värin poistoon tarvittava huokoskoko on alueella 1...5 nm. Juomaveden puhdistuksessa päätavoitteena on poistaa orgaaninen aines ja vähentää kloorauksessa muodostuvien orgaanisten klooriyhdisteiden määrää. Huokoskoon ollessa riittävän pieni saavutetaan hyvä poistuma sekä NOM:lle, värille että raudalle. Kuvassa 55 voidaan nähdä, miten kalvon huokoskoko vaikuttaa NOM:in poistoon. Koska juomaveden käsittelyssä tavoitteena ei ole suolattoman veden valmistus, on toivottavaa, että suurin osa veden

sisältämästä kalsiumista läpäisee kalvon. Lisäveden valmistuksen ollessa kyseessä tiukemmasta nanosuodatuskalvosta ei ole vastaavasti mitään haittaa.



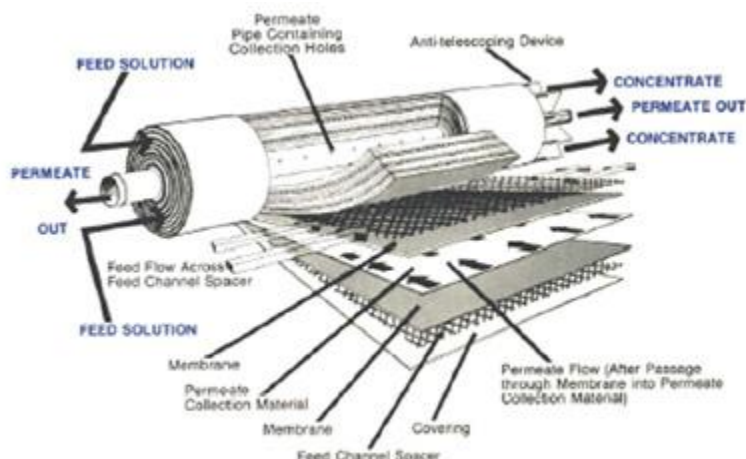
Kuva 55. Eri parametrien rejektio Norjan vesillä riippuen kalvon huokoskoosta

Käytettäessä nanosuodatusta esim. Norjassa puhutaan suorasta nanosuodatuksesta ilman esikäsittelyä seuraavasti:

- Ennen nanosuodatusta ei ole mitään varsinaista esikäsittelyprosessia.
- Lähestymistapa on eri kuin esim. käänteisosmoosissa, jonka toiminnan edellytyksenä on hyvä esikäsittely esim. kemiallinen saostus tai raudan poisto.
- Suorassa nanosuodatuksessa nanosuodatuksella yksinään poistetaan tarvittava orgaaninen aine ja ainoastaan kalvon ominaisuudet määräävät suodatetun veden laadun.

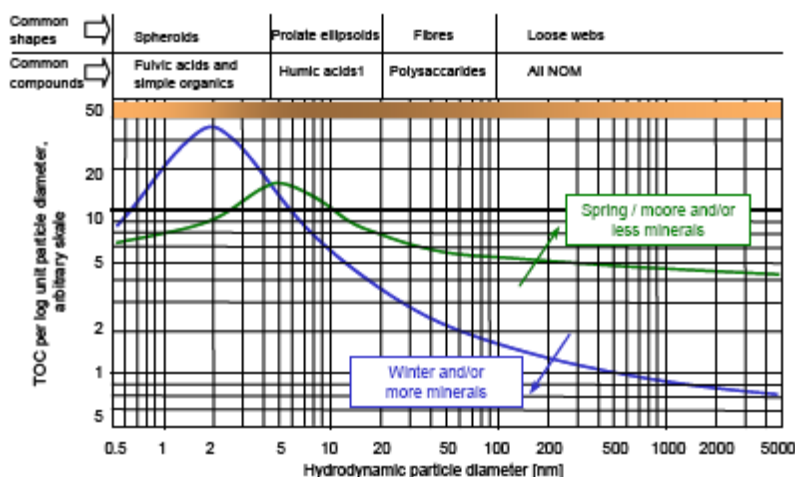
Nanosuodatuslaitteistoissa käytettävät kalvot ovat niin sanottuja spiraalikalvoja (kuva 56). Niitä ei voi vastavirtahuuhdella ja niinpä tärkeintä on hallita kalvojen likaantuminen. Kaksi tekijää tekee tästä haastavaa:

- 1) Luonnon pintavedet sisältävät laajan skaalan erilaisia orgaanisia aineita erittäin suuriliukoisista ja pienimolekyylisistä aineista makromolekyyleihin ja isoihin partikkeleihin, noin 1..5 μm . Joukossa on aina partikkeleita, jotka jostakin syystä jäävät kalvon pinnalle ja aloittavat likaantumisen.
- 2) Veden vuoarvo/tuotto on erittäin tärkeä parametri kalvojen likaantumisen kannalta. Isompi vuoarvo tarkoittaa pienempiä kustannuksia, mutta vastaavasti suurempaa likaantumisenopeutta. Tälle on haettava kompromissi.



Kuva 56. Spiraalikalvon rakenne, Koch membrane System (52)

Molekyylikokojakauman lisäksi voidaan suodattumista arvioida partikkelikoon perusteella. Kuvassa 57 on annettu yleistetty kuva partikkelikokojakaumasta ja miten se muuttuu esim. kevään tulvavesien aikaan. Likaantumisen kannalta juuri partikkelikoko on avainasemassa. Suodatuksessa, jossa likaantumista ei tapahdu, partikkelit siirtyvät pois pinnalta samalla vauhdilla kuin tulevatkin pinnalle. Likaantumisessa on kyse tilanteesta, jossa kalvon pinnalle saostuu kerros partikkeleita ja vuo pienenee. Tällöin samalla paineella ei pystytä tuottamaan enää samaa määrää vettä. Kirjallisuuden mukaan (51) tutkittaessa nanosuodatuksen likaantumista siinä kriittisimpänä tekijänä ovat partikkelit, joiden koko on välillä 0,05...2 µm. Tätä kokoluokkaa edustaa esim. suurimolekyyliset polysakkaridit, joiden epäillään toimivan jonkinlaisena kehyksenä ”luurankona” muodostaen kalvon pinnalle tiheen verkon.

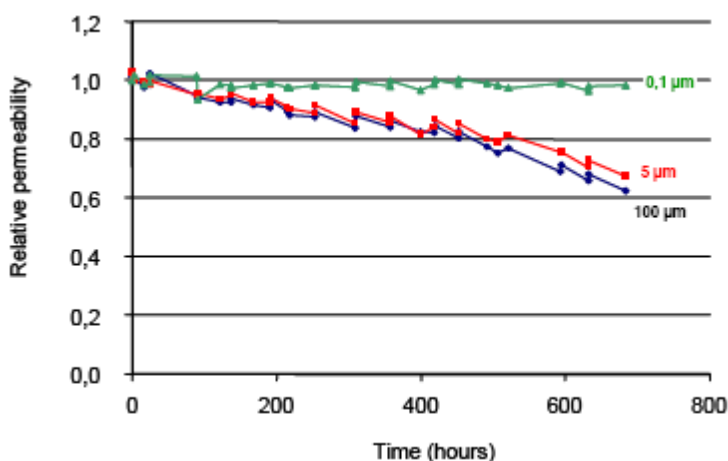


Kuva 57. Partikkelikokojakauma ja NOM

Likaantumisen hallitsemiseksi on löydetty useita keinoja:

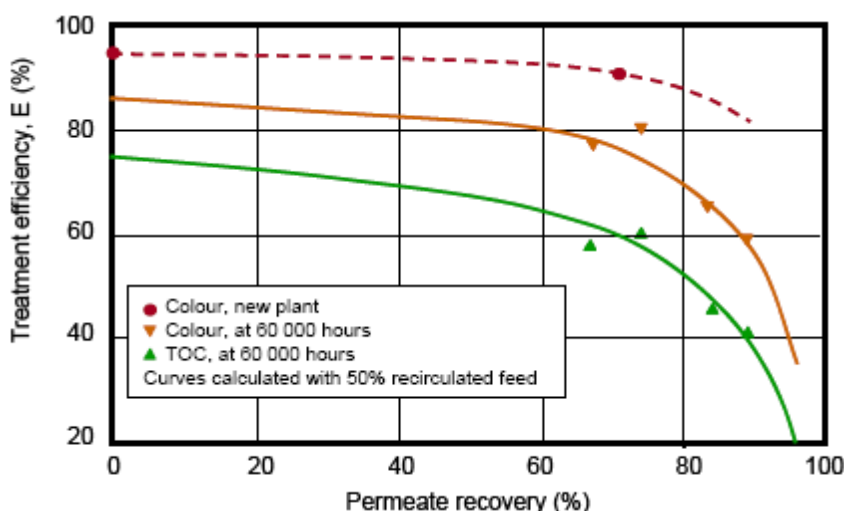
- Vuoarvo tulee pitää riittävän pienenä, jotta likaantuminen ei ole liian nopeaa, normaalisti noin 20 l/m²/h tai alle.
- Kalvomateriaaleilla on eroja keskenään ja sen valinnalla voidaan vaikuttaa likaantumiseen. Esim. selluloosa-asettaatti-kalvoja (CA-) käytetään yleisesti Norjassa orgaanisen aineen poistoon. Muut vähiten likaantumiselle herkkä kalvomateriaalit ovat tutkimuksissa olleet eri polyamidikalvot sekä modifioituneet PVDF-kalvot.
- Orgaanisen aineen konsentraatio kalvon pinnalla (saanto-%) tulee pitää riittävän pienenä, jotta kalvon pinnalle muodostuneessa kerroksessa orgaanisen aineen rakenne ei ehdi ”romahtaa” ja lisätä siten likaantumista/kerroksen tiheyttä.

Norjan vesillä aloitettiin nanosuodatuksen tutkimus jo 1970-luvulla ja ensimmäiset kokeet tehtiin erittäin suurilla vuoarvoilla, jolloin likaantuminenkin oli erittäin nopeaa. Norjan vesille on tyypillistä niiden erittäin suuri humuksen määrä (väri 75...150 mg Pt/l), mutta pieni sameus, < 1 NTU. Erityisesti Suomen jokivedet maanviljelysalueella voivat olla hyvinkin sameita ja vesiä ei voi näiden erojen takia täysin verrata toisiinsa. Toisaalta esim. kuvan 58 kokeessa käytettiin vettä, jonka TOC-pitoisuus (3 mg/L) ja sameus 0,4 NTU vastaa hyvinkin esim. suomalaista järvivettä. Ko. kokeessa nähdään hyvin, miten pienten partikkeleiden poistaminen vähentää likaantumista ja vuoarvo ei muutu suodattamisen jatkamisesta huolimatta.



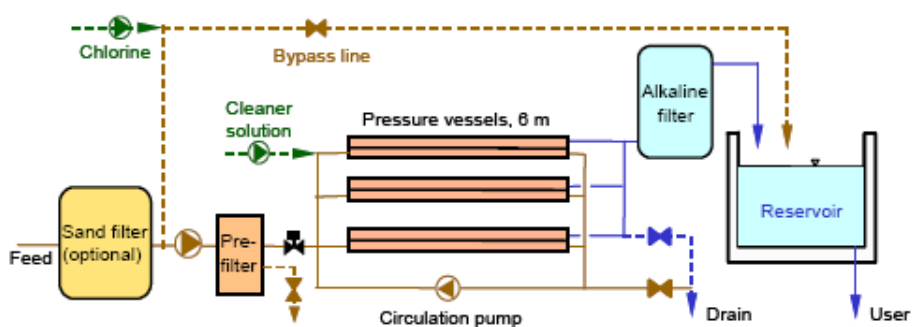
Kuva 58. Partikkelikoon vaikutus likaantumiseen

Vuoarvon ja kalvomateriaalin valinnan lisäksi kalvosuodatuslaitoksen tärkeimpiä suunnitteluperusteita on saanto-% eli kuinka paljon puhdasta vettä tuotetaan suhteessa kalvolaitokselle syötettyyn vesimäärään. Saannon kasvaessa myös tuotetun veden laatu huononee, sillä permeaatin laatu on aina suhteessa sisään syötetyn veden laatuun (kuva 59) sekä kalvojen ikään (käyttötuntimäärään). Huomattavaa on, että kuvan mukaan vanhoilla kalvoilla orgaanisen aineen poistotehokkuus on 60 % saannolla noin 60 %. Toisaalta värin poisto on edelleen tasolla 80 %, mikä juomavesilaitoksella on tärkeämpää kuin kaiken orgaanisen aineen poisto.



Kuva 59. Laitoksen orgaanisen aineen poistotehokkuus saanto-%:n funktiona uudella laitoksella ja 60 000 käyttötunnin jälkeen

Suomessa perusvaihtoehto orgaanisen aineen poistolle on kemiallinen saostus ja flotaatio sekä suodatus muodostuneen kiintoaineen poistamiseksi. Prosessi on osittain käytössä luonnollisesti myös muualla pintavesilaitoksilla. Jos orgaanisten aineiden poisto on toteutettu nanosuodatuksella, näyttää prosessi varsin erilaiselta (kuva 60). Esikäsittelyksi riittää vastavirtahuuhdeltava 50 µm automaattisuodatin. Tilanteissa, joissa käsiteltävä vesi on ollut sameaa, on esikäsittelyksi lisätty tavallinen painehiekkasuodatus.



Kuva 60. Orgaanisen aineen poisto nanosuodatuksella

Kalvokoneikkojen suunnitteluperusteeksi on vakioitunut kuvan 60 kaltainen prosessi. Riippuen värinpoistotavoitteesta tai esim. mangaanin poistotarpeesta on kalvojen Cut-off-arvoa vastaavasti muutettu. Joka tapauksessa vuoarvoissa on pysytty hyvin perinteisellä tasolla 15...20 L/m²/h. Kalvomateriaalina on selluloosa-asetaattikalvo, joka kestää esim. desinfiointin kloorilla. Laitteistolle tehdään kerran päivässä kevyt pesu/kemiallinen huuhtelu niin, että orgaaniset aineet eivät pääse ”saostumaan” kalvon pinnalle. Maailmanlaajuisesti vastaavia laitoksia on käytössä noin 150 laitosta,

joista noin 70 % on Norjassa. Suurimpien laitosten kapasiteetti on 15 000 m³/pvä (600 m³/h).

Lisäveden valmistuksen kannalta nanosuodatus on vaihtoehto muiden joukossa. Teollisuuden Vesi teki Hirvensalmen seminaarin (1.-2.10.2009) yhteydessä pienimuotoisen nanosuodatuskokeen paikallisella järvivedellä saadakseen selville, mille TOC-tasolle nanosuodatukselle on mahdollista päästä (kuva 61). Mittauksissa puhtaan veden TOC putosi tasolta 10 mg/l tasolle alle 1 mg/l ja johtokyky puoliintui tasolle 3 mS/m. Tarvittaessa vähäsuolaista vettä pienellä orgaanisella kuormalla esim. ioninvaihtosarjojen syöttövedeksi voi nanosuodatus olla erittäin varteenotettava vaihtoehto.



Kuva 61. Nanosuodatuskoe Hirvensalmella

8.3 Käänteisosmoosi (54)

Käänteisosmoosi on samankaltainen nanosuodatuksen kanssa. Siinä kalvojen huokoskoko on vielä pienempi ja se pystyy poistamaan molekyylit kokoluokkaan 100 g/mol asti ja lisäksi ionisoituneet suolat kalvotyyppistä riippuen 98...99,5 %. Tarkastelluista menetelmistä se on tehokkain menetelmä orgaanisten aineiden poistoon vedestä. Samalla poistuvat myös suolat. Käänteisosmoosi on nanosuodatuksen tavoin herkkä likaantumiselle. Lisäksi käänteisosmoosikalvot ovat tyypillisesti sellaisia kalvomateriaaleja, joilla esim. orgaaninen likaantuminen on nopeampaa kuin esim. nanosuodatuksessa käytetyillä CA-kalvoilla.

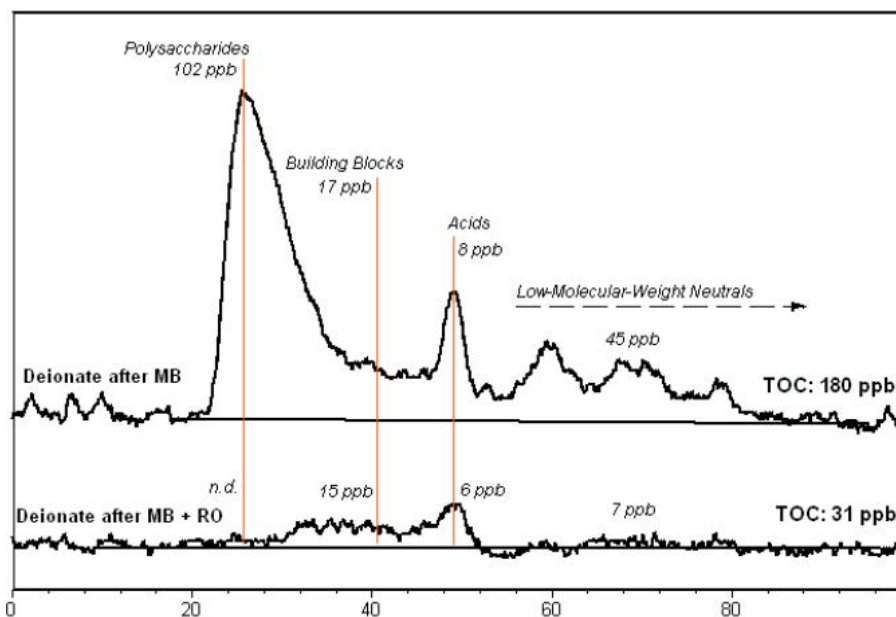
Kirjallisuudessa on esitetty syöttöveden laadulle seuraavia laatuvaatimuksia (53):

SDI-indeksi	< 5 (tai sameus < 1 NTU)
Fe	< 0,2 mg/l
Al	< 0,2 mg/l
Mn	< 0,05 mg/l
KMnO ₄ -luku	< 12 mg/l

Joissakin tilanteissa nämäkin arvot saattavat johtaa likaantumiseen. Erityisesti tilanteissa, kun kaikki arvot ovat lähellä esitettyjä raja-arvoja.

Käänteisosmoosin suunnitteluperusteena käytetään vuoarvoja tai kalvokohtaisia virtausarvoja. Kalvojen peruskoko on 8" x 40". Riippuen valmistajasta ja käyttökohteesta yhdessä tämänkokoisessa paketissa on kalvopinta-alaa 25...50 m². Vuoarvoilla 20...30 l/m²/h yhden kalvon puhtaan veden tuotto on siten tasolla 500...1200 l/h. Kun koko laitoksen puhtaan veden tuottotarve tiedetään, voidaan kalvojen tarvittava lukumäärä arvioida näiden tietojen perusteella. Käänteisosmoosia käytetään hyvin laajasti sekä juomaveden valmistuksessa merivedestä, prosessivesien valmistuksessa sekä esim. energiateollisuudessa lisäveden valmistuksessa. Suomessa suurin osa uusimpien energialaitosten lisäveden valmistuksesta perustuu käänteisosmoosiin. Tälle on syynä laitteistojen helppokäyttöisyys sekä elvytyskemikaalien tarpeettomuus. Ioninvaihtotekniikkaan verrattuna myös puhtaan veden laatu on oleellisesti parempi, kun tuotetulle vedelle asennetaan joko sekavaihdin tai sähköinen ioninvaihdin.

Orgaanisen aineen poiston osalta käänteisosmoosin tehokkuus voidaan todeta kuvasta 62. Siinä on esitetty sekä orgaanisen aineen spektri sekavaihtimen jälkeen että sama vesi edelleen käsiteltynä käänteisosmoosilla. Ero on merkittävä orgaanisen aineen poistumisessa (55). S. Huber käyttääkin käänteisosmoosista tässä tapauksessa nimitystä "King's way".

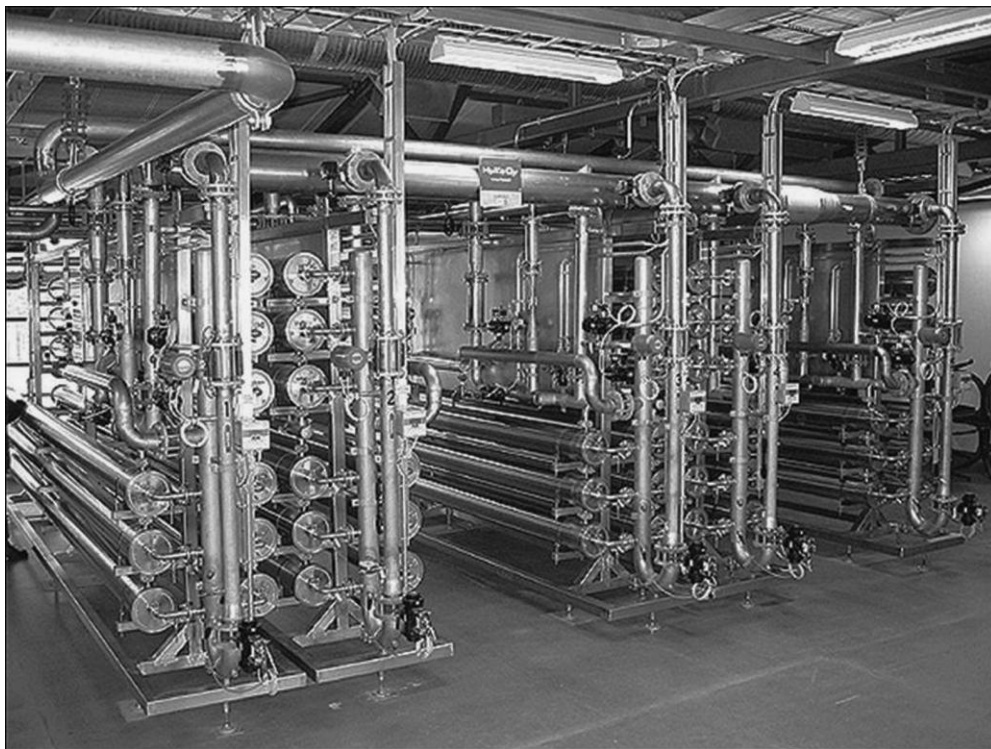


Kuva 62. Orgaanisen aineen poistuma sekavaihtimen jälkeen käänteisosmoosilla

Mietittäessä käänteisosmoosin ominaisuuksia esim. soodakattilan lisäveden valmistuksessa on otettava huomioon seuraavat asiat:

- Riippuen käänteisosmoosin sijoituspaikasta vaihtelee sekä saavutettavissa oleva saanto että vuoarvo:
 - Sijoitettaessa käänteisosmoosi ennen suolanpoistosarjaa, on se alttiimpi likaantumiselle, mutta poistaa samalla 98 % kaikki raakaveden suolat sekä orgaanisen aineen ja vähentää ioninvaihtosarjojen elvytyskemikaalien määrää. Saanto-% asettuu tasolle noin 70 %.
 - Sijoitettaessa käänteisosmoosi suolanpoistosarjan jälkeen voidaan se mitoittaa oleellisesti suuremmalle vuoarvolle (40...50 l/m²/h), jolloin investointikustannus on pienempi. Saannoksi voidaan suunnitella taso 80...90 %.
- Käänteisosmoosin toiminta perustuu poikkivirtaussuodatukseen (cross-flow) ja tämän takia suodattumisen onnistumiseksi muodostuu koko ajan ns. konsentraattia tuotetun veden suhteessa. Esim. 75 % saannolla ajettaessa laitosta, joka tuottaa puhdasta vettä 100 m³/h, muodostuu konsentraattia noin 35 m³/h. Sijoitettaessa laitteisto esim. nykyisen raakavesilaitoksen ja suolanpoistolaitoksen yhteyteen voi tämä konsentraattivirta viedä oleellisen osan koko suolanpoistolaitoksen kapasiteetista (10...25 %).
- Käänteisosmoosi on jatkuvatoiminen laitteisto, eikä sen tuottoa voi ioninvaihdon tapaan säätää. Tarvittaessa vettä laitteisto käynnistetään esim. lisävesisäiliön pinnan alarajasta ja pysäytetään säiliön täyttyessä. Jatkuvatoimisuuden vuoksi käänteisosmoosilaitteistot rakennetaan usein yksilinjaisena. Joissakin tapauksissa esim. paineenkorotuspumput voidaan kahdentaa luotettavuuden lisäämiseksi.

Käänteisosmoosilaitteisto kuvassa 63 on esimerkiksi käytössä Utin pohjavesilaitoksella (Kymenlaakson Vesi Oy). Se tuottaa fluoridipoistettua vettä Kymenlaakson alueelle 200...400 m³/h .



Kuva 63. Käänteisosmoosilaitteisto 8 x 50 m³/h (56)

9 YHTEENVETO

Valmistettaessa voimassaolevien normistojen mukaista korkeapainekattiloiden suolaton lisäävettä tulee ottaa huomioon sekä mahdollisimman tehokas suolojen poistuminen että orgaanisen aineen poistuminen. Samanaikaisesti on luonnollisesti huolehdittava lauhdeiden hyvästä laadusta, sillä ne muodostavat suuren osan kattilan syöttövedestä.

Ioninvaihdossa on huolehdittava suolanpoistosta mahdollisimman suuresta orgaanisen aineen poiston yhteydessä ja suojeltava hartseja orgaaniselta likaantumiselta. Nämä saattavat olla toistensa vastakohtat. Esimerkiksi makrohuokoinen hartsi alhaisella geelifaasin huokoisuudella ei käytössä lainkaan likaannu. Toisaalta se ei poistakaan orgaanista ainetta vastaavasti kuin muut hartsit. Vastaavasti erittäin likaantumisherkkä vahva styreeni geelihartsi korkealla DVB %-lla voi olla ongelma, jos orgaaniselle aineelle ei elvytyksessä anneta riittävästi aikaa poistua hartsista.

Hartsi- ja prosessivalinnalla on merkitystä siihen, miten ioninvaihto suhtautuu korkeaan ($> 3 \text{ mg TOC} / \text{l}$) orgaanisen aineen määrään. Perinteisesti heikkoa anionihartsia on täyssuolanpoistossa käytetty vahvan anionin edessä vesissä, joissa on suuri suolapitoisuus poistamaan mineraalihapot vedestä ennen vahvaa anionia, jonka tehtäväksi jää heikkojen happojen poistaminen. Vahvaksi anioniksi valitaan yleensä tyyppin I styreenihartsi, 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 hartsi- ja prosessivalinta tehdä sen mukaisesti. Tällöin heikon anionimassan tilalle voidaan harkita vahvaa styreenihartsia (geeli), joka elpyy tehokkaammin ja poistaa tehokkaammin orgaanista kuin heikko anionihartsi. 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 akryylihartsi 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. Tutkimisen arvoinen vaihtoehto on kalsiumkloridisyklissä (CaCl_2) oleva humussuodatin, jossa on sekä kationi- että anionimassaa. Kalsium-NOM kompleksin on tietyissä tilanteissa huomattu edistävän jopa polysakkaridien adsorptiota.

On tunnustettava se tosiseikka, että ioninvaihdolla voidaan poistaa pääsääntöisesti vain ionisoitunut osa orgaanisesta aineesta. Tässä selvityksessä käytetyt laitosesimerkit ja niiden vedenkäsittelyprosessista tehdyt LC-OCD analyysit osoittavat, että lisäveden TOC koostuu orgaanisen aineen jakeista, joita ei ioninvaihtoreaktiolla vedestä saada poistettua (biopolymeerit ja neutraalit orgaaniset yhdisteet). Näissä tapauksissa orgaanisen aineen määrän lasku tavoitetasolle $< 0,2 \text{ mg TOC / l}$ on tehtävä muilla tekniikoilla, jotka eivät perustu varauksellisten molekyylien poistoon. Tällöin voidaan käyttää hyväksi parempia suodatustekniikoita tai orgaanisten aineiden hajottamista helpommin poistettaviin osiin.

Aktiivihiilisuodatusta käytetään juomaveden valmistuksessa laajasti orgaanisen aineen poistoon. Useimmat suodattimista ovat ns. biologisesti aktiivisia suodattimia. Suodatin on sijoitettu esim. otsonoinnin jälkeen, jolloin osa orgaanisista aineista on pilkkoutunut ja helpommin bakteerien käytettävissä. Näillä suodattimilla voidaan saavuttaa noin 50 % orgaanisen aineen poistuma.

UV-tekniikka ei sellaisenaan toimi lisäveden valmistuksessa. Ioninvaihdon jälkeenkin TOC-pitoisuudet ovat liian suuria TOC:ta hajottavalle 185 nm UV-tekniikalle. Uudet UV-tekniikkaa ja hapettavia kemikaaleja hyödyntävät ns. AOP-prosessit tuovat sen sijaan uusia mahdollisuuksia ioninvaihdon TOC-poiston parantamiseksi. Alustavat kokeet näyttävät, että 50...70 % TOC-poistuma on saavutettavissa UV-yksiköllä, jossa käytetään lisäksi vetyperoksidia.

Kalvosuodatustekniikoista ja kaikista tehokkain vaihtoehto TOC:n poistoon on käänteisosmoosi. Se poistaa noin 90 % sekä pienimolekyylliset orgaaniset aineet että orgaaniset hapot. Nanosuodatuksella eivät nämä pienimolekyylliset orgaaniset aineet poistu yhtä helposti, mutta joissakin tilanteissa nanosuodatuksen käyttö orgaanisen aineen poistossa ennen ioninvaihtoa voi olla perusteltua.

Kirjallisuustyössä tuli lisäksi esille MIEX-prosessi, joka on käytössä Australiassa myös isossa mittakaavassa juomaveden valmistuksessa. Se on ioninvaihtoon perustuva humuksen poistomenetelmä ja sillä on monia etuja muihin menetelmiin verrattuna: hyvä orgaanisen aineen poistuma ja se ei mm. nosta suolakuormaa, kuten kemiallinen saostus.

Kokonaisuudessaan vedenpuhdistusmenetelmät korkeapaineisten kattiloiden lisäveden laadun varmistamiseksi on löydettävissä. Jatkossa perinteisen yhdistelmän (kemiallinen saostus + ioninvaihto) rinnalle tulee muitakin vaihtoehtoja. Välttämättä mikään näistä uudemmissa menetelmistä ei koe vastaavaa voittokulkua kuin nyt käytössä oleva yhdistelmä. Lisäksi rakennettaessa uutta vesilaitosta vaihtoehtoja veden valmistamiseksi on useampia kuin paranneltaessa vanhaa jo kauan käytössä ollutta vesilaitosta. LC-OCD-analyysiä voi ja tulee käyttää eri menetelmien toimivuuden arvioinnissa. Lisäksi muut mittaukset, kuten kationivaihdettu johtokyky eri pisteissä vesihöyrykierrossa kuvaa hyvin riskiä orgaanisten aineiden aiheuttamiin ongelmiin. Yhteenvetotaulukko eri menetelmistä liitteessä 6.

VIITTEET

1. Huber. S.Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles, PowerPlant Chemistry (2003).
2. Bolto, B. and Dixon, D. and Eldridge, R. Removal of natural organic matter by ion exchange, Water Research 36 (2002).
3. Bolto, B. and Dixon, D. and Eldridge, R. Ion Exchange for the removal of natural organic matter, Reactive & Functional Polymers 60 (2004).
4. Gottlieb, M.. The Reversible removal of naturally occurring organics using sodium chloride regenerated ion exchange resins, ResinTech Inc.
5. Cornelissen, E.R., Moreau, N. and Siegers, W.G. Selection of anionic resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions, Water Research 42 (2008).
6. Heijboer, R. and van Deelen-Bremer, M.H. The Behavior of Organics in a Makeup Water Treatment, PowerPlant Chemistry (2006).
7. de Dardel., F. Ion Exchangers, Rohm and Haas.
8. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – selectivities for Dowex ion exchange resins, The Dow Chemical Company.
9. Ion Exchange: Theory and Practise, The Royal Society of Chemistry (1994).
10. Meyers, P. Operating Experience With A New Organic Trap Resin, Interational Water Conference (1995).
11. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – Comparison of styrenic and acrylic strong base anion exchange resins for water treatment, The Dow Chemical Company
12. Water Treatment Plant Design, AWWA (1998)
13. Gottlieb, M. Common Pitfalls of Ion Exchange for Organic Traps, Water Technology Magazine (1999).
14. Meyers, P. Sources of TOC in Deionized Water, ResinTech Inc.
15. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – recommendation for maximum free Cl₂ limits for Dowex ion exchange resins, The Dow Chemical Company.
16. Treatment of Waters with Elevated Organic Content, AWWA (2007).
17. Hongve, D. Anionic exchange as a potential method for removal of humus in drinking water treatment, Environmental Science (1989).
18. Bourke, M. and Arias, M. Ion Exchange for NOM removal prior to membranes, Orica Watercare Inc. (2009).
19. <http://www.miexresin.com>.
20. Rice, D.B. Upcore system, Suspended solids removal from countercurrent Ion Exchange Systems, International Water (2002).
21. Zaganianis, E. and Beasley, G.H. Deionisation of boiler feedwater: Silica removal by counter current regenerated anionic systems, Rohm and Haas.
22. Bornak, W.E. Sixteen Years of Resin Cleaning, Recirculation Technologies Inc.
23. Gericke, G. and Aspden, J.D.. The influence of natural organic matter on power plant cycle chemistry, PowerPlant Chemistry (2009).
24. Cadix. The Dow Chemical Company.
25. EPRI (1999) Revised Guidelines for Makeup Water Treatment. EPRI, Palo Alto, CA, 1999. TR-113692.
26. Lee, M. C., Snoeyink V. L., ja Crittenden J. C. (1981) Activated Carbon Adsorption of Humic Substances, J AWWA, 73(8), sivut 440-.

27. Dey, A., Thomas, G., Kekre, K. A. ja GuiHe, T. (2003) Removal of trihalomethanes from RO product water using UV 185-nm technology. *Ultrapure Water*, January, 18-24.
28. Snoeyink, V. L. ja Summers, R. S. (1999) Adsorption of organic compounds. Kirjassa: *Water Quality and Treatment*, Letterman, R.D. (toimittaja), McGraw-Hill Inc., New York, viides pianos.
29. Dey, A., Thomas, G., Kekre, K. A. ja GuiHe, T. (2001) The effect of SFR on the Removal of THMs from municipal water by GAC filter. *Ultrapure Water*, March, 40-54.
30. Roberts, P. V., ja Summers, R. S. (1982) Performances of Granular Activated Carbon for Total Organic Carbon Removal, *J AWWA*, 74(2), 113-.
31. Hooper, S. M. et al. "GAC Performance for DBP Control: Effect of Influent Concentration, Seasonal Variation, and Pretreatment." *Proc. AWWA Annual Conference*, Toronto, Ontario, Canada, 1996a.
32. Wilde, A. ja Knepper, J. (2004) Application of AquaSorb HS to condensate treatment. *Water Quality Products*, October, 14-18.
33. Gunnerson, G. (1998) Using Activated Carbon For Pretreatment In The Power Industry, *Ultrapure Water*, October .
34. Weber W. J. Jr., Voice, T. C., Jodellah, A. (1983) Adsorption of Humic Substances: The Effects of Heterogeneity and System Characteristics. *Journal AWWA*, Vol. 75 Iss. 12, Page Range 612-619.
35. Paton, A., McCann, P. ja Booth, N. (2006) Water Treatment for Fossil Fuel Power Generation. Power Technology Centre, Report No. COAL R300 DTI/Pub URN 06/705. <http://www.berr.gov.uk/files/file32391.pdf>
36. Tan, P ja Wiebusch, R. (2001) Start-up and commissioning of a semiconductor high-purity water treatment plant. *Ultrapure Water*, October, 45-49.
37. Matilainen, A. (2007) Removal of the natural organic matter in the different stages of the drinking water treatment process. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology, publication 651.
38. Daniels, D. (2006) Organics in the boiler: Good or bad? http://www.powermag.com/water/Organics-in-the-boiler-and-steam-Good-or-bad_598.html
39. Sontheimer, H., and C. Hubele. "The Use of Ozone and Granulated Activated Carbon in Drinking Water Treatment." In *Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants* (P.M.Huck and P.Toft, eds.). Pergamon Press, Oxford, 1987.
40. US EPA (2006) Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule. EPA 815-R-06-007. <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/lt2/compliance.html>
41. Young, Richard. Tired of Chloramine Odor? Aquatic Commercial - on-line article http://www.ppoa.org/article_Chloramine%20Odor.htm
42. Bolton J. and Cotton C., *The Ultraviolet Disinfection Handbook*, AWWA, 2008.
43. Millipore (2000) UV oxidation in water purification. Millipore technical publications nr. TB1500EN00 (<http://www.millipore.com/techpublications/tech1/tb1500en00>)
44. Zahnow, R. (2002) UV disinfection in conjunction with large-scale membrane systems. *Ultrapure water*, October, 42-46.
45. Kano, i., Darbouret, D. ja Mabic, S. (2003) UV Technologies in water purification systems. The R&D Notebook Nr RD009, Millipore (<http://www.millipore.com/bibliography/tech1/rd009en00>)

46. Singh, R. (2009) Production of high-purity water by membrane processes. Desalination and Water Treatment, vol. 3, 99-110.
47. Hanovia, Lowering TOC levels, Application Monitor, WWA archive, http://www.waterwastewaterasia.com/WWA_archive/MayJun08/34.pdf
48. Baas, M. (2003) Enhanced 185 nm UV-source to achieve a TOC reduction below 1 ppb. Ultrapure Water, January, 26-30.
49. Ray, A. K. (2003) Major challenges in the development of photocatalytic reactor for water purification. Ultrapure Water, February, 37-44.
50. Aquaconcept, esitemateriaali.
51. Techneau, D5.3.4b. Nanofiltration in drinking water treatment, Literature review, December 2006.
52. http://www.kochmembrane.com/prod_spiral.html
53. Vidqvist, M. Käänteisosmoosilla puhdasta vettä. Kunnossapito nro 5, 2005. ss. 41-45.
54. Dey, A. and Thomas, G. Electronics Grade Water Preparation. Tall Oaks Publishing. 2003. ss. 299-377.
55. Huber, S. Origin and Behaviour of Non-Ionic Natural Organic Matter (NOM) in Boiler Feed Water. IWC. Orlando. Florida. 2005.
56. Sehn, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, Desalination 223 (2008). ss. 73-84.

Characterization of NOM in WTP

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / teolli_1/A217
 jani.vuorinen@teollisuudenvesi.fi/maiya.vidquist@teollisuudenvesi.fi
Project Partner/ contact: Jani Vuorinen / Maija Vidquist
and type of samples: 7 (6?) (water)
Measuring conditions: column: 711 / 015 flows: 1.0 / 0.3 / Ø buffer: STD

Sampling date: 2009-Oct-28+11/02 STD ☐ MC ☐
Incoming date: 2009-Oct-30+11/03 report: Y ☒ N ☐
Measuring date: 2009-Oct-30+11/04 data processing: Dr. S. Huber
Date of Report: 2009-Nov-04 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 oxidhydrates 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

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:																
		HOC			CDOC			>>20.000						~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350	<350
					BIO-polymers				Humic Subst. (HS)					Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids	Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)	SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)			

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

*:under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction is bound to proteinic matter

"Biopolymers" = Polysaccharides, Proteins, Aminosugars

"Building Blocks" = mostly breakdown products of humics

"Neutrals" include mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones and amino sugars

"Acids" = Summaric value for monoprotic organic acids < 350 Da

Sample	Raw Water	Clarified Water	Before Scavenger (28/10 + 02/11)	After Scavenger (02/11)	After WBA+SBA	After MB
DOC	21751 ppb	4868 ppb	4708/4327 ppb	3379 ppb	763 ppb	635 ppb
Humics (HS) quantitative	13 ppm or 60% of NOM	1225 ppb, reduction by 94 %			Fully removed	
Humics (HS) qualitative	Pedogenic FA	Between aquagenic and pedogenic area				
Building Blocks (BB)		Reduction by about 50 %			Almost fully removed	
Biopolymers (BP)	1300 ppb or 6 %. Absolutely very high, relatively moderate	Reduction by 90 %	On 02/11 BP are much higher		60 ppb only	73 ppb – perhaps due to normal fluctuations.
Neutrals (NEU)		Reduction by about 50 %			635 ppb!	503 ppb!
LMW Acids	Traces	Reduction by about 70 %	Traces	Traces	Fully removed	Fully removed
Other Compounds	Fraction NEU: Unusual Compound x1 perhaps not visible due to high matrix. Unusual Compound X2 clearly visible (see Fig 1)	X1 and X2 now dominate NEU fraction.	28/11: Identical to Clarified Water. 02/11: Compound X1 is only about 50 %, compound X2 is missing. We assume temporal fluctuation.	X1 is not found anymore, reason unknown: slightly ionic or fluctuation or degradation?	X1 is present and dominates fraction NEU. This is understandable because this sample was taken on 28/10. Thus X1 breaks through fully. X2 is removed, presumably it is anionic. X1 makes up about 500 ppb.	X1 breaks fully through.
Comments	A very "difficult" water for demineralisation. Nitrate and ammonium present in traces only (ppb range).	Clarification works excellent. Reduction rates are remarkable.	Except for X1 and X2 and BP identical to Clarified water.	Scavenger additionally removes some BP and some humics. This is no drastic improvement in water quality. However, X1 is removed!	Poor quality due to X1! Otherwise this would be an excellent make-up water!	MB has only little impact on NOM because WBA+SBA work excellent. X1 is assumed non-ionic and cannot be removed.

(Void boxes = no peculiarities)

Discussion

Excellent performance of all units. Product water "should" be very good basically. Such values without membranes with such a difficult raw water is outstanding.

However, there is a compound "X1" which rises DOC to around 600 ppb. The compound is low in molecular weight, non-ionic, saturated and hydrophilic. It could be an alcohol, an aldehyde, a ketone or a monosaccharide. This compound X1 most likely originates either from the raw water source or from chemicals added in flocculation process.

Also compound X2 most likely originates from the Raw Water but is presumably anionic as it is removed in WBA+SBA.

It is difficult to understand why X1 and X2 differ in concentration within 5 days of sampling. Therefore the other option would be a contamination during sampling. If this is the case then everything is "perfect" . Should you experience problems with the water in terms of TOC or steam conductivity then we have to come back the "Raw Water contamination issue".

Then the next step would be to localise the source of the contaminant(s).

End of Report

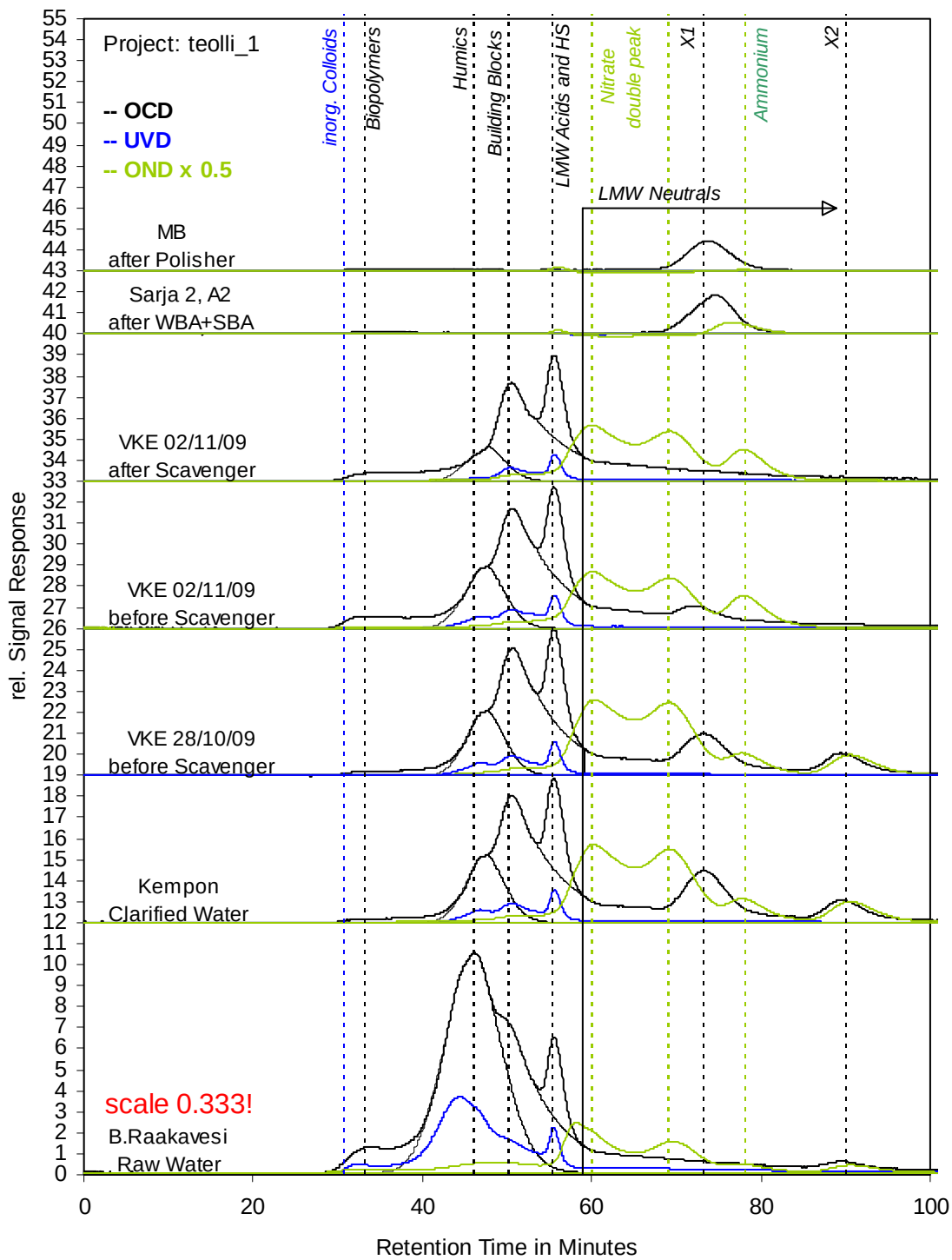


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

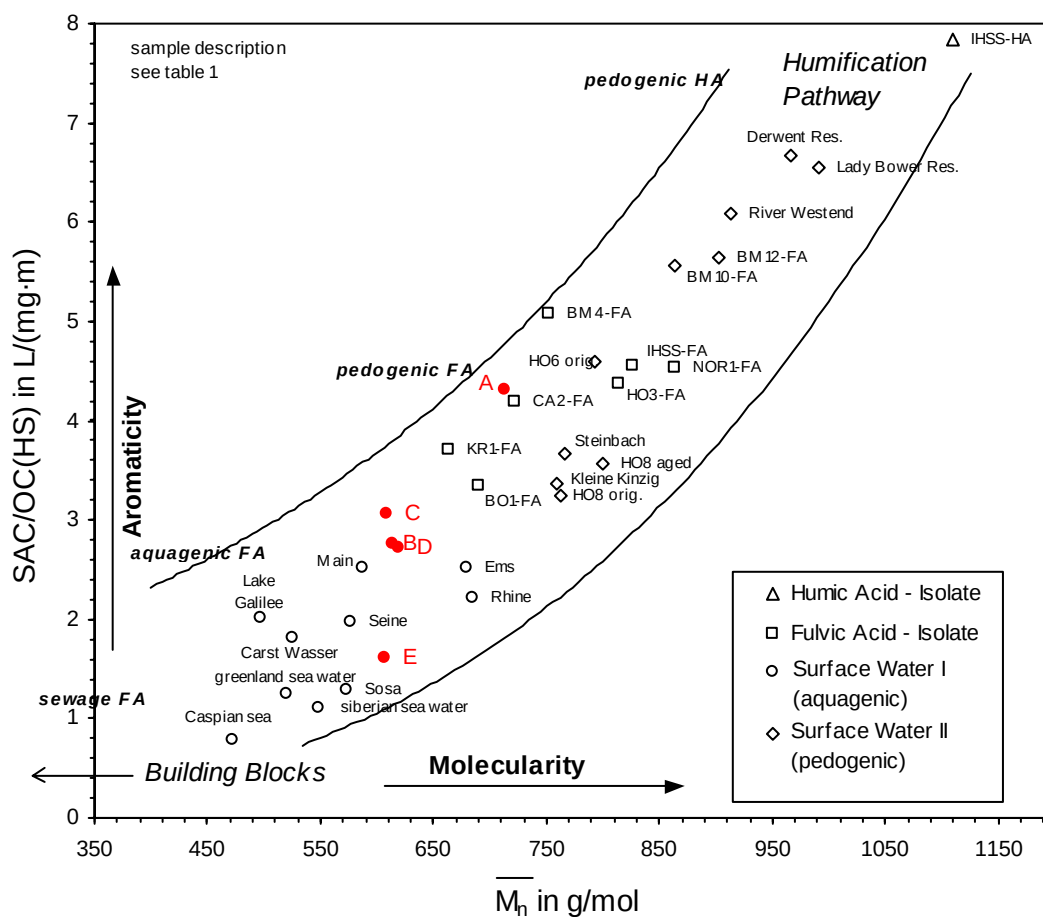


Fig. 2: Humic substances diagram

DOC characterisation of NOM in WTP (Nov. 2009)

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / Teolli_2 (A 2205)
Project Partner/ contact: J. Vuorinen, M. Vidqvist / jani.vuorinen@teollisuudenvesi.fi, maija.vidqvist@...
and type of samples: 3 (water)
Measuring conditions: column: 50711 / 015 flows: 1.0 / 0.3 / Ø buffer: STD
Sampling date: 2009-Nov-23 **STD** ☒ **MC** ☐
Incoming date: 2009-Nov-27 **report:** Y ☒ N ☐
Measuring date: 2009-Nov-27 **data processing:** Dr. M. Abert
Date of Report: 2009-Nov-30 **report:** Dr. M. Abert

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

		Approx. Molecular Weights in g/mol:															Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)		SUVA (SAC/DOC) L(mg*m)			
		DOC			>>20.000				~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500							<350	<350
		HOC	CDOC		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	
		Dissolved	Hydrophob.	Hydrophil.	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-N	µg/µg	L(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C					ppb-C	
Project:	Teolli_2	% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	--	--	--	% DOC	--	--	--	--	--	% DOC	% DOC	% DOC	--	--			
1: Raaka vesi		9232	406	8825	175	29	0,17	50	6259	133	0,02	3,85	714	A	1352	989	51	n.q.	3,02			
		100%	4,4%	95,6%	1,9%	--	--	--	67,8%	--	--	--	--	--	14,6%	10,7%	0,6%	--	--			
2: Saostetto vesi		2963	271	2692	62	6	0,09	27	927	17	0,02	1,82	501	B	1016	687	n.q.	n.q.	1,73			
		100%	9,2%	90,8%	2,1%	--	--	--	31,3%	--	--	--	--	--	34,3%	23,2%	--	--	--			
3: Suolanpoisto sarsan		182	58	124	7	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	8	107	1	n.q.	0,56			
		100%	31,9%	68,1%	4,1%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4,3%	59,0%	0,7%	--	--			

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

"Biopolymers" = Polysaccharides, Proteins, Aminosugars

"Building Blocks" = mostly breakdown products of humics

"Neutrals" include mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones and amino sugars

"Acids" = Summaric value for monoprotic organic acids < 350 Da

*:under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction is bound to proteinic matter

Sample	1: Raaka vesi	2: Saostetto vesi	3: Suolanpoisto sarsan
DOC	9232 ppb	2963 ppb	182 ppb
Humics (HS) quantitative	6.3 ppm C or 68% of DOC	927 ppb C, decrease by 85 %	HS are quantitatively removed.
Humics (HS) qualitative	Character of pedogenic FA.	Aquagenic FA area. HS diagram (compare fig. 2) indicates that flocculation removes HS exhaustively. Flocculation parameters are optimised.	
Building Blocks (BB)	1.4 ppm C or 15 % of DOC. Typical value in relation to HS percentage for untreated surface water.	Decrease by about 25 %. BB are less affected by flocculation as expected.	Traces.
Biopolymers (BP)	175 ppb C or 2 % of DOC. Absolutely seen in lower to medium range. Relatively seen very low. Calculated protein content in BP fraction is 50 %.	Decrease by 65 %	Traces.
Neutrals (NEU)		Decrease by 31 %	LMW Neutrals represent 59 % of DOC. Two peaks with low carbon concentration are visible. Signals may be hidden by matrix in samples 1 and 2.
LMW Acids	Free LMW Acids are found in small amounts.	All LMW Acids can be assigned to (LMW) HS.	
Other Compounds			
Comments	Despite high content of HS a good water for demineralisation because BP are relatively low.	Flocculation works well. Rates of decrease for HS are quite remarkable.	Assuming BP concentration reflects a representative concentration a possible target value of 200 ppb C will be reached. If BP concentration varies strongly with season target value may be exceeded.

(Void boxes = no peculiarities)

End of Report

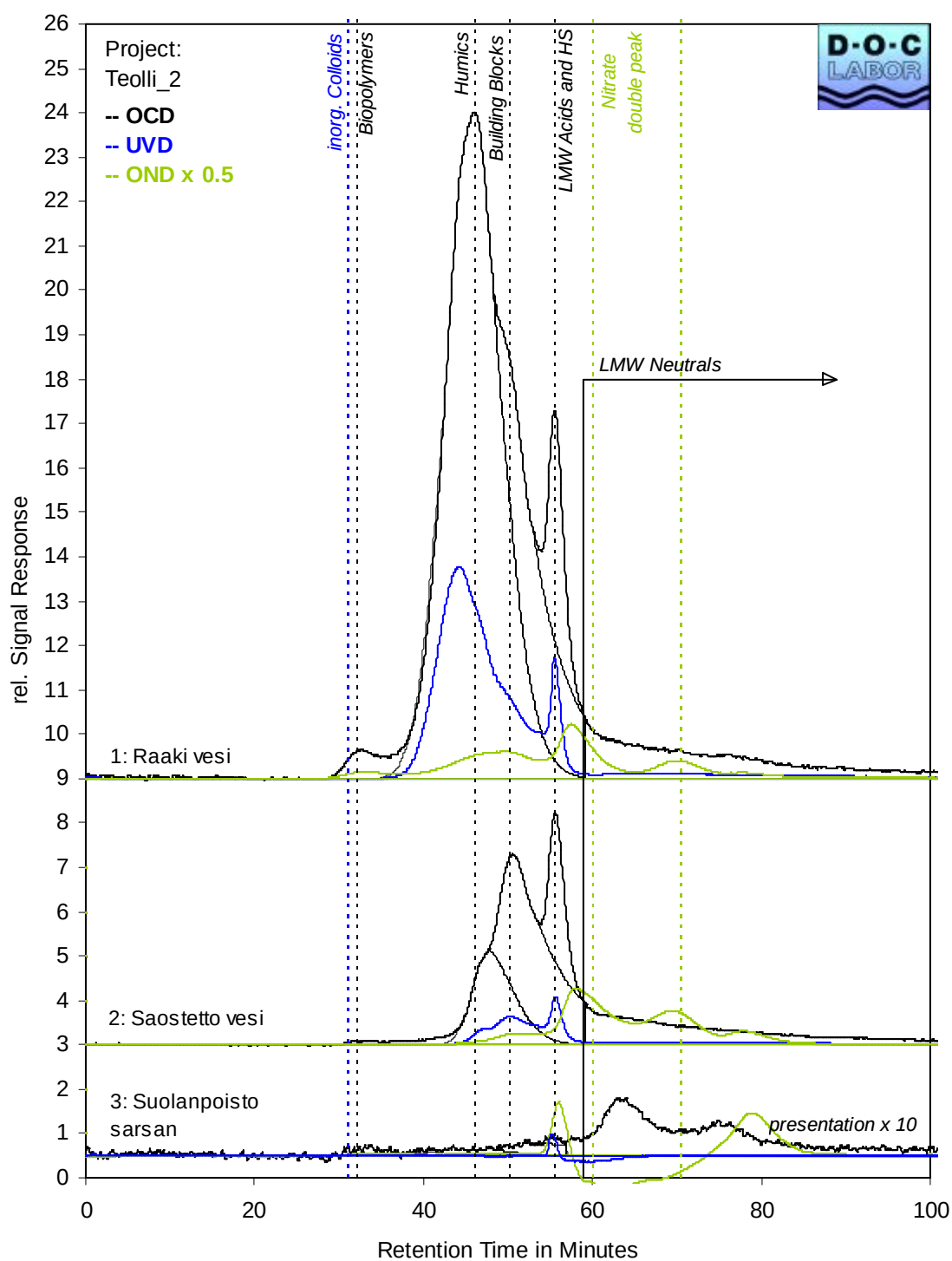


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

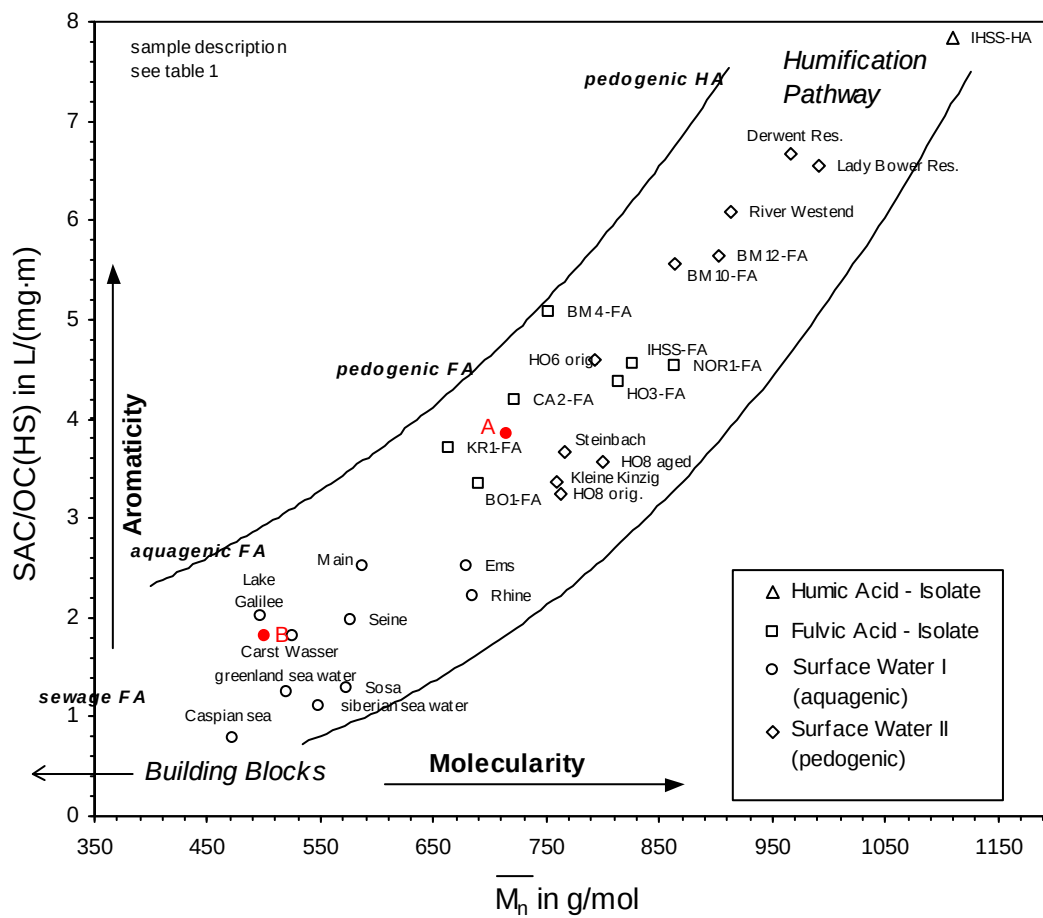


Fig. 2: Humic substances diagram

DOC characterisation of NOM in WTP (Dec. 2009)

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / Teolli_3 (A 2208)
Project Partner/ contact: J. Vuorinen, M. Vidqvist / jani.vuorinen@teollisuudenvesi.fi, maija.vidqvist@...
and type of samples: 3 (water)
Measuring conditions: column: 50711 / 015 flows: 1.0 / 0.3 / Ø buffer: STD
Sampling date: 2009-Dec-01 **STD** ☒ **MC** ☐
Incoming date: 2009-Dec-02 **report:** Y ☒ N ☐
Measuring date: 2009-Dec-03 **data processing:** Dr. S. Huber
Date of Report: 2009-Dec-04 **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 oxidhydrates 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

		Approx. Molecular Weights in g/mol:															Inorg. Colloid. SAC (m⁻¹) SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)		
		DOC			>>20.000					~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350			<350
		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
Project:	Teolli_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	--	--
Before HUMUS		3813	94	3719	138	14	0,10	30	1164	27	0,02	2,73	624	A	1623	794	n.q.	n.q.	2,02
RAUMA		100%	2,5%	97,5%	3,6%	--	--	--	30,5%	--	--	--	--	--	42,6%	20,8%	--	--	--
After HUMUS		4018	147	3870	149	14	0,10	29	1169	30	0,03	2,71	625	B	1662	881	9	0,00	2,00
RAUMA		100%	3,7%	96,3%	3,7%	--	--	--	29,1%	--	--	--	--	--	41,4%	21,9%	0,2%	--	--
After Anion		447	62	384	72	3	0,04	13	n.q.	n.q.	--	--	--	--	34	277	1	-0,01	0,34
RAUMA		100%	14,0%	86,0%	16,1%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7,5%	62,1%	0,2%	--	--

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

*:under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction is bound to proteinic matter

"Biopolymers" = Polysaccharides, Proteins, Aminosugars

"Building Blocks" = mostly breakdown products of humics

"Neutrals" include mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones and amino sugars

"Acids" = Summaric value for monoprotic organic acids < 350 Da

Sample	Before HUMUS, Rauma	After HUMUS, Rauma	After Anion, Rauma
DOC	3813 ppb	4018 ppb	447 ppb
Humics (HS) quantitative	1164 ppb C or 31% of DOC	No difference	HS are quantitatively removed.
Humics (HS) qualitative	Character of aquagenic FA.	No difference	
Building Blocks (BB)	1632 ppb C or 43 %	No difference	Traces
Biopolymers (BP)	136 ppb C or 3.6 %	No difference	Break through IEx by about 50 %. This is not unusual
Neutrals (NEU)	794 ppb C or 21 %	No difference	277 ppb (or 62 %) are due to NOM, hereof mainly to urea! (see below)
LMW Acids	None	traces	Not significant
Other Compounds			Urea, see below
Comments	A Raw Water after intensive flocculation.	We do not know what HUMUS means but it has no impact.. DOC is slightly higher due to an increase in HOC (hydrophobic matter).	This is one of the rare cases where urea dominates DOC in a demin water. We assume that about 150 ppb of DOC are due to urea. A precise quantification is possible upon request. Urea cannot be removed by IEx. We do not know the origin of the raw water but assume a strong agricultural input. Without urea the demin water should be close to or below 200 ppb C.

(Void boxes = no peculiarities)

End of Report

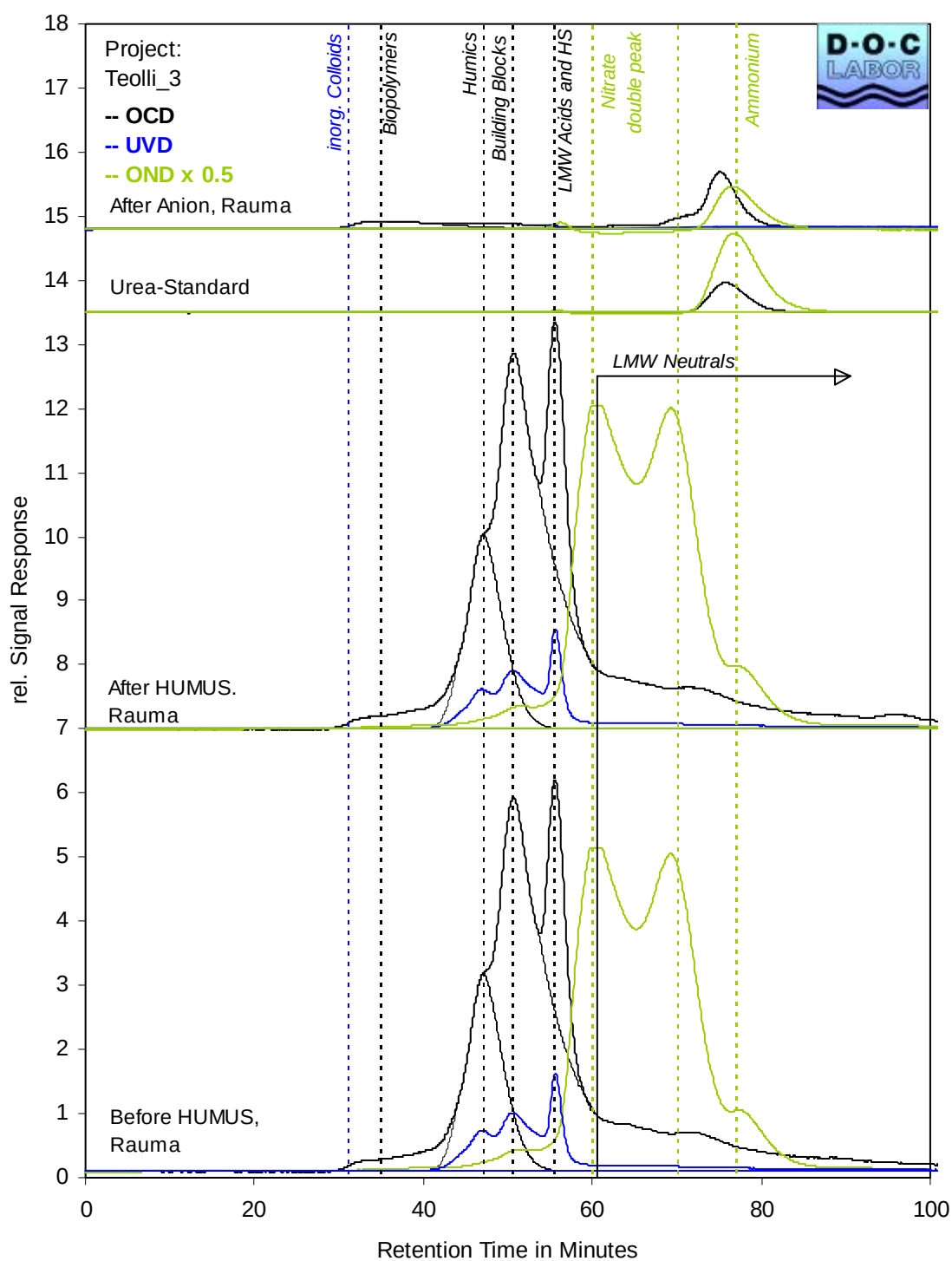
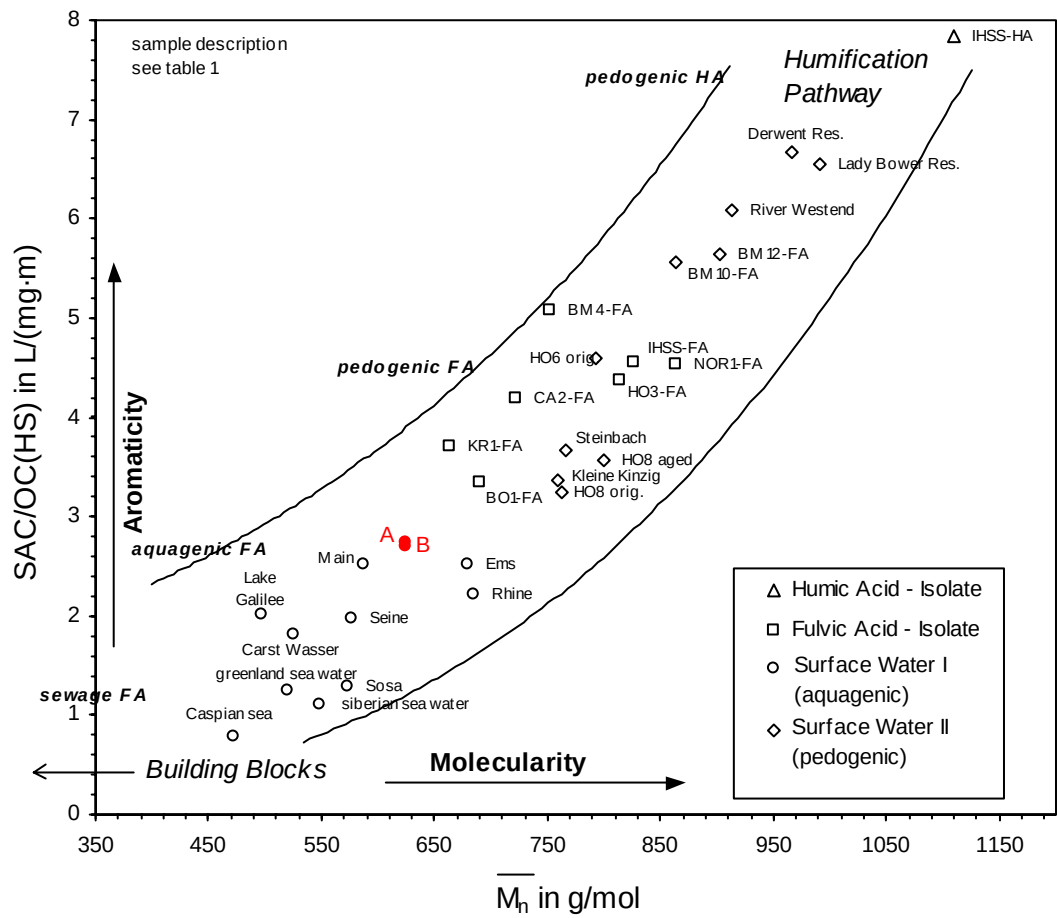


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

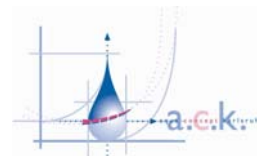


Humic substances diagram

Fig. 2:

Project:

Teollisuuden TOC 211209.doc



www.aquaconcept.de

Report on the UV-treatment of TOC containing water

Customer: **Teollisuuden Vesi - Industrial Water**
Project: **elimination of TOC in water**
Carried out by: Dr. Sörensen, Hr. Zegenhagen
Date: 14-21/12/09
Date of report: 21/12/09
Sampling date: by client
Samples: **1) Chemically treated water, TOC app. 4 mg/l
"before Humus"**
**2) Ion exchange treated water, TOC app. 1 mg/l
"after A2"**

Introduction

UV-irradiation in combination with hydrogen peroxide has been shown to oxidize organic and inorganic compounds in groundwater or industrial wastewater. Successful industrial use by a.c.k. Enviolet® UV-oxidation plants is shown for several years e.g. at BASF in Germany and a multitude of other companies all over the world.

The Enviolet® UV-oxidation process developed by a.c.k. constitutes the technical solution and secures the oxidation of organic compounds in almost every matrix.

Aim of treatment

The aim of treatment is the elimination of organic matter (TOC).

Analytical parameters and methods

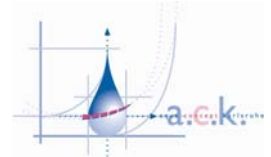
TOC	total organic carbon (Teledyne Tekmar Phönix 8000)
H ₂ O ₂	concentration of Hydrogenperoxide (titrimetric, a.c.k. method)
T	temperature



Photo 1: Laboratory scaled Enviolet® UV-plants (UV-reactors with different types of light sources)

Project:

Teollisuuden TOC 211209.doc



www.aquaconcept.de

Experimental setup

For the laboratory treatment an Enviolet® lab-scaled plant is used (Photo 1). Due to the same design this system guarantees a treatment und conditions equal to that of a full-scale plant.

The main advantages of the Enviolet® reactor design are:

- A high turbulence in the UV-reactor guarantees a very good material transfer and even in very strongly UV absorbing and turbid media an optimal process treatment.
- The abrasive rotational flow avoids deposits on the UV-module (unit of quartz glass tubes and UV-lamp).
- Due to the high quality of the material chosen even very acidic and concentrated solutions like copper or nickel electrolytes can be treated at high temperatures.

The system contains: Batch tank with integrated process equipment, dosing stations for chemicals required, static mixer, media pump, Enviolet® - UV – reactor, continuous measurement for important parameters, piping, heat exchanger.

Experimental procedure

The tank is filled with a defined amount of water. After adjustment of process conditions (H_2O_2 -concentration etceteras) the water is pumped circular via the UV-reactor and the UV-lamp is switched on. The treatment is a batch process; that means the energy input is rising with treatment time.

Irradiation source: Enviolet® low-pressure lamp

Power: 30 W

Lab Treatment

Main process: treatment by irradiating the water in presence of H_2O_2 (process - controlled H_2O_2 dosing)

During the main process samples for analytical purposes were drawn.

Results

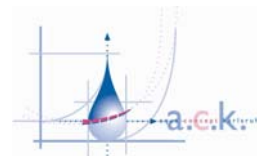
In the diagram the “dimensionless treatment time” is used as a universal parameter for lay-out. This is an operating parameter determined by all lab investigation and related to our central data base. As soon as all necessary information for the commercial plant are known, like charge volume, amount of water per day and power of the plant, the dimensionless treatment time can be transformed into treatment hours of the related commercial unit.

The plant was cleaned very thoroughly and extensive before the treatments. Nevertheless bleeding of TOC could not be avoided completely.

Tests carried out beforehand have shown, that during the treatments approx. 0,05 mg/L TOC could go into solution. In relation to the initial TOC values this is tolerable.

Project:

Teollisuuden TOC 211209.doc



www.aquaconcept.de

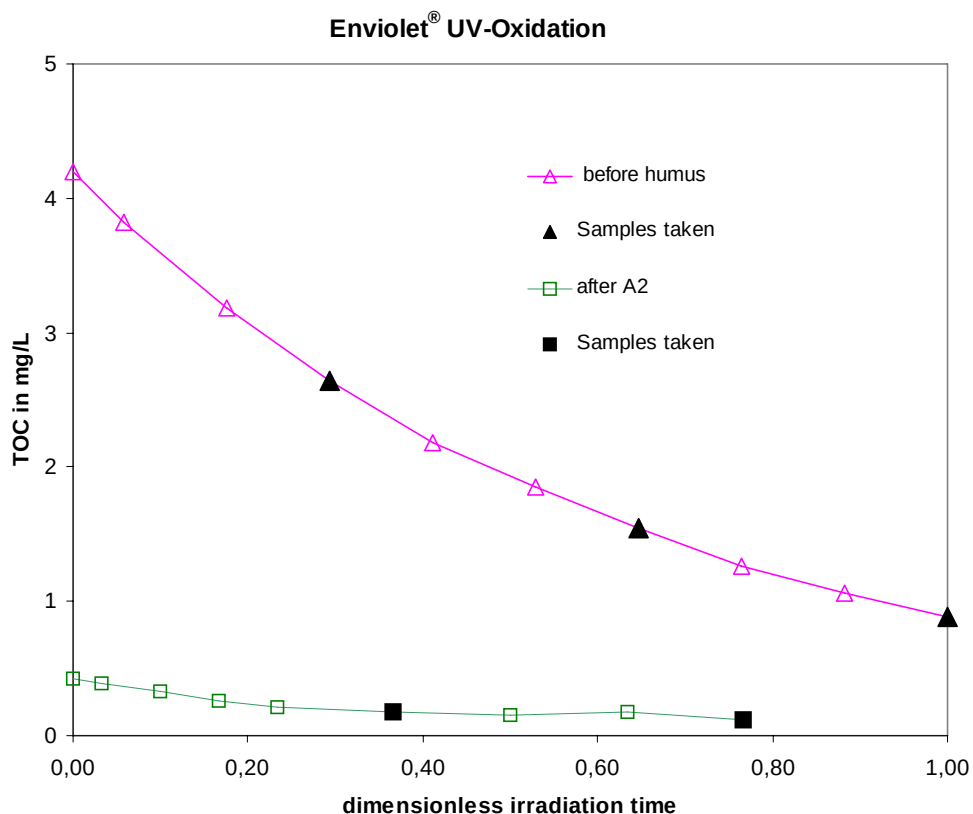


Diagram 1: Degradation of TOC during both UV-treatments. Samples sent to DOC-Huber Lab are marked.

Enviolet® UV- irradiation leads to continuous degradation of TOC in both samples. The degradation curves are shown in diagram 1 and the values are given in table 1. During the treatment samples were taken and sent to DOC Huber laboratory. These are displayed in the diagram and listed in table 1 and 2.

Table 1: Samples and results / “before humus”

	TOC in mg/L	remarks
Original Sample	4,25	
Sample 1 (“BH P3”)	2,64	
Sample 2 (“BH P6”)	1,54	
Sample 3 (“BH P9”)	0,88	

Table 2: Samples and results / “after A2”

	TOC in mg/L	remarks
Original Sample	0,42	
Sample 1 (“A2 P5”)	0,18	
Sample 2 (“A2 P8”)	0,12	

Project:

Teollisuuden TOC 211209.doc

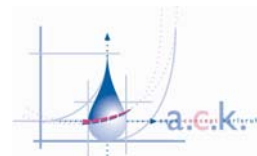

www.aquaconcept.de

Table 3: flow rates

	m ³ /h	remarks
Before Humus	Not known	
After A2	Not known	

Summary and Prospects

The laboratory investigations were successful, since the UV-Oxidation leads to the degradation of TOC. The investigations of DOC Huber Laboratory will show how the oxidation process changed the structure of the remaining TOC. It has to be decided by the customer which samples he likes to have analysed by DOC Huber Laboratory.

The samples were already transferred to DOC Laboratory on 22.12.2009. Dr. Huber (DOC-Laboratory) is expecting the instruction from Tellisuuden which sample have to be investigated.

We recommend using the red marked samples in Table 4a and 4b as minimum.

Table 4a: Samples and results / “before humus”

	TOC in mg/L	remarks
Original Sample	4,25	
Sample 1 (“BH P3”)	2,64	
Sample 2 (“BH P6”)	1,54	
Sample 3 (“BH P9”)	0,88	

Table 4b: Samples and results / “after A2”

	TOC in mg/L	remarks
Original Sample	0,42	
Sample 1 (“A2 P5”)	0,18	
Sample 2 (“A2 P8”)	0,12	

DOC characterisation of NOM in WTP (Dec. 2009 – 2nd)

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / Teolli_3b (A 2208b)
Project Partner/ contact: J. Vuorinen, M. Vidqvist / jani.vuorinen@teollisuudenvesi.fi, maija.vidqvist@...
and type of samples: 3 (water)
Measuring conditions: column: 50711 / 015 flows: 1.0 / 0.3 / Ø buffer: STD
Sampling date: 2009-Dec-21 **STD** ☒ **MC** ☐
Incoming date: 2009-Dec-21 **report:** Y ☒ N ☐
Measuring date: 2009-Dec-21-22 **data processing:** Dipl.-Ing. A. Balz
Date of Report: 2009-Dec-23 **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 oxidhydrates 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

		Approx. Molecular Weights in g/mol:															Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)		SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)			
		DOC			>>20.000				~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500							<350	<350
		HOC			CDOC																	
		Dissolved	Hydrophob.	Hydrophil.	BIO-polymers	DON (Norg)	N/C µg/µg	% Proteins in BIOpol.*	Humic Subst. (HS)	DON (Norg)	N/C µg/µg	Aromaticity (SUVA-HS) L/(mg*m)	Mol-Weight (Mn) g/mol	Position in HS diagram	Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids					
Project:	Teolli_3b	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	--	--			
Before HUMUS		3813	94	3719	138	14	0,10	30	1164	27	0,02	2,73	624	A	1623	794	n.q.	n.q.	2,02			
	01/12/09	100%	2,5%	97,5%	3,6%	--	--	--	30,5%	--	--	--	--	--	42,6%	20,8%	--	--	--			
BH P3		2403	52	2351	6	n.q.	--	--	1070	12	0,01	0,80	588	B	857	276	141	0,01	1,26			
	21/12/09	100%	2,2%	97,8%	0,2%	--	--	--	44,5%	--	--	--	--	--	35,7%	11,5%	5,9%	--	--			
BH P6		1421	79	1342	2	n.q.	--	--	490	4	0,01	0,72	575	C	524	169	156	0,02	2,29			
	21/12/09	100%	5,5%	94,5%	0,1%	--	--	--	34,5%	--	--	--	--	--	36,9%	11,9%	11,0%	--	--			
BH P8		846	57	789	3	n.q.	--	--	334	n.q.	--	0,49	576	D	292	139	21	0,05	1,40			
	21/12/09	100%	6,7%	93,3%	0,4%	--	--	--	39,5%	--	--	--	--	--	34,5%	16,4%	2,4%	--	--			
After Anion		447	62	384	72	3	0,04	13	n.q.	n.q.	--	--	--	--	34	277	1	-0,01	0,34			
	01/12/09	100%	14,0%	86,0%	16,1%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7,5%	62,1%	0,2%	--	--			
A2 P5		218	17	201	n.q.	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	87	91	23	0,01	4,28			
	21/12/09	100%	7,8%	92,2%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	39,7%	41,7%	10,6%	--	--			
A2 P8		166	4	163	n.q.	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	51	97	14	0,01	5,03			
	21/12/09	100%	2,1%	97,9%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30,9%	58,1%	8,4%	--	--			

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

"Biopolymers" = Polysaccharides, Proteins, Aminosugars

"Building Blocks" = mostly breakdown products of humics

"Neutrals" include mono-oligosaccharides, alcohols, aldehydes, ketones and amino sugars

"Acids" = Summaric value for monoprotic organic acids < 350 Da

*:under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction is bound to proteinic matter

Sample	BH P3	BH P6	BH P8	A2 P5	A2 P8
DOC	Decreases from 3813 ppb (Original) to 2403 ppb	1421 ppb	846 ppb	Decreases from 447 (Original) ppb to 218 ppb	166 ppb
Biopolymers (BP)	Almost fully removed	Fully destroyed	Fully destroyed	Fully destroyed	Fully destroyed
Humics (HS)	Strongly bleached, partly destroyed	Further destruction	Further destruction	Fully removed by Anion Exchange	Fully removed by Anion Exchange
Building Blocks (BB)	Partly destroyed	It is assumed that most of this material is oxalic acid	It is assumed that most of this material is oxalic acid	It is assumed that most of this material is oxalic acid	It is assumed that most of this material is oxalic acid
LMW Acids	New material (pres. formic acid and others) are produced by UV	New material (pres. formic acid and others) are produced by UV	New material (pres. formic acid and others) are produced by UV	New material (pres. formic acid and others) are produced by UV	New material (pres. formic acid and others) are produced by UV
Neutrals (NEU)	Partly destroyed	Further destruction	Further destruction	Comp. at 73 min. from Raw Water dominates this fraction.	Comp. at 73 min. is stable.
Other Compounds	Nitrate and Ammonium (both in traces) remain unaffected	Nitrate and Ammonium (both in traces) remain unaffected	Nitrate and Ammonium (both in traces) remain unaffected	Nitrate and Ammonium (both in traces) remain unaffected	Nitrate and Ammonium (both in traces) remain unaffected
Comments	Strong impact by UV on NOM. An new, inorganic UV-absorbing compound at 78 min. Is found. The compound is released in UV-process.	Strong impact by UV on NOM. An new, inorganic UV-absorbing compound at 78 min. Is found. The compound is released in UV-process.	Strong impact by UV on NOM. An new, inorganic UV-absorbing compound at 78 min. Is found. The compound is released in UV-process.	Strong impact by UV on NOM. An new, inorganic UV-absorbing compound at 78 min. Is found. The compound is released in UV-process.	Strong impact by UV on NOM. An new, inorganic UV-absorbing compound at 78 min. Is found. The compound is released in UV-process.
Treatment Aspects	If this water would be treated by Anion Exchange then DOC would be about 200 to 400 ppb.	If this water would be treated by Anion Exchange then DOC would be about 200 to 300 ppb	If this water would be treated by Anion Exchange then DOC would be around 100 ppb (mainly due to Comp. at 73 min.)	If this water would be treated by Anion Exchange a second time then DOC would be around 100 ppb (mainly due to Comp. at 73 min.)	If this water would be treated by Anion Exchange a second time then DOC would be around 100 ppb (mainly due to Comp. at 73 min.)

(Void boxes = no peculiarities)

End of Report

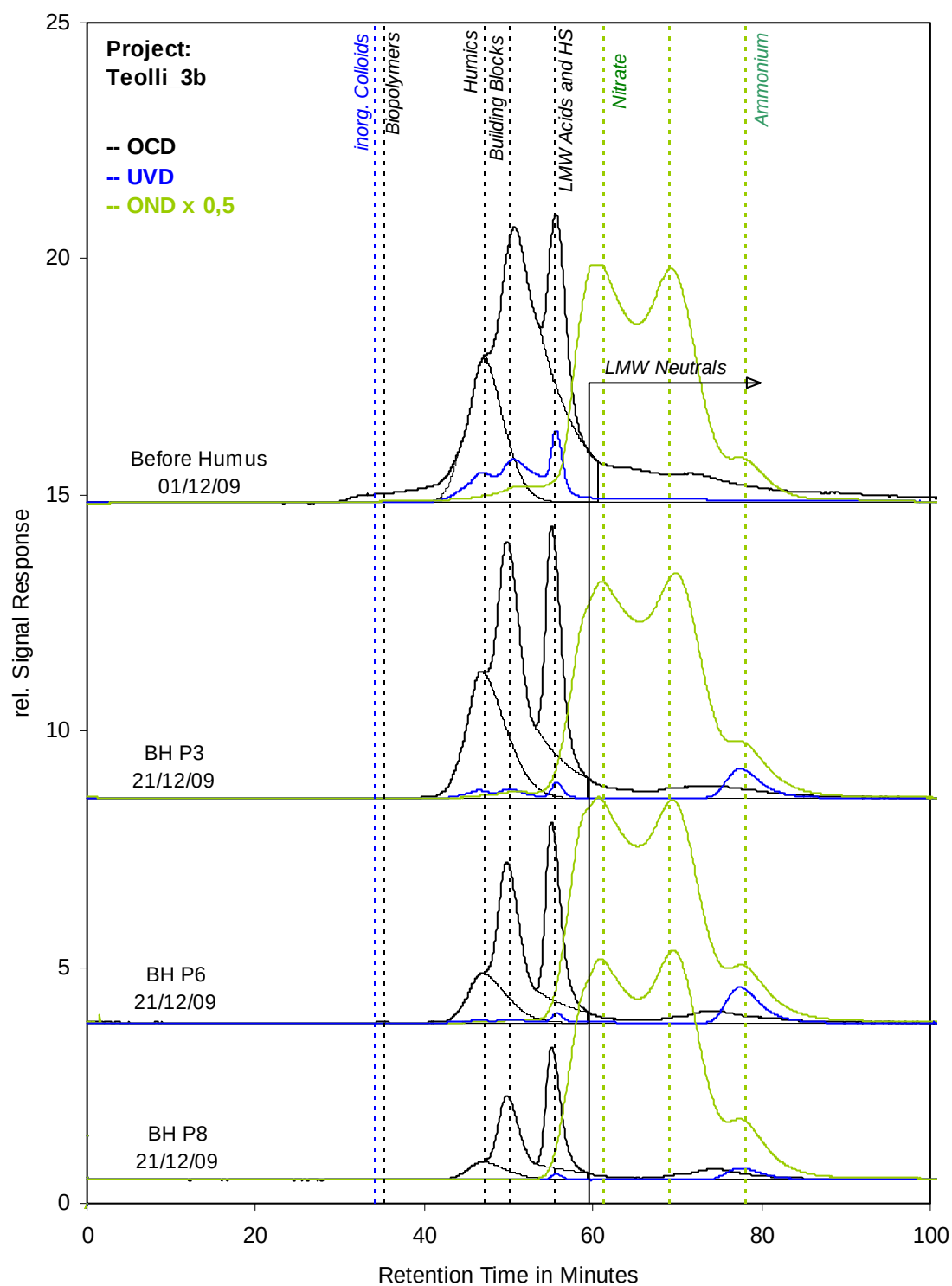


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

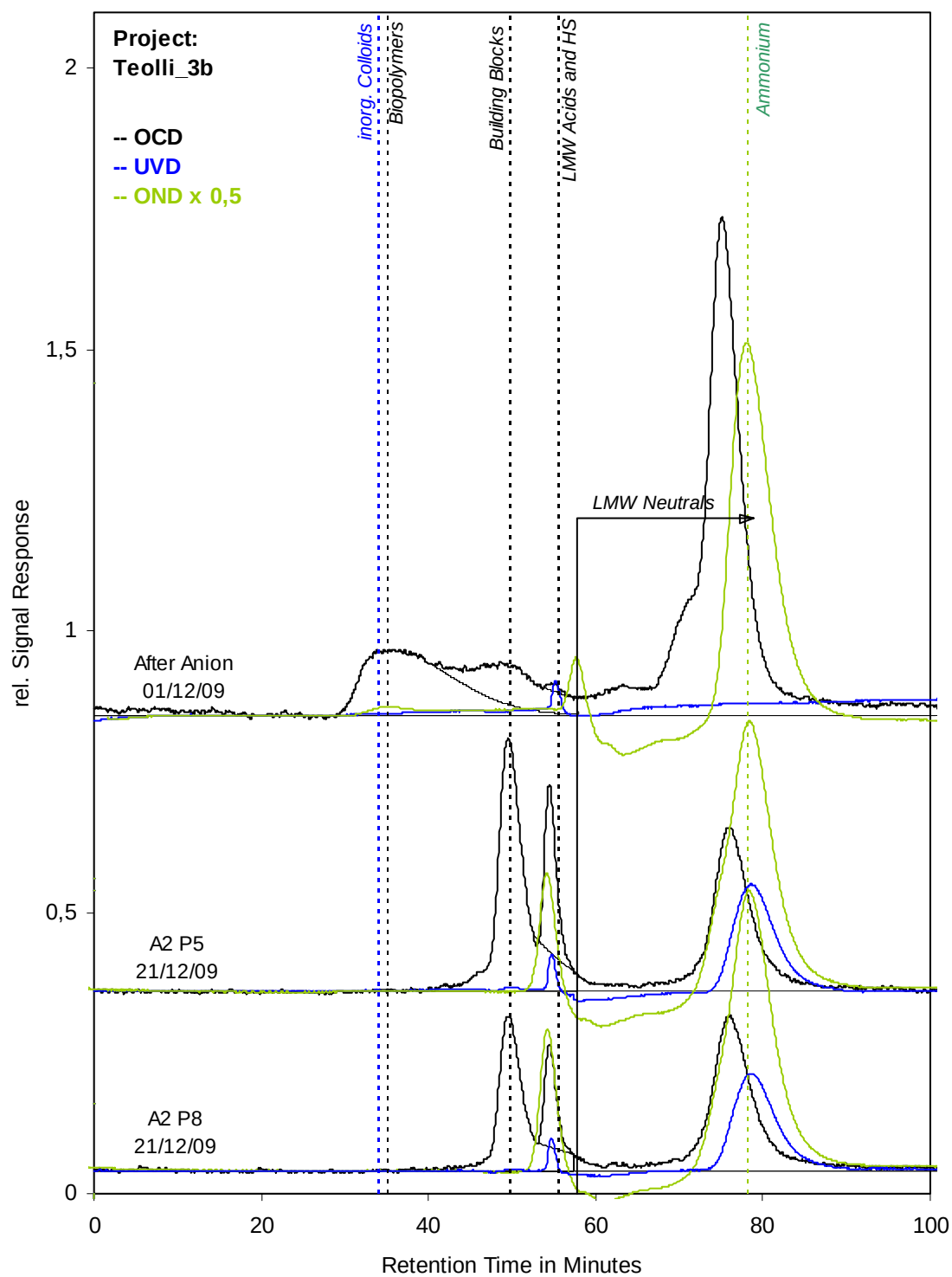


Fig. 2: LC-OCD chromatograms

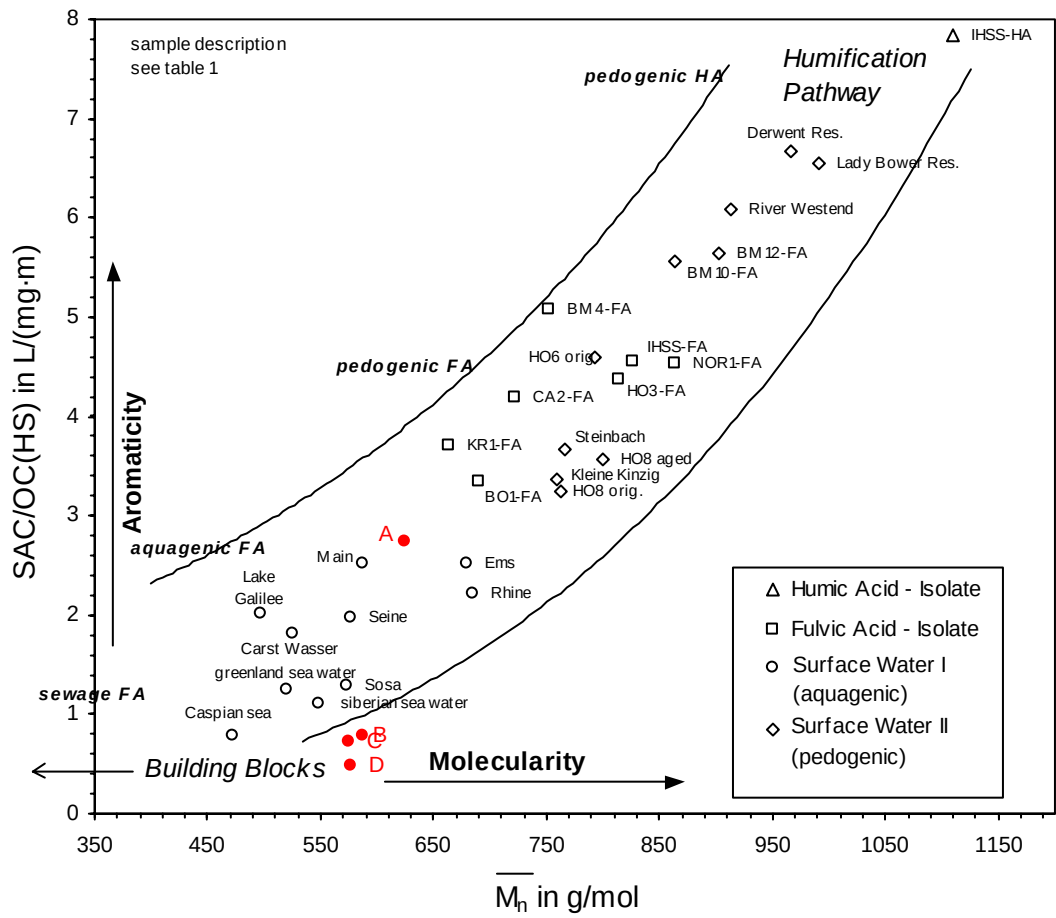


Fig. 3: HS diagram

Menetelmä	Periaate	TOC-poistoaste	Muut huomiot ja kommentit
Kemiallinen saostus	Kiintoaineen ja humuksen saostaminen rauta- ja alumiinisuolojen avulla.	70...75 %	Perinteinen menetelmä. Käsitteenä tuttu “kemiallisesti puhdistettu vesi”.
Humus-suodatin, scavenger-suodatin	Humuksen poisto vahvalla ioninvaihtohartsilla. Elvytetään suolalla ja lipeällä.	0...80 %	Humussuodattimen toiminta on verrattavissa vahvaan anionivaihtimeen. Perinteisesti humussuodattimella vaadittu vain noin 50 % poistumaa mitattuna KMnO_4 -luvulla. Kykenee parempaan.
Ioninvaihto	Perustyö liuenneiden suolojen poisto. Orgaaninen kuorma häiritsee perustyötä.	75...95 %	Orgaanisen aineen poisto lähes yhtä tärkeässä osassa lisäveden laadun kannalta kuin suolojen poisto. Kiinnitettävä huomiota elvytykseen ja orgaanisen aineen poistumiseen hartsista. Tämä koskee erityisesti pakattuja petejä. Hartsivalinnoilla voidaan parantaa tilannetta.
Aktiivihiihi-suodatus	Poistaa aluksi erittäin hyvin orgaanista ainetta, mutta ehtyessään muuttuu biologisesti aktiiviseksi suodattimeksi.	20...80 % 50 % biologisesti aktiiviselle suodattimelle	Toimiakseen hyvin tarvitsee eteen esim. otsonaattorin orgaanisen aineen poiston tehostamiseksi. Käytetään laajasti juomavesilaitoksilla. Tuotetun veden laatu voi vaihdella ja puhdas vesi voi kontaminoitua ajoittain suodattimesta irtoavista bakteereista. Massan ehdyttyä sitä voidaan regeneroida tai hankkia uutta massaa.

Menetelmä	Periaate	TOC-poistoaste	Muut huomiot ja kommentit
UV-tekniikat/UV-AOP	Hajottavat 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.
Nanosuodatus	Poistaa tehokkaasti tiettyä molekyyl kokoa (> 300...500 g/mol) suuremmat orgaaniset aineet.	80...90 %	Vaihtoehtoinen menetelmä kemialliselle saostukselle. Käytössä suuressa mittakaavassa esim. Norjassa. Ei vastaavassa käytössä Suomessa.
Käänteisosmoosi	Poistaa erittäin tehokkaasti suurimman osan kaikesta orgaanisesta aineesta, kun molekyyl kokoa > 100 g/mol.	> 95 %	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.
MIEX-prosessi	Poistaa humuksen ja muut varaukselliset yhdisteet	60...70 %	Mielenkiintoinen vaihtoehtoinen menetelmä kemialliselle saostukselle. Käytössä Australiassa. Vaatii jälkisaostuksen kiintoaineen poistamiseksi.

APPENDIX XIII

**Oulu University,
Reduction of TOC from recovery boiler make-up water –
Presentation 5.3.2010**

SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN ORGAANISEN AINEEN (TOC) VÄHENTÄMINEN

Tero Luukkonen
5.3.2010

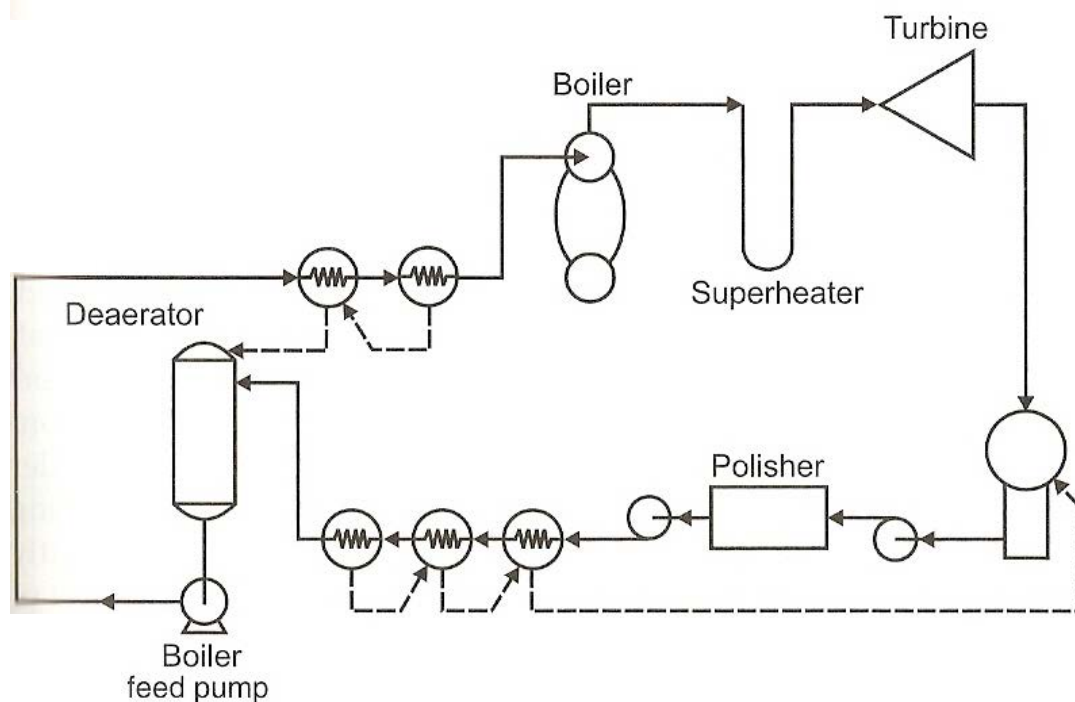
Sisällysluettelo

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

Johdanto

- Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projekti ja siihen liittyvä Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojekti.
- Tutkimuksen tavoitteet:
 - ▣ Selvittää soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä.
 - ▣ Testata puhdistusmenetelmiä (aktiivihiltä).

Lisäveden tarve 1/3



Lisäveden tarve 2/3

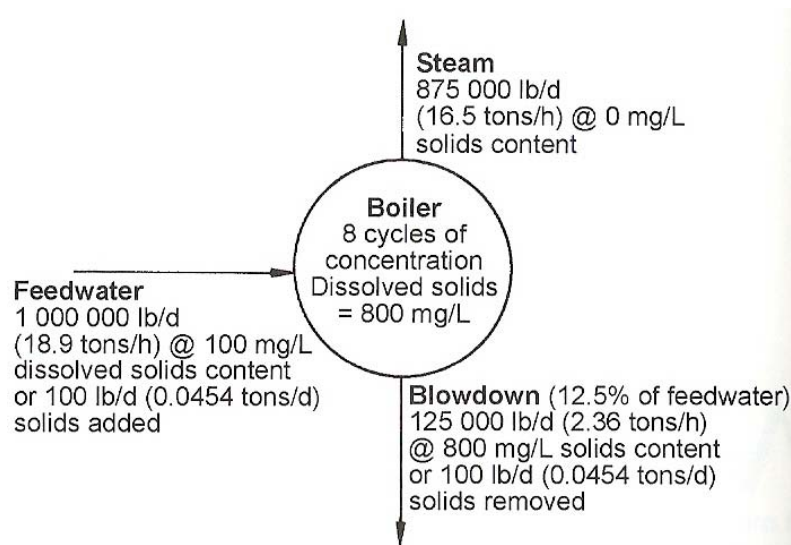
□ Vettä (tai höyryä) menetetään:

- Ulospuhallus
- Lauhteen kontaminaatio ja menetys
- Satunnaiset tekijät (esim. vuodot)

→ Lisävettä tarvitaan korvaamaan häviöt

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

Lisäveden tarve 3/3



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

Miksi lisävettä tulee puhdistaa?

1/2

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

Miksi lisävettä tulee puhdistaa?

2/2

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

Kattilavesisuositukset

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

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

Orgaanisen hiilen lähteet

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

Lisäveden orgaaniset yhdisteet: NOM

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

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

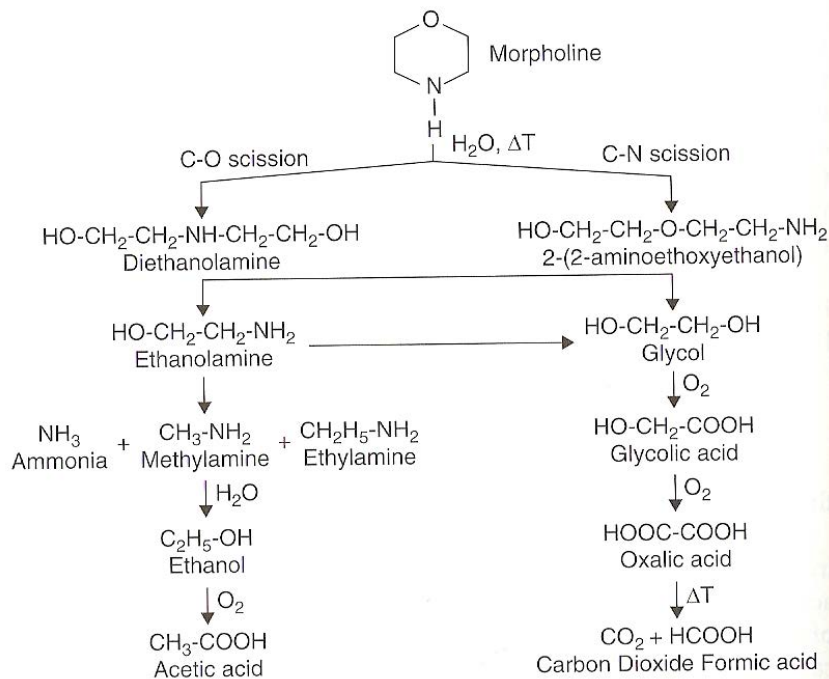
Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 1/3

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

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 2/3

Orgaaniset hapot ja hiilidioksidi aiheuttavat korroosiota jo ppb-tasolla !

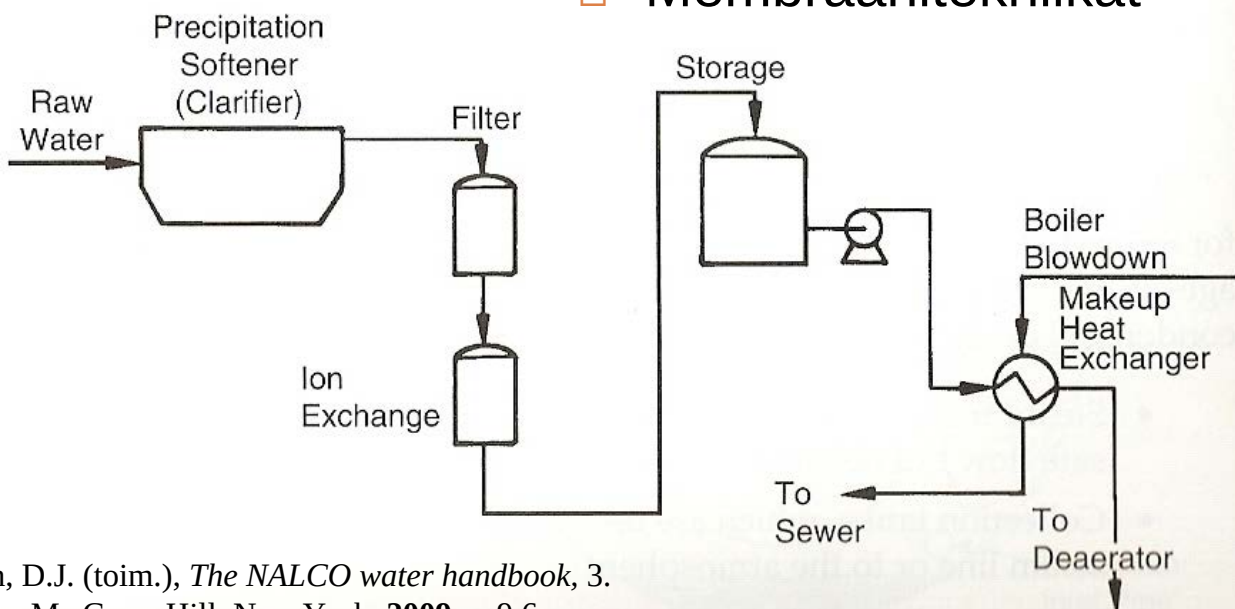
Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa 3/3



Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 13.16.

Orgaanisten yhdisteiden poiston teoriaa

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

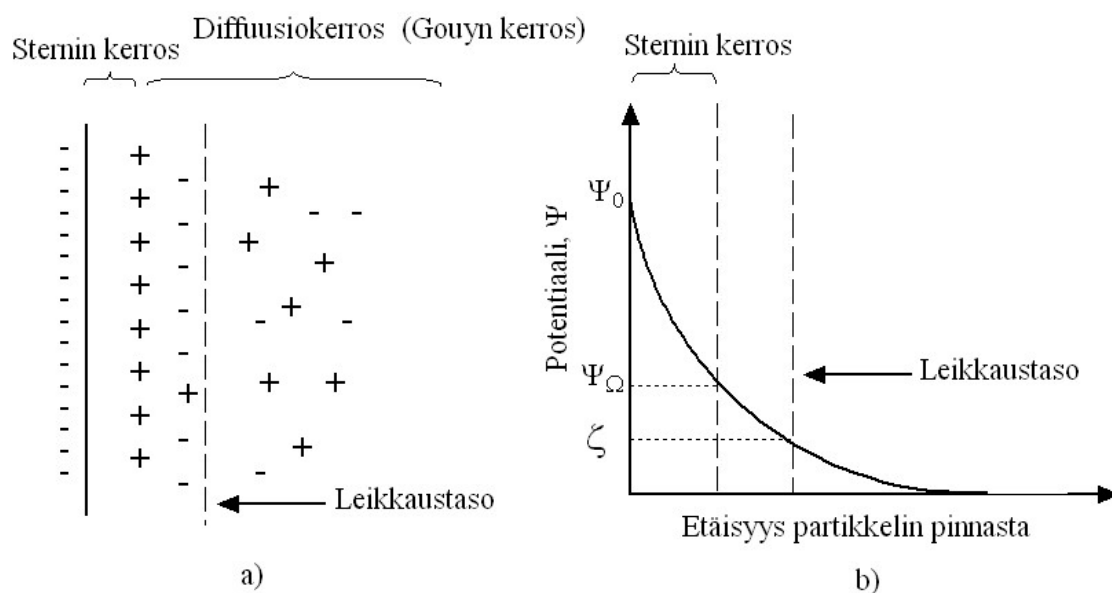


Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, s. 9.6.

Koagulaatio-flokkaus 1/4

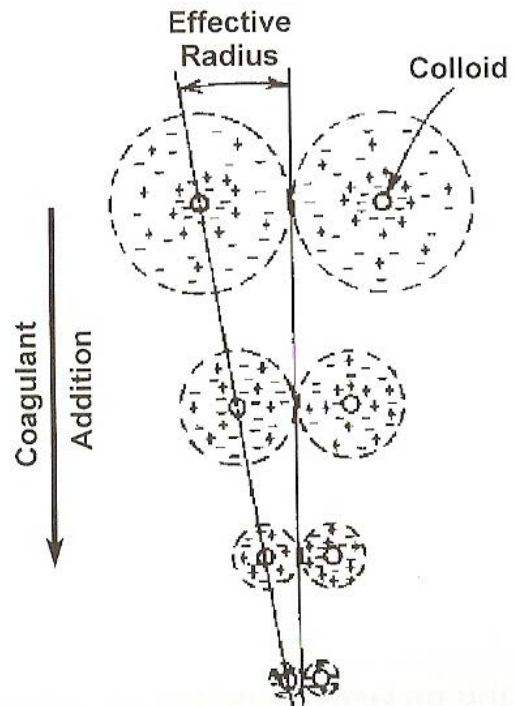
- Koagulaatio = kemiallinen destabilisaatio ja aggregaatio
- Flokkaus = fysikaalinen prosessi partikkelikoon kasvattamiseksi

Koagulaatio-flokkaus 2/4



Koagulaatio-flokkaus 3/4

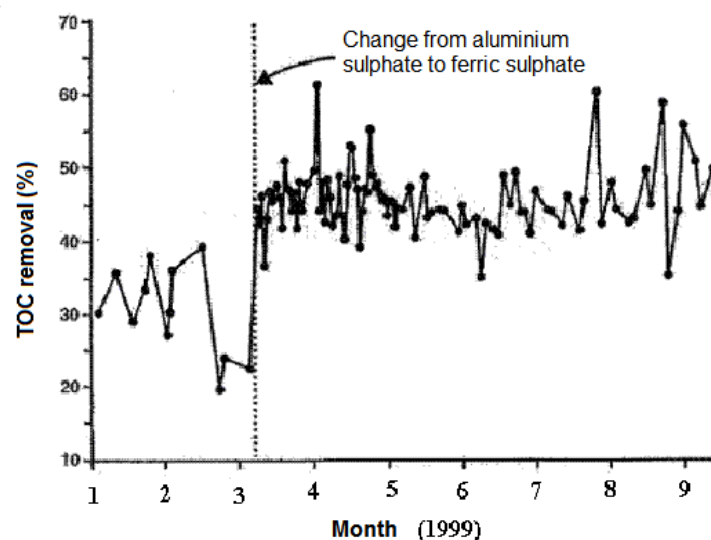
- Sähköisen kaksoiskerroksen tiivistyminen
- Pintavarauksien neutralointi
- Saostuvan aineksen "kietominen" suuremmiksi aggregaateiksi
- Partikkelien välinen silloittuminen.



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

Koagulaatio-flokkaus 4/4

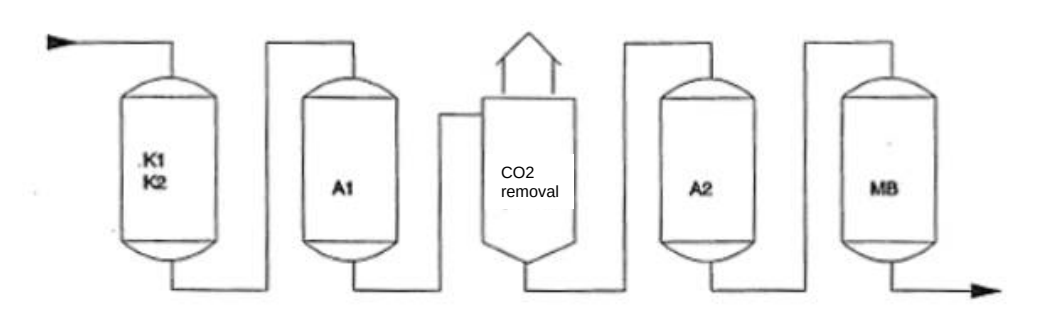
- Rauta(III) tehokkaampi kuin alumiini TOC:n poistossa



Addison-Evans water treatment plant, USA

Ioninvaihto

- Vain varatut jakeet poistuvat ioninvaihdolla

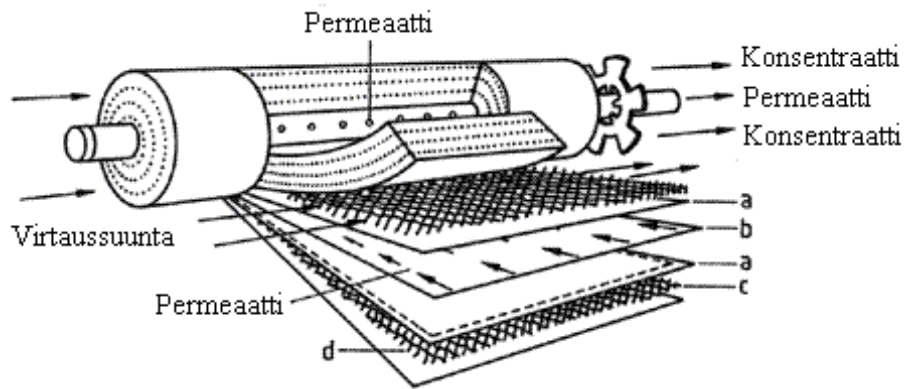


Huhtinen, M. *Höyrykattilatekniikka*, Edita, Helsinki, 2000.

Membraanitekniikat

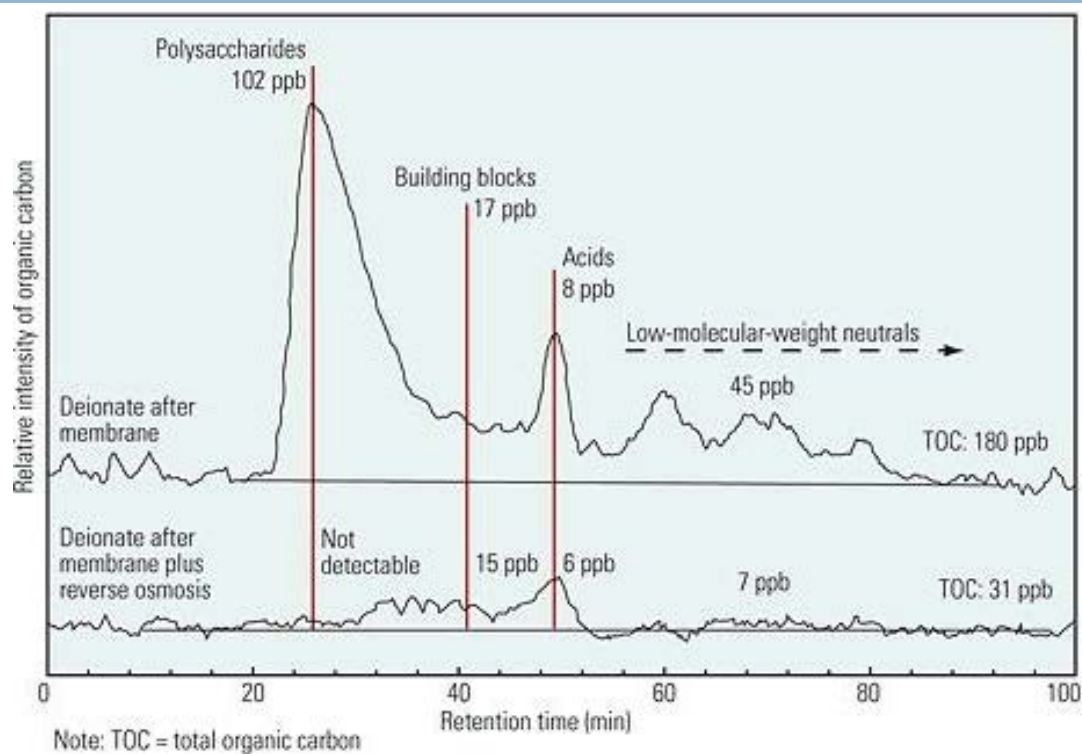
- Mikro-, ultra-, nanosuodatu ja käänteisosmoosi
- Elektrodeionisaatio, elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi
- Tehokkaita, mutta kalliita
- Kalvojen tukkeentumisongelmat

Membraanitekniikat



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

Membraanitekniikat 2/2



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

UV-käsittely

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



Aktiivihiiili

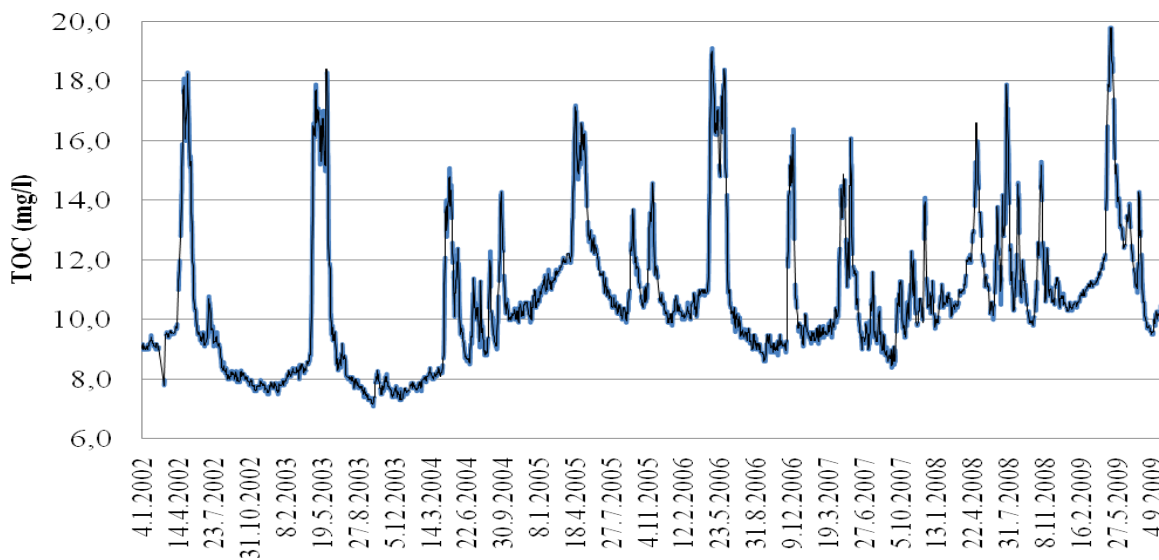
- Suhteellisen vähän käytetty teollisessa vedenpuhdistuksessa
- Mekaaninen (adsorptio) tai biologinen ("bioreaktori")
- Tehokas ja halpa

Kooste (kirjallisuusosasta)

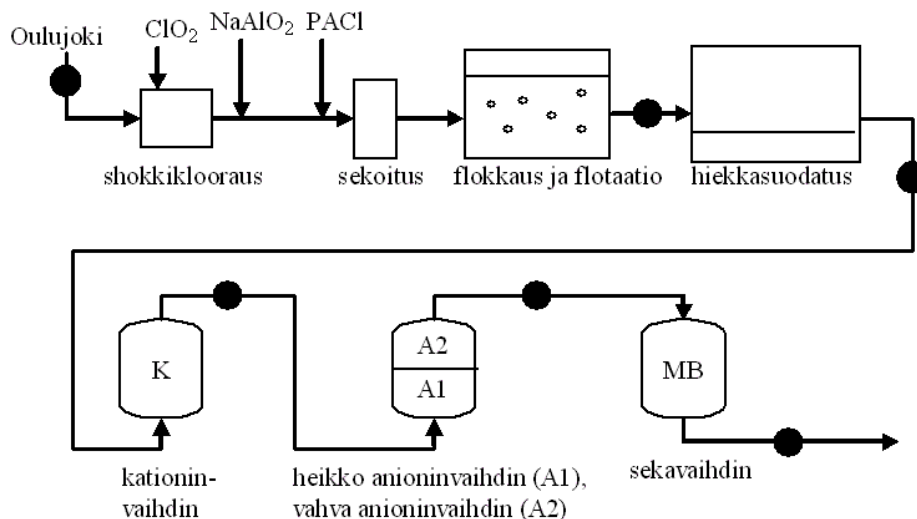
- Suurin osa TOC:sta tulee lisäveden mukana.
- Prosessiin päätyy pääosin polysakkarideja.
- TOC hajoaa (pääosin) orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi.
- Korroosio-ongelmat jo matalilla pitoisuuksilla.
- Tehokkaat TOC-poistomenetelmät usein kalliita.
- Aktiivihiiili vaikuttaa tehokkaalta ja edulliselta.

Vedenkäsittelylaitosten TOC-poistoteho

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

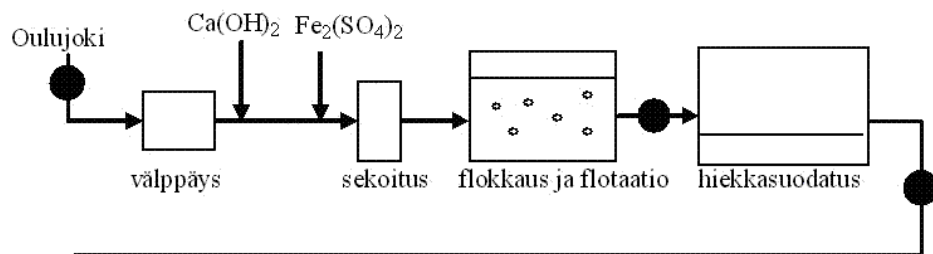


Tutkittujen laitosten prosessit

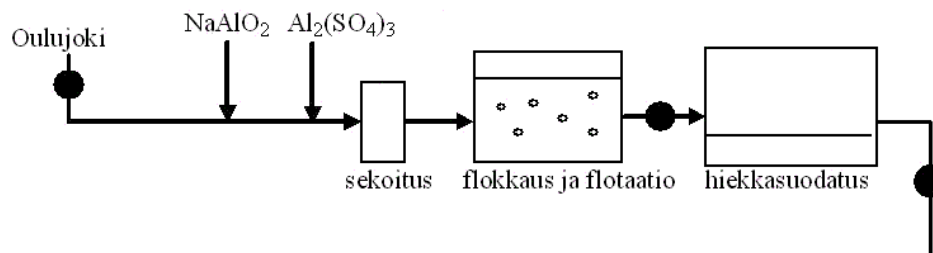
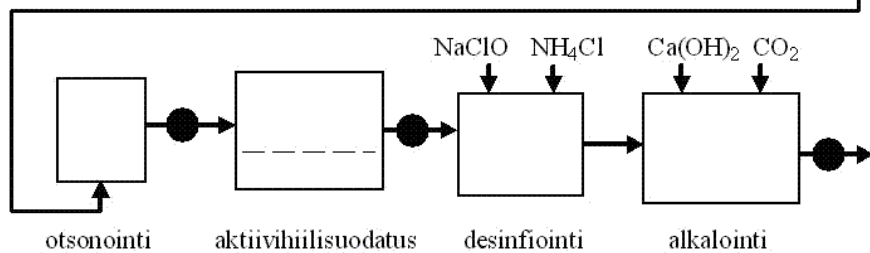


Stora Enso, Oulu

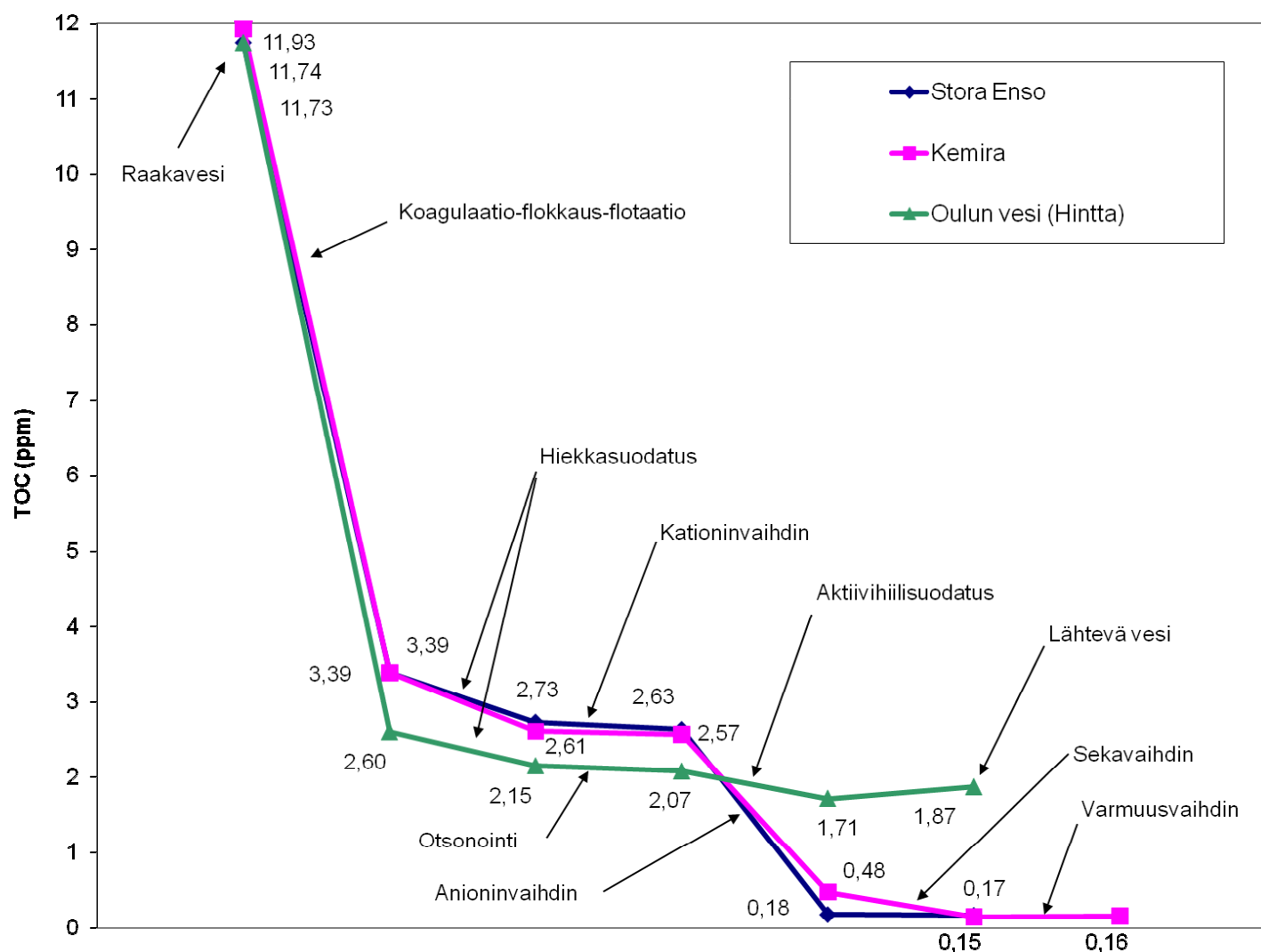
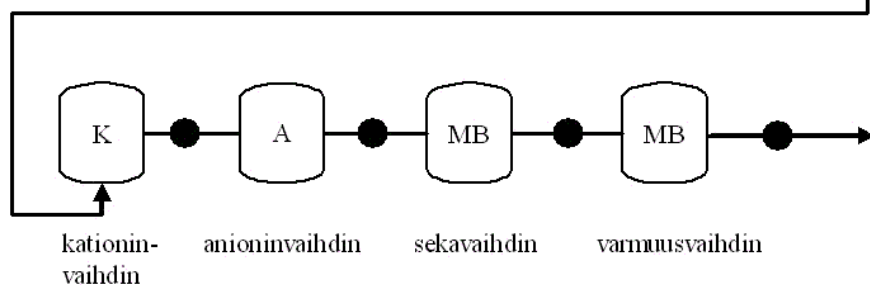
● = näytteenotto



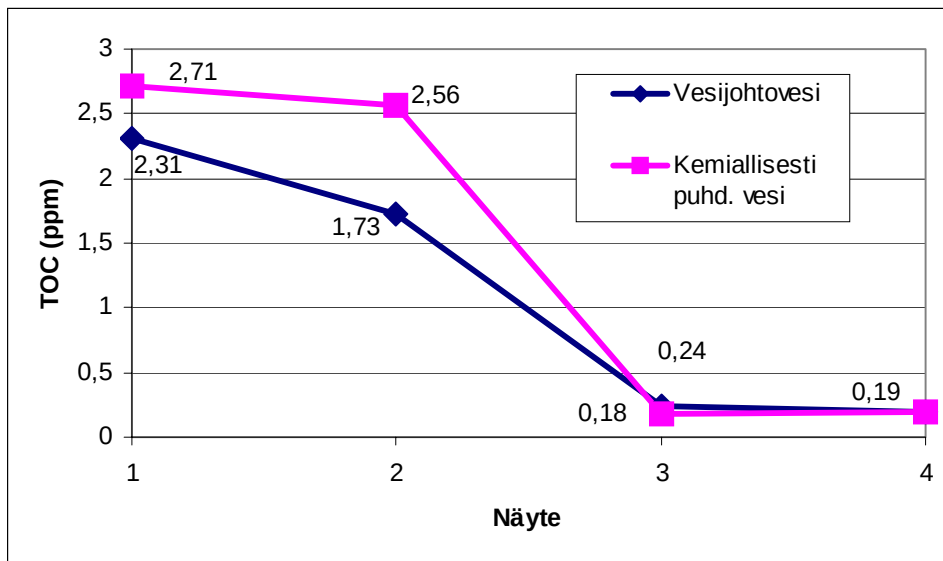
Oulun vesi (Hintta)



Kemira

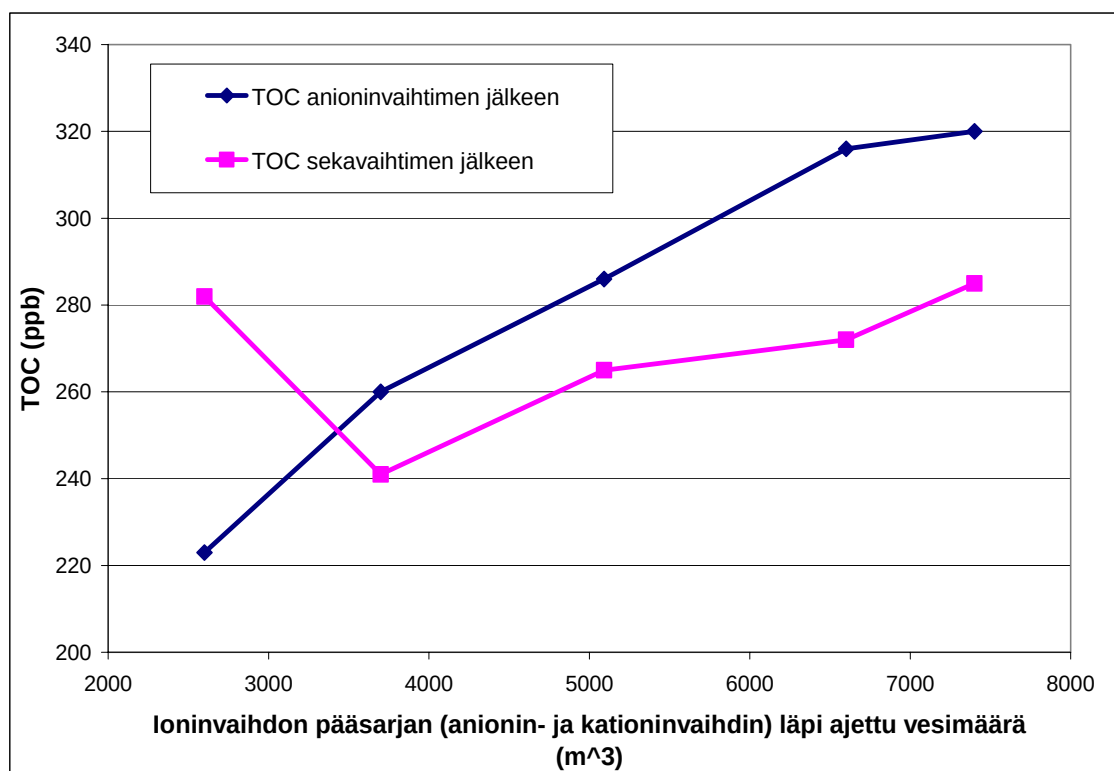


Suolanpoistoon tulevan veden laadun vaikutus



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

Ioninvaihdon ajovaihe

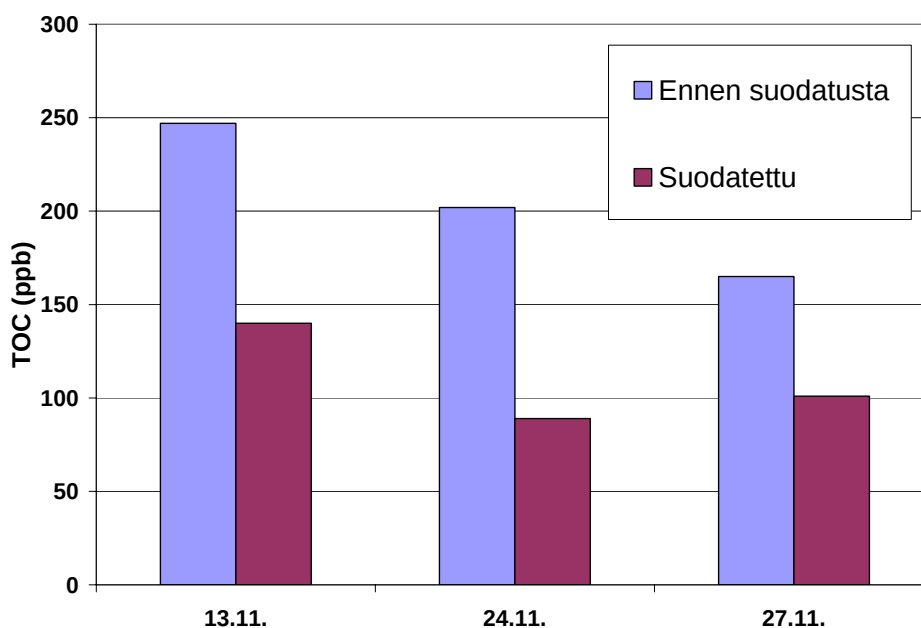


Aktiivihiiликokeet laboratoriossa

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



Aktiivihiiликokeet laboratoriossa: tulokset



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

UV-kokeet laboratoriossa

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

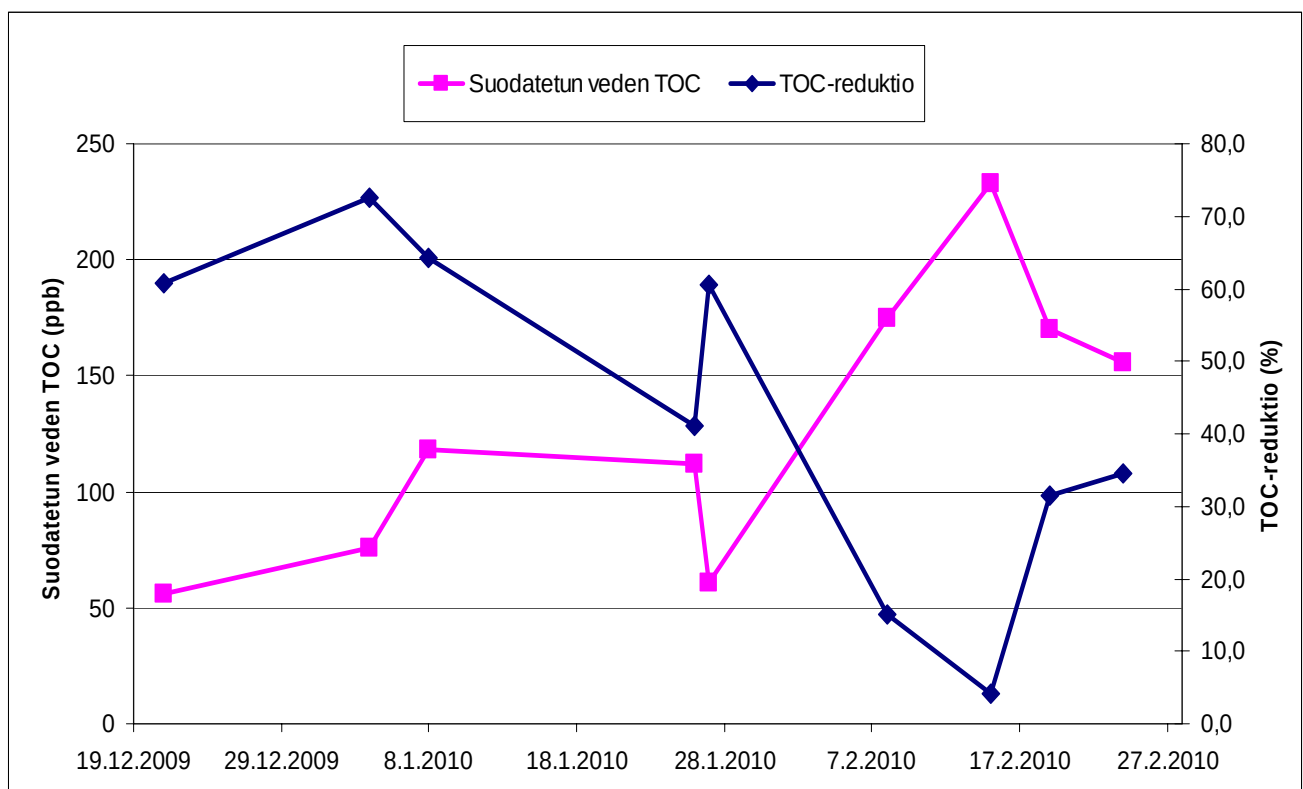
Pilot-aktiivihiiликokeet

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

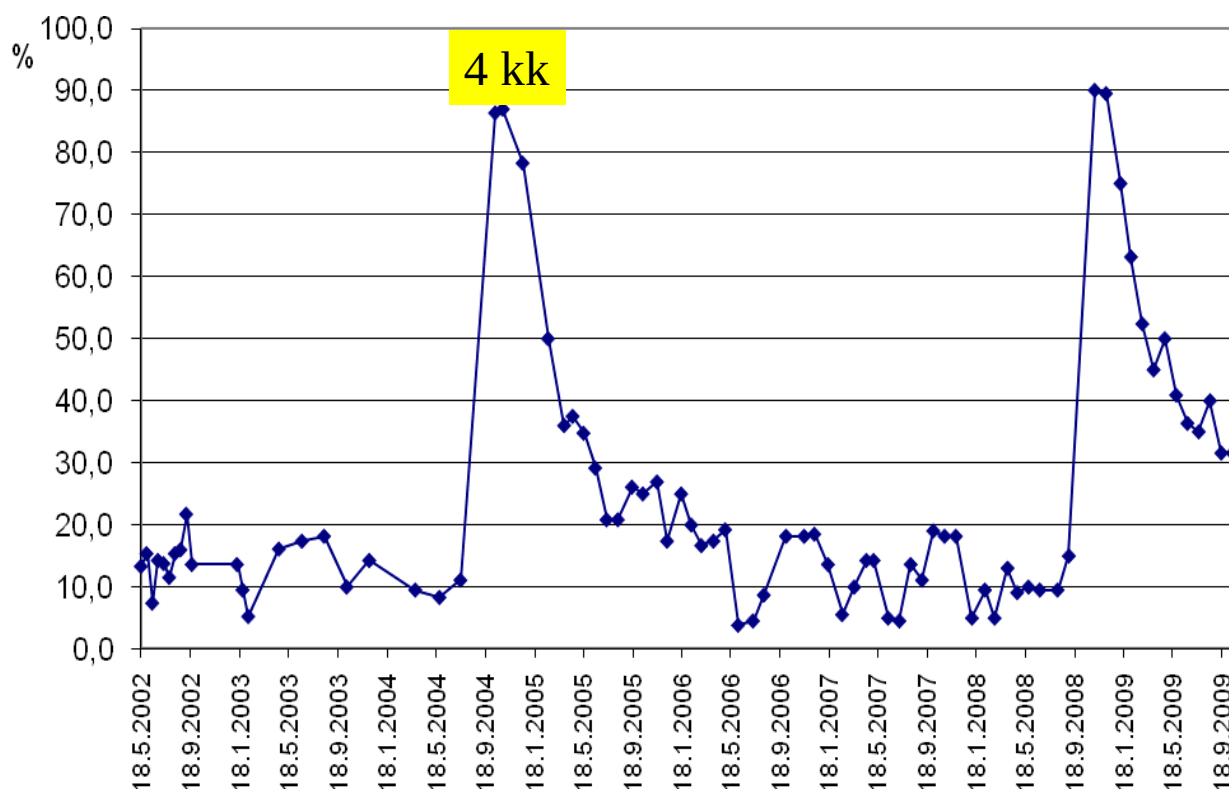
Pilot-aktiivihiiликokeet



Pilot-aktiivihiiликokeet



Oulun veden aktiivihiilisuodatus



Patja 9

Virtaaman vaikutus

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

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

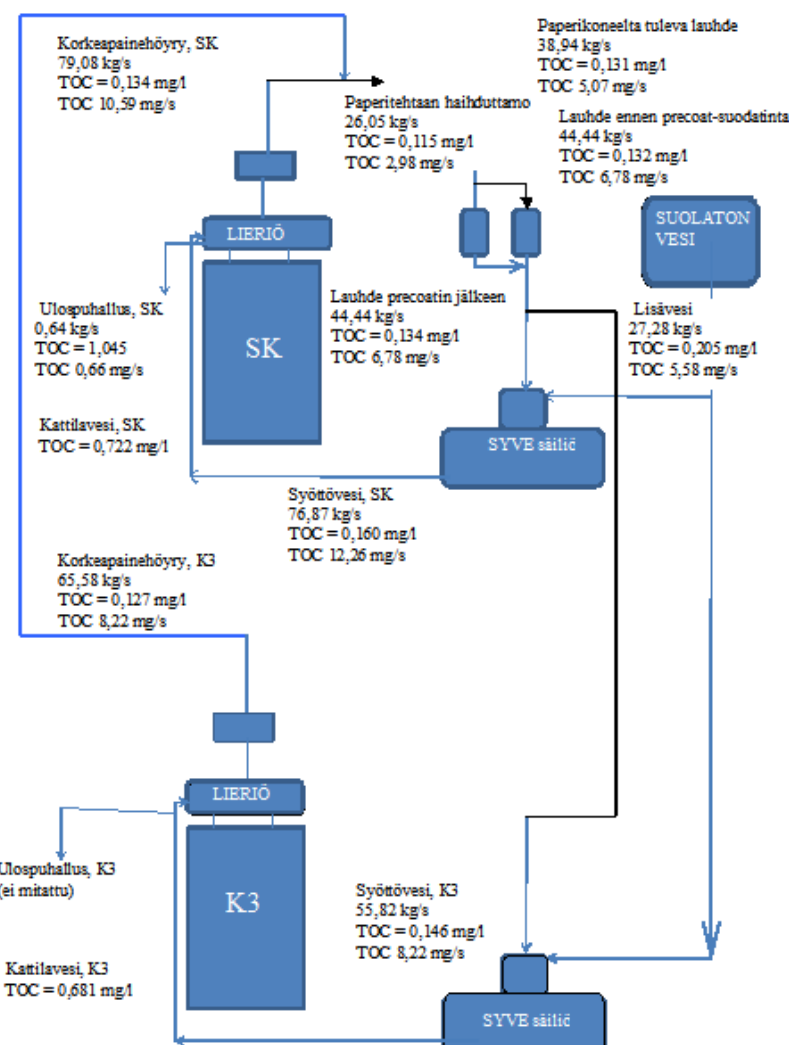
** = näyte otettu 29.1., suodattimelle tulevan veden TOC = 367 ppb.

Pietarsaaren lisävesi

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

Vetyperoksidi ja lauhdekokeet

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



Johtopäätökset 1/3

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

Johtopäätökset 2/3

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

Johtopäätökset 3/3

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

Lisätutkimusaiheita



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

APPENDIX XIV

**Oulu University,
Reduction of TOC from recovery boiler make-up water –
Final report 12.3.2010**

Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen

Höyrykattilalaitosten lisävesi korvaa lauhteiden ja höyryn menetykset, jotka aiheutuvat lauhteiden vajaasta palautuksesta, vuodoista ja kattiloiden jatkuvasta ulospuhalluksesta. Metsäteollisuudessa lisäveden tarvetta nostaa erityisesti lauhteiden vajaa palautus.

Lisäveden laatuvaatimuksiin vaikuttavat kattilapaine, -tyyppi ja höyryn lämpötila. Koska toimintaympäristöt ovat osin laitoskohtaisia, ei yleispäteviä suosituksia veden laadulle ole. Suuntaantavia ohjeita ovat kuitenkin julkaisseet useat tahot. Orgaanisen aineen (TOC, *total organic carbon*) osalta suositukset ovat 200, 100 tai jopa 50 ppb, riippuen käytettävästä paineesta.

Kattilalaitosten vesi-höyrykiertoon päätyvä orgaaninen aines on pääosin peräisin lisävedestä tai orgaanisista kattilavesikemikaaleista. Lisävesi on erityisesti metsäteollisuudessa usein suurin orgaanisen aineksen lähde. Lisävedessä olevat luonnolliset orgaaniset yhdisteet (NOM, *natural organic matter*) voidaan jaotella Saksassa kehitetyn LC-OCD-tekniikan avulla kuuteen jakeeseen. Jakeista ongelmallisimpia ovat polysakkaridit: kemiallinen saostus poistaa niistä osan, mutta jäljelle jäävät polysakkaridit eivät poistu ioninvaihtoon perustuvassa suolanpoistossa sähköisesti neutraalin rakenteen vuoksi. Lisäveteen jääneet orgaaniset yhdisteet hajoavat vesi-höyrykierron korkeissa lämpötiloissa ja paineissa tuottaen pääasiassa hiilidioksidia ja matalan moolimassan orgaanisia happoja (etikka- ja muurahaishappoa). Näiden on arveltu aiheuttavan korroosiota jo kymmenien miljardinosien (ppb) tasolla.

TOC-tason alentamiseen alle 100 ppb:n tasolle on useita menetelmiä, kuten membraanitekniikat, UV-käsittely ja aktiivihiilisuodatus. Mainituista menetelmistä aktiivihiilisuodatus vaikuttaa sekä edulliselta että tehokkaalta menetelmältä. Aktiivihiilisuodatuksen vähäiseen käyttöön voimalaitoksilla ovat ilmeisesti vaikuttaneet sellaisten tutkimusten ja referenssien puute, jossa aktiivihiilisuodatus on osa suolanpoistolaitosta.

Tutkimuksen kokeellinen osa koostui kolmen oululaisen, samaa raakavettä käyttävän vesilaitoksen TOC-poistotehon vertailusta, aktiivihiilisuodatuksen soveltuvuuden arvioinnista soodakattilalaitoksen lisäveden puhdistamiseen ja TOC-taseen laatimisesta vesi-höyrykiertoon.

Keskeisin tulos vesilaitosten vertailusta oli rauta(III)-pohjaisen koagulointikemikaalin kirjallisuustietojen mukainen tehokkaampi toiminta TOC-poistossa verrattuna Al-saostukseen. Rautapohjaisten koagulointikemikaalien nykyistä laajempaa käyttöä ovat rajoittaneet niiden voimakkaampi korroosiovaikutus annostuslaitteistoon, niiden laitteistoja likaava vaikutus ja ehkä myös osittain turhat ennakokuluut. Eri saostusmenetelmien teknillistaloudellista ja käyttökelpoisuusvertailua ei tämän työn yhteydessä tehty.

Pilot-kokeisiin sopivalla aktiivihiilisuodattimella saavutettiin TOC-tasot 60 - 120 ppb, tuloveden TOC-tason ollessa 150 - 340 ppb. TOC-reduktio oli tyypillisesti n. 60 %. Suodattimella kokeiltiin suodattaa myös kuumia lauhteita, mikä ei kuitenkaan onnistunut. Todennäköisesti syynä on, että lauhteiden sisältämä orgaaninen hiili on etikka- ja muurahaishappoa, joiden osalta aktiivihiilisuodatus ei ole todennäköisesti tehokasta ja lauhteiden lämpötilasta johtuen biologinen toiminta suodattimessa ei ole mahdollista. Lauhteiden suodatuksen jälkeen suodatusteho romahti myös muilla vesillä, mikä viittaa suodattimen toimivan suurelta osin juuri biologisesti. Havaittiin edelleen, että suodattimen virtauksen / tilavuuskuormituksen vaihtelu merkittävästi alle tai yli suositusvirtausten ei vaikuttanut puhdistustulokseen.

Soodakattilalaitoksen TOC-taseesta havaittiin, että korkeapainehöyry sisälsi orgaanisia yhdisteitä 130 - 220 ppb, vaikka laitoksella ei ollut käytössä vedenkäsittelykemikaaleina orgaanisia amiineja. TOC-tason todettiin olevan sopusoinnussa laitoksella aiemmin mitattujen höyryjen asetaatti- ja

formiaattipitoisuuksiin. Korkeapainehöyryn orgaaninen aines on siis lähes kokonaan kattilaolosuhteissa hajonnutta orgaanista haihtuvaa ainetta (TOC).

Tutkimuksen loppuyhteenvetona voidaan sanoa, että aktiivihiilisuodatus vaikuttaa lupaavalta menetelmältä alentaa lisäveden orgaanisten yhdisteiden pitoisuus alle 100 ppb:n tasolle. Tarvitaan kuitenkin lisäselvityksiä esimerkiksi aktiivihiilisuodattimen integroinnista suolanpoistolaitoksen osaksi, mitoituksista, käyttöjakson pituudesta, pääasiallisesta toimintamekanismista ja veden kvalitatiivisesta koostumuksesta. Käytettäessä aktiivihiilisuodatinta esimerkiksi käyttövesilaitoksissa orgaanisen aineen, maun ja hajun poistoon, suodattimet usein herätetään biologiseen toimintaan. Myös rauta(III)-pohjaisen koagulantin käyttöä kannattaa lisäselvittää aiemmin esitetyllä tavalla.

Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) vähentäminen

Fysikaalisen kemian pro gradu -tutkielma

Tero Luukkonen

Oulun yliopisto

Kemian laitos

2010

Alkusanat

Tämä Pro Gradu -tutkielma on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja siihen liittyvää Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Työ tehtiin 15.8.2009 - 31.3.2010 välisenä aikana Oulun yliopiston fysikaalisen kemian osastolle. Työhön liittyvät kokeet toteutettiin pääosin Stora Enson Oulun tehtailla.

Työn onnistumisesta haluan kiittää erityisesti ohjaajiani, professori Ulla Lassia ja erikoistutkija, TkT Jaakko Rämöä. Erityisen suuri kiitos kuuluu myös Suomen Soodakattilayhdistystä edustaneelle Reijo Hukkaselle työn käytännön ohjaamisesta. Haluan kiittää myös Oulun veden edustajia Jarmo Lahtista ja Ville Komulaista, Kemiran edustajaa Lauri Määttäa sekä myös kaikkia muita tämän työn valmistumista edistäneitä tahoja.

Tutkimuksen taloudellisesta tukemisesta haluan kiittää Suomen Soodakattilayhdistys ry:tä.

Oulussa 19.2.2010

Tero Luukkonen

Lyhenneluettelo

AOP	kehittyneet hapetusmenetelmät (<i>advanced oxidation processes</i>)
D	Dalton, molekyyli­massan yksikkö
DBP	desinfioinnin sivutuote (<i>disinfection by-product</i>)
DOC	liunneen orgaanisen hiilen pitoisuus (<i>dissolved organic carbon</i>)
DOM	liennut orgaaninen aines (<i>dissolved organic matter</i>)
EDI	elektrodeionisaatio (<i>electro deionization</i>)
GAC	rakeinen aktiivihili (<i>granular activated carbon</i>)
IC	epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (<i>inorganic carbon</i>)
MF	mikrosuodatus
MIEX	magneettinen ioninvaihto (<i>magnetic ion exchange</i>)
MWCO	membraanin suodatusraja molekyyli­massana (<i>molecular weight cut off</i>)
NF	nanosuodatus
NOM	luonnon orgaaninen aines (<i>natural organic matter</i>)
PAC	jauheinen aktiivihili (<i>powdered activated carbon</i>)
POC	partikkelimaisen orgaanisen hiilen pitoisuus (<i>particulate organic carbon</i>)
POM	partikkelimainen orgaaninen aines (<i>particulate organic matter</i>)
ppb	miljardisosa, µg/l
ppm	miljoonasosa, mg/l
RO	käänteisosmoosi
SUVA	Spesifinen UV-absorbanssi (UV-absorbanssi / DOC)
TC	hiilen kokonaispitoisuus (<i>total carbon</i>)
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (<i>total organic carbon</i>)
UF	ultrasuodatus

Sisällysluettelo

ALKUSANAT	2
LYHENNELUETTELO	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
1. JOHDANTO	7
2. VEDENKÄSITTELYN YKSIKKÖOPERAATIOT	8
2.1. YLEISTÄ	8
2.2. VÄLPPÄYS JA SIIVILÖINTI	8
2.3. KOAGULAATIO JA FLOKKAUS	9
2.3.1. Kolloidinen tila	9
2.3.2. Kolloidipartikkelien pintavaraus.....	10
2.3.3. Sähköinen kaksoiskerros.....	10
2.3.4. Kolloidin stabiilisuus	11
2.3.5. Koagulaation ja flokkauksen mekanismit	13
2.3.6. Koagulanttikemikaalit.....	14
2.3.7. Sekoitus ja hämmennys.....	16
2.4. SELKEYTYS	17
2.4.1. Laskeutus	17
2.4.2. Flotaatio	18
2.5. SUODATUS	19
2.5.1. Granulaarinen suodatus.....	20
2.5.2. Aktiivihiilisuodatus.....	20
2.5.1.1. Aktiivihiilen regenerointi	21
2.5.3. Kalvosuodatustekniikat.....	22
2.5.2.1. Membraanien rakenne ja ominaisuudet.....	23
2.5.2.2. Käänteisosmoosi	25
2.5.2.3. Elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio	25
2.6. DESINFIOINTI	27
2.6.1. Klooripohjaiset desinfiointikemikaalit.....	28
2.6.1.1. Kloori ja hypokloriitti	28
2.6.1.2. Klooriamiinit.....	29
2.6.1.3. Klooridioksidi	29
2.6.2. Otsonointi.....	30
2.6.3. UV-käsittely	32
2.6.4. Desinfioinnin ja hapettamisen sivutuotteet	33
2.7. KEMIALLINEN SAOSTUS	34
2.8. IONINVAIHTO	35
2.8.1. Ioninvaihtomassat	36
2.8.2. Regenerointi	39
2.8.3. Ioninvaihdon toimintamekanismi	40

3. KATTILALAITOSTEN VEDENKÄSITTELYN ERITYISPIIRTEITÄ	41
3.1. HÖYRYKATTILAN TOIMINTAPERIAATE	41
3.1.1. Soodakattilan toimintaperiaate.....	42
3.2. KATTILALAITOSTEN VEDENKÄSITTELY	43
3.3. ORGAANISEN AINEKSEN LÄHTEET	44
3.3.1. Luonnon orgaaninen aines	44
3.3.2. Kattilavesikemikaalit	46
3.3.3. Muut orgaanisen aineksen lähteet	47
3.4. ORGAANISEN AINEKSEN KÄYTTÄYTYMINEN KATTILALAITOSTEN VESI- HÖYRYKIERROSSA.....	47
3.5. KATTILAVESISUOSITUKSET	49
3.6. ORGAANISEN AINEKSEN POISTO LISÄVEDESTÄ.....	52
3.6.1. Koagulaatio-flokkaus	52
3.6.2. Ioninvaihto	56
3.6.2.1. Kationinvaihto.....	56
3.6.2.2. Anioninvaihto.....	56
3.6.2.3. Sekavaihdin.....	58
3.6.3. Kalvotekniikat.....	58
3.6.4. Hapetusmenetelmät.....	61
3.6.4.1. AOP-prosessit	61
3.6.4.2. Otsonointi.....	62
3.6.4.3. UV-säteilyn käyttö.....	63
3.6.5. Aktiivihiili.....	64
4. YHTEENVETO.....	65
KOKEELLINEN OSUUS	66
5. JOHDANTO KOKEELLISEEN OSUUTEEN	66
6. KUVAUKSET TUTKITUISTA PROSESSEISTA.....	67
6.1. RAAKAVESI.....	67
6.2. STORA ENSON VEDENPUHDISTUSPROSESSI.....	68
6.2.1. Oulun tehtaat.....	68
6.2.2. Veitsiluodon tehtaat	69
6.3. OULUN VEDEN VEDENPUHDISTUSPROSESSI	70
6.3.1. Hintta.....	70
6.3.2. Kurkelanranta.....	72
6.4. KEMIRAN VEDENPUHDISTUSPROSESSI	73
7. KÄYTETYT ANALYSOINTIMENETELMÄT.....	74
7.1. ORGAANISEN HIILEN KOKONAISMÄÄRÄ (TOC).....	74
7.2. OMINAISPINTA-ALAN MITTAUS (BET)	76
8. TUTKITTUJEN PROSESSIEN TOC-POISTOTEHO	77
8.1. KURKELANRANNAN JA VEITSILUODON MITTAUSSARJOJEN TULOKSET	80

9. TÄYSSUOLANPOISTOON TULEVAN VEDEN LAADUN JA IONINVAIHDON AJOVAIHEEN VAIKUTUS TOC-POISTOTEHOON	81
10. LABORATORIOMITTAKAAVAN AKTIIVIHILI- JA UV-KOKEIDEN TULOKSET	83
11. PILOT-MITTAKAAVAN AKTIIVIHILIKOKEET	86
11.1. KOKEIDEN VALMISTELUT JA ROTAMETRIN KALIBROINTI.....	87
11.2. STORA ENSON OULUN SOODAKATTILAN LISÄVESI	89
11.3. VIRTAMAN VAIKUTUS PUHDISTUSTULOKSEEN	91
11.4. UPM-KYMMENEN PIETARSAAREN SOODAKATTILAN LISÄVESI	92
11.5. VETYPEROKSIDI-KOKEET	93
11.6. LAUHDEKOKEET.....	94
11.6.1. Lauhteiden puhdistus precoat-suodattimella.....	94
11.6.2. Lauhdekokeiden tulokset	96
12. TOC-TASE	96
14. JOHTOPÄÄTÖKSET, SUOSITUKSET JA MAHDOLLISET JATKOSUUNNITELMAT.....	98
14.1. JOHTOPÄÄTÖKSET	98
14.1.1. Vedenkäsittelylaitosten vertailu.....	99
14.1.2. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus TOC-poistotehoon	99
14.1.3. Laboratoriomittakaavan aktiivihili- ja UV-kokeet	100
14.1.4. Pilot-mittakaavan aktiivihilikoheet.....	100
14.1.4.1. Oulun lisävesi.....	100
14.1.4.2. Pietarsaaren lisävesi.....	101
14.1.4.3. Lauhteet.....	101
14.1.4.4. Vetyperoksidikoheet	101
14.1.4.5. TOC-tase	102
14.2. SUOSITUKSET	102
14.3. JATKOTUTKIMUSKOhteita.....	102
15. LÄHTEET.....	103
LIITE 1. TOC-MITTAUSDATA LAITOSTEN VERTAILUSSA.....	116
LIITE 2. TOC-TASE.....	120

1. Johdanto

Höyrykattilalaitokset ovat viimeisen noin kahdenkymmenen vuoden aikana alkaneet kiinnittää lisääntyvästi huomiota vesi-höyrykierrosta tavattaviin orgaanisiin epäpuhtauksiin. Tämä on johtunut pyrkimyksestä nostaa kattiloiden lämpötiloja ja paineita ja osittain myös analytiikan kehityksestä.^{1,2} Orgaanisten epäpuhtauksien lähteenä ovat lisäveden mukana kulkeutuva luonnon orgaaninen aines, orgaaniset kattilavesikemikaalit ja sekä satunnaisemmat lähteet, kuten öljyt tai maalit. Vesi-höyrykiertoon päätyvä orgaaninen aines hajoaa korkeassa lämpötilassa ja paineessa pääosin hiilidioksidiksi ja pienimolekyylisiksi orgaanisiksi hapoiksi, jotka aiheuttavat korroosioriskin.^{1,3,4}

Tutkielman kirjallisuusosassa kuvataan vedenkäsittelyn yksikköoperaatioiden fysikaalis-kemiallista taustaa, höyrykattilalaitoksen toimintaa ja vedenkäsittelyn erityispiirteitä ja lopuksi keskitytään menetelmiin poistaa orgaanista ainesta lisävedestä.

Kokeellinen osuus sisältää aluksi selvityksen Stora Enson Oulun tehtaan vedenkäsittelylaitoksen sekä kahden referenssilaitoksen (Kemiran Oulun tehdas ja Oulun veden Hintan vedenkäsittelylaitos) eri vaiheiden tehokkuudesta poistaa orgaanisia yhdisteitä. Stora Enson tehtaalla selvitettiin lisäksi eri tekijöiden vaikutusta orgaanisen aineksen poistotehoon. Kokeellisen osan lopuksi selvitetään aktiivihiihluodatuksen käyttöä uudella tavalla: osana täyssuolanpoistovaihetta.

2. Vedenkäsittelyn yksikköoperaatiot

2.1. Yleistä

Vedenkäsittelyprosessin vaiheet eli yksikköoperaatiot voidaan jakaa kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin. Kemiallisilla yksikköoperaatioilla tarkoitetaan prosesseja, joissa kemiallisilla reaktioilla parannetaan veden laatua. Tärkeimmät vedenkäsittelyn kemialliset yksikköoperaatiot ovat koagulaatio, saostaminen, hapetus, desinfiointi ja ioninvaihto. Fysikaalisia yksikköoperaatioita, joita joissakin yhteyksissä nimitetään myös mekaanisiksi puhdistusprosesseiksi, ovat välppäys, siivilöinti, suodatus, sekoitus, adsorptio, ilmastus, flokkaus, selkeytys laskeutuksen ja flotaation avulla sekä kalvotekniikoihin perustuva puhdistus. Biologiset yksikköoperaatiot voidaan jakaa aerobisiin, anaerobisiin ja anoksisiin prosesseihin. Ne perustuvat mikro-organismeihin (pääasiassa bakteereihin), jotka käyttävät ravinnokseen orgaanista ainesta sekä epäorgaanisia suoloja. Yleensä biologisia menetelmiä käytetään lähinnä jätevesien käsittelyssä. Lisäksi puhutaan luonnossa tapahtuvista puhdistusprosesseista, jollainen on esimerkiksi tekopohjaveden valmistaminen.⁵

2.2. Välppäys ja siivilöinti

Välppäys ja siivilöinti tarkoittavat veden karkeiden epäpuhtauksien poistamista johtamalla vesi aukkojen tai rakojen läpi, jolloin läpivirtausaukkoja suuremmat epäpuhtaudet erottuvat. Välppäyksen ja siivilöinnin tarkoituksena ei ole suoranaisesti vaikuttaa veden laatuun, vaan varmistaa myöhempien käsittelyvaiheiden toiminta estämällä suurien roskien pääsy prosessiin.⁵

Välppäys on tarpeellinen toimenpide yleensä vain silloin kun raakavesi otetaan joesta. Välppällä tarkoitetaan laitetta, jossa veden läpivirtausaukko on yhdensuuntaisten välppäsauvojen väliin jäävä rako. Välppät jaotellaan sauvojen väliin jäävien rakojen mukaan kolmeen ryhmään: harvat (vapaa väli > 40 – 100 mm), keskitiheät (10 – 40 mm) ja tiheät välppät (< 10 mm). Veden virtausnopeus sauvojen välissä ei saa olla liian suuri (yleensä noin 1 m/s), jotta epäpuhtaudet eivät puristu välppän läpi.⁵

Siivilässä läpivirtausaukot ovat metalli- tai tekokuitukudoksen silmiä tai aukkoja. Siivilät jaetaan aukkojen koon perusteella mikro- (25 – 150 µm), makrosiivilöintiin (0,2 –

4 mm) ja hyvin tiheään välppäykseen (2 – 6 mm). Siivilöinnin tehokkuutta voidaan parantaa apuaineilla, jotka edesauttavat siivilän pinnalle muodostuvan kiintoainekerroksen muodostumista. Kiintoainekerros pienentää siivilän silmäkokoa, jolloin vastaavasti siivilän erotuskyky paranee.⁵

2.3. Koagulaatio ja flokkaus

Koagulaation ja flokkauksen määritelmässä esiintyy kirjallisuudessa jonkin verran vaihtelevuutta.⁶ Yleisesti vedenkäsittelyssä kemiallisella koagulaatiolla tarkoitetaan pienten, kolloidaalisten hiukkasten destabilisaatiota ja aggregaatiota. Flokkaus taas määritellään fysikaaliseksi prosessiksi, jossa partikkelit pääsevät parempaan kontaktiin keskenään ja aggregaattien partikkelikoko kasvaa edelleen.⁷ Koagulaation ja flokkauksen yhteisenä tavoitteena vedenkäsittelyssä on kasvattaa epäpuhtauksien partikkelikokoa, jotta saadaan aikaan erotuskelpoinen flokki (esimerkiksi laskeuttamista, flotaatiota tai suodatusta varten).⁸

2.3.1. Kolloidinen tila

Kolloidilla tarkoitetaan pienten partikkelien dispersiota väliaineessa. Vedenkäsittelyssä väliaineena on vesi ja tällöin systeemiä voidaan nimittää hydrosoliksi.⁸ Kolloidipartikkelit ovat halkaisijaltaan 1 nm - 10 µm.⁹ Partikkelien pienen koon vuoksi ne eivät laskeudu liuoksessa.⁸ Kolloidien käyttäytymisen kannalta tärkeä tekijä on kolloidien suuri pinta-ala suhteessa niiden massaansa.¹⁰

Kolloidit voidaan luokitella lyofobisiksi (liuotinta hylkiviksi) tai lyofiilisiksi (liuotinta puoleensa vetäviksi). Kun liuottimena toimii vesi, vastaavat termit ovat hydrofobinen ja hydrofiilinen. Hydrofiiliset kolloidit ovat vaikeammin saostettavissa, koska ne muodostavat attraktiivisia vuorovaikutuksia veden kanssa.⁹ Hydrofobiset kolloidit ovat aina sähköisesti varattuja, jolloin varauksen voimakkuus riippuu kolloidin laadusta, liuoksen pH:sta, lämpötilasta ja ionivahvuudesta.⁸

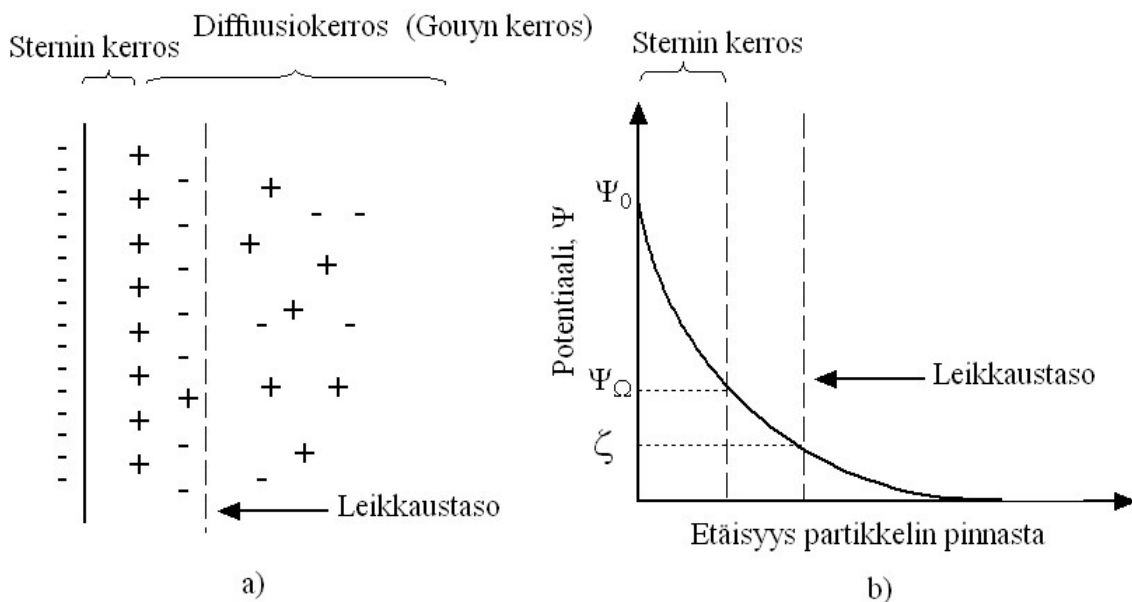
2.3.2. Kolloidipartikkelien pintavaraus

Kolloidaalisilla partikkeleilla on tietynlainen pintavaraus, jonka muodostumiseksi tunnetaan useita mekanismeja. Pintavaraus voi muodostua esimerkiksi isomorfisen korvautumisen kautta: tällöin kolloidin hilarakenteessa olevat korkean varauksen ionit (kuten Al^{3+} - tai Si^{4+}) korvautuvat samankokoisilla (isomorfisilla) ioneilla, joilla on pienempi varaus. Toinen mekanismi, jolla pintavaraus voi muodostua, on kolloidipartikkelin pinnan reaktio veden kanssa: pinnalla olevat funktionaaliset ryhmät voivat luovuttaa tai vastaanottaa protonin. Pintavaraus voi muodostua myös kolloidipartikkelin pintaryhmien reagoidessa vedessä olevien liuenneiden spesiesten (esimerkiksi fosfaatti-ionien) kanssa. Kaksi jälkimmäistä pintavarauksen muodostumismekanismia ovat pH:sta riippuvaisia. Lisäksi kolloidaaliset partikkelit voivat adsorboida ioneja pinnalleen. Vesiliuoksessa kolloidit adsorboivat yleensä anioneja, jotka ovat vähemmän hydratoituneita kuin kationit. Tavallisten vedenkäsittelyssä kohdattavien kolloidipartikkelien pintavaraus on tyypillisesti negatiivinen.^{6,9}

2.3.3. Sähköinen kaksoiskerros

Kolloidaalisella suspensiolla ei ole nettovarausta, sillä vedessä olevat ionit tasapainottavat pintavarauksen vaikutuksen. Kolloidihiuksien pinnan ja veden rajapintaan järjestäytyntä ionien säännöllistä rakennetta kutsutaan sähköiseksi kaksoiskerrokseksi.⁶

Sähköinen kaksoiskerros muodostuu kolloidihiuksien (negatiivisesti) varautuneen pinnan vetäessä puoleensa vastakkaismerkkisiä ioneja, jotka ovat vesiliuoksessa tavallisesti vesimolekyylien ympäröimiä eli hydratoituneita. Pinnan läheisyydessä oleva ionikerros on nimeltään Sternin kerros ja se on suhteellisen liikkumaton. Seuraava kerros on heikommin järjestäytynyt diffuusiokerros eli Gouyn kerros. Yhdessä näitä kahta kerrosta nimitetään Helmholtzin kaksoiskerrokseksi. Gouyn kerroksen jälkeen kolloidipartikkelin pinta ei enää vaikuta ja liuos on neutraaltilassa. Sähköisen kaksoiskerroksen rakenne on esitetty kuvassa 1, kohdassa a.^{6,9-12}



Kuva 1. Sähköisen kaksoiskerroksen rakenne Sternin mallin mukaan. Kohdassa a) on esitettyä varausten (kationien ja anionien) jakaantuminen partikkelin pinnan läheisyydessä. Kohdassa b) on esitettyä sähköinen potentiaali etäisyyden partikkelin pinnasta funktiona. Ψ_0 on partikkelin pinnan potentiaali, Ψ_Ω on Sternin potentiaali ja ζ on zeta-potentiaali.¹³

Sähköinen potentiaali muuttuu siirryttäessä kolloidipartikkelin pinnasta poispäin (kuva 1, kohta b). Koagulaation kannalta tärkeä käsite on zeta-potentiaali eli elektrokineettinen potentiaali: se on niin kutsutun leikkaustason ja neutraalitalaisen liuoksen välinen potentiaaliero. Leikkaustasolla, eli hydrodynaamisella jakopinnalla, kolloidin ja sitä ympäröivien ionien liikkeen vaikutusyhteys lakkaa toimimasta: leikkaustasoa lähempänä olevat ionit käyttäytyvät sähkökentässä kuin ne olisivat kiinnittyneet partikkelin pintaan eli liikkuvat sähköisesti varautuneen kolloidipartikkelin mukana.^{6,9,13}

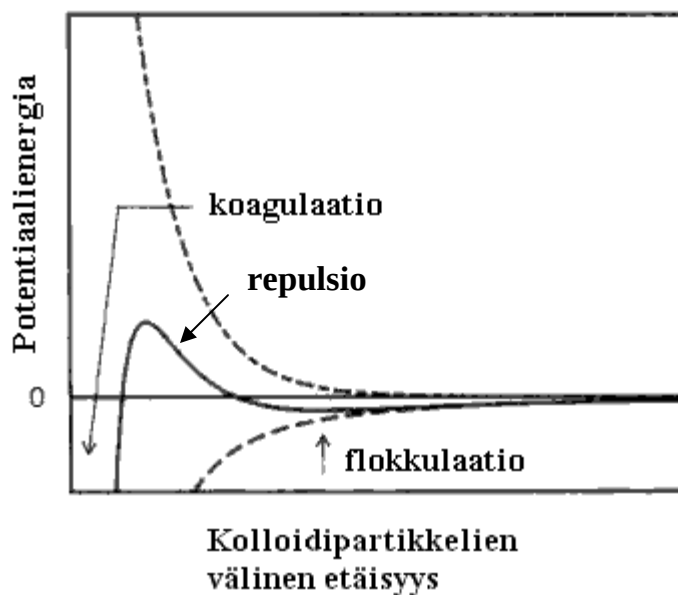
2.3.4. Kolloidin stabiilisuus

Kolloidi voi olla reversiibeli, eli termodynaamisesti stabiili, tai irreversiibeli, eli termodynaamisesti epästabiili, mutta kineettisesti stabiili. Reversiibeli kolloidi on esimerkiksi saippuamolekyylien muodostama misellirakenne. Irreversiibeitä kolloideja ovat vesiliuoksessa olevat savet tai mikro-organismit - tyypillisesti kaikki luonnonvesien

kolloidaaliset partikkelit. Koagulaation tarkoituksena on vaikuttaa irreversiibelien kolloidien kinetiikkaan eli saada ne aggregoitumaan nopeammin.⁶

Kolloidipartikkelien stabiilisuus aiheutuu useista tekijöistä. Kahden samanlaisen kolloidaalisen partikkelin välillä vaikuttavat samanmerkkisistä pintavarauksista johtuva elektrostaattinen repulsio ja pysyvien sekä indusoitujen dipolien vuorovaikutuksesta johtuva van der Waals -vetovoima. Kun elektrostaattinen repulsio on suurempi kuin van der Waals -vuorovaikutus, kolloidi on ns. elektrostaattisesti stabiili. Stabilointia voivat aiheuttaa tietyissä tapauksissa myös polymeerit, joiden toinen pää sitoutuu kolloidaalisen partikkelin pintaan ja toinen, hydrofiilinen pää orientoituu vesiliuosta kohti. Voimakkaasti hydrofiiliset polymeeriketjujen päät vuorovaikuttavat voimakkaammin veden kuin toistensa kanssa, joten kolloidipartikkelit eivät tällöin agglomeroitu helposti. Tätä stabiloitumismekanismia nimitetään steeriseksi stabiloitumiseksi. Kolmas kolloideja stabiloiva tekijä on kolloidin ja liuottimen väliset attraktiiviset vuorovaikutukset, joita esiintyy vesiliuoksissa hydrofiilisillä kolloideilla.^{6,14}

Hydrofobisten kolloidien stabiilisuutta voidaan kuvata matemaattisesti ns. DLVO-teorialla (nimetty teorian kehittäneiden B. Derjaguinin, L. Landaun, E. Verweyn ja J.T.G. Overbeekin mukaan). Teoria käsittelee Gibbsin energian, van der Waals -voimien ja elektrostaattisen repulsion muutoksia kahden samanlaisen kolloidipartikkelin lähestyessä toisiaan. Teoriaa voidaan havainnollistaa kuvan 2 mukaisella kuvaajalla, jossa esitetään potentiaalienergia kolloidipartikkelien välisen etäisyyden funktiona.^{6,14,15,15}



Kuva 2. Potentiaalienergia esitettynä kolloidipartikkelien välisen etäisyyden funktiona. Kuvaajassa positiiviset arvot tarkoittavat repulsiota ja negatiiviset vetovoimaa. Kuvaajan ensimmäinen minimikohta liittyy koagulaatioon ja toinen flokkulaatioon.¹⁴

2.3.5. Koagulaation ja flokkauksen mekanismit

Koagulaation toimintamekanismeja ovat sähköisen kaksoiskerroksen tiivistyminen, pintavarausten neutralointi, saostuvan aineksen ”kietominen” suuremmiksi aggregaateiksi ja partikkelien välinen silloittuminen.⁶

Kun positiivisesti varautuneita ioneja lisätään negatiivisesti varautunutta kolloidaalista ainesta sisältävään liuokseen, kolloidinpartikkelin ympärillä oleva sähköinen kaksoiskerros tiivistyy. Tällöin diffuusiokerros sisältää suuren määrän positiivisia ioneja ja jotta elektroneutraalisuusehto säilyisi, diffuusiokerroksen ”raja” siirtyy lähemmäs partikkelin pintaa. Kun kaksoiskerros tiivistyy tarpeeksi, kolloidipartikkelit voivat liikkua niin lähelle toisiaan, että van der Waals -vetovoimat tulevat hallitseviksi. Empiirisen Schulze-Hardy-säännön mukaan elektrolyyttien koagulaatiotehokkuus kasvaa ionin varauksen kasvaessa eli esimerkiksi Al^{3+} on tehokkaampi koagulantti kuin Na^+ .^{6,9}

Kolloidin pintavarausten neutralointi tapahtuu kun pinnan varausten suhteen vastakkaismerkkiset spesiekit adsorboituvat pintaan. Tämäntyyppiseen koagulaatiomekanismiin liittyy riski koagulantin yliannostuksesta eli kolloidin

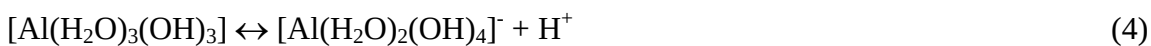
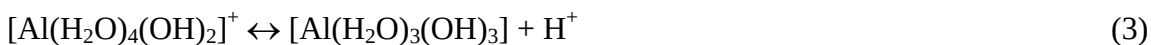
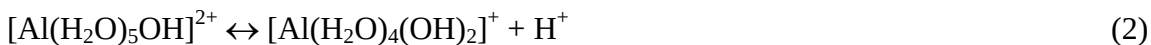
negatiivisen pintavarauksen muuttumisesta positiiviseksi. Yliannostus on mahdollista käytettäessä rauta(III)- ja alumiinisuoloja ja orgaanisia polymeerejä.⁶

Kun metallisuolat hydrolysoituvat vedessä ja muodostavat flokkia, flokin sisään voi jäädä vedessä olevia epäpuhtauksia tai ne voivat tarttua flokkiin sen laskeutuessa. Tätä mekanismia nimitetään kietoutumisflokku-laatioksi.⁹

Silloittamismekanismi tarkoittaa polymeerien aiheuttamaa destabilisaatiota. Silloittamismekanismissa polymeeri sisältää reaktiivisia osia, jotka voivat tarttua kolloidien pintaan. Kolloidien välille muodostuu polymeerisiltoja, jolloin partikkelikoko kasvaa. Silloittamismekanismissa voi tapahtua myös ns. sekundäärinen adsorptio, jossa sama polymeeriketju sitoutuu molemmista päistään samaan kolloidipartikkeliin ja estää partikkelia aggregoitumasta. Sekundäärinen adsorptio on yksi steerisen stabiloinnin ilmenemismuoto. Myös polymeerin yliannostus voi aiheuttaa steeristä stabilointia.⁹

2.3.6. Koagulanttikemikaalit

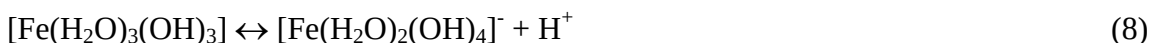
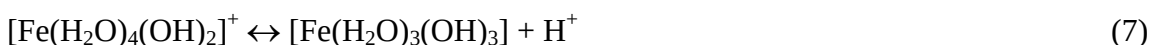
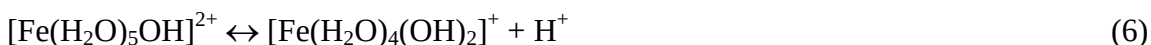
Yleisin juomaveden käsittelyssä käytetty koagulantti on alumiinisulfaatti (aluna), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.^{8,9} Alunan liuotessa vapautuva alumiini (Al^{3+}) esiintyy vedessä kuuden vesimolekyylin ympäröimänä oktaedrisenä kompleksina.¹⁶ Kun alumiini hydrolysoituu, sen ympärillä olevat vesimolekyylit luovuttavat protonin liuokseen ja muodostuu reaktioyhtälöissä 1 - 4 kuvattuja komplekseja. Usein kompleksien hydraattiligandit jätetään käytännössä kirjoittamatta näkyviin.⁹



Nämä monomeeriset yhdisteet reagoivat olaatioksi nimitetyssä reaktiossa, jossa muodostuu hydroksidisilloitettuja, polymeerisiä komplekseja.⁸ Esimerkkejä tällaisista komplekseista ovat $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ ja $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$. Vedenkäsittelyssä käytetään myös valmiiksi muodostettuja polymeerisiä komplekseja, kuten polyalumiinikloridia (PACl), jonka yleiskaava on $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$. PACl:n etuna on

nopeammin tapahtuva koagulaatio, sillä olatiovaihetta ei tarvita. Muita alumiinipohjaisia koagulantteja ovat natriumaluminaatti (NaAlO_2), alumiinikloridi (AlCl_3), alumiininitraatti ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ja ammoniumalumiinisulfaatti ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

Puhdasvesitekniikassa käytettyjä rautasuoloja ovat ferrisulfaatti ($(\text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ja ferrikloridi (FeCl_3). Rautasuolat toimivat yleensä laajemmalla pH-alueella kuin alumiinisulat, mistä on hyötyä esimerkiksi poistettaessa orgaanisia yhdisteitä (alhainen pH). Rautasuolojen käyttöä on kuitenkin rajoittanut niiden syövyttävyyys, laitteistojen likaantuminen rautaliuoksista, apukemikaalien tarve sekä rautasuolojen sisältämä kahdenarvoinen rauta ja mangaani.^{9,17} Fe^{3+} esiintyy vesiliuoksessa kuuden vesimolekyylin ympäröimänä kompleksina ja se reagoi hydrolyysissä samantyyppisesti kuin alumiini (reaktioyhtälöt 5 - 8).



Raudan ja alumiinin vesikemiassa on kuitenkin merkittäviä eroja. Vesiliuoksessa olevia metallikationeja ympäröi vesimolekyyleistä koostuva hydrataatiokehä, joka raudan ja alumiinin tapauksessa on geometrialtaan oktaedrinen. Jotta metalli pystyisi vuorovaikuttamaan vesiliuoksessa olevan molekyylin kanssa, molekyylin tulee läpäistä hydrataatiokehä. Raudan (d-lohkon metalli) ja alumiinin (p-lohkon metalli) elektronikonfiguraatiot eroavat toisistaan siten, että rauta(III) reagoi assosiatiivisesti ligandinvaihtoreaktiossa, kun taas alumiini(III) reagoi dissosiatiivisesti. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ voi siis liittyä hetkellisesti ylimääräiseen ligandiin (kuten humushappoon), kun vesimolekyyli poistuu sen hydrataatiokehältä. Tästä on seurauksena, että vesimolekyylin keskimääräinen viipymäaika raudan hydrataatiokehällä on mikrosekuntien luokkaa, kun taas alumiinin tapauksessa vastaava aika on sekuntiluokkaa.¹⁷

Varsinaisten koagulanttikemikaalien lisäksi käytetään apukoagulantteja, jotka tehostavat erityisesti flokkausvaihetta. Apukoagulanttien tarkoituksena voi olla auttaa suuremman ja nopeammin laskeutuvan flokin muodostumista, vähentää koagulanttien määrää, vähentää kylmän veden koagulaatiota heikentävää vaikutusta ja vähentää

laskeutuksessa muodostuvan lietteen tilavuutta. Esimerkkejä apukoagulanteista ovat aktivoitu silika (lyhytketjuinen polymeeri, vahvistaa flokin rakennetta), kalkki, lipeäkivi, sooda (nostavat alkaliteettiä), kloori, otsoni ja kaliumpermanganaatti (hapettavat orgaanista ainesta paremmin koaguloituvaan muotoon). Periaatteessa apukoagulanteiksi voidaan laskea kaikki aineet, jotka parantavat puhdistustulosta koagulaatio-flokkausvaiheessa.^{8,9}

Moderni sovellus koagulaatio-flokkausprosessiin on niin kutsuttu elektrokoagulaatio-flotaatio, jossa koagulaatio ja flotaatio tapahtuvat ilman kemikaalilisäyksiä elektrolyysin avulla. Koagulaation aikaansaavat alumiini- tai rautaionit muodostetaan anodilla ja flotaation aikaansaavat vetykuplat muodostetaan katodilla. Elektrokoagulaatio-flotaation elektrodireaktiot ovat alumiinielektrodia käytettäessä seuraavat:¹⁸



2.3.7. Sekoitus ja hämmennys

Sekoituksen ja hämmennyksen tarkoituksena on vedessä olevien ainesten sekoittaminen sekä mahdollisimman tasaisen pitoisuustason ja lämpötilan saavuttaminen. Sekoitus vaikuttaa esimerkiksi kemikaalien, kuten koagulanttien tai desinfiointiaineiden, käyttömääriin, flokin muodostumiseen ja selkeytyksen onnistumiseen.⁵

Sekoitus voidaan jakaa kahteen vaiheeseen: pikasekoitukseen (kesto noin 5 – 60 s) ja hämmennykseen (kesto noin 10 – 90 min.). Pikasekoituksen aikana tapahtuu koagulaatio ja hämmennysvaiheessa (hitaammassa sekoituksessa) flokkaus. Pikasekoituksessa tavoitteena on aikaansaada riittävän tehokas kontakti koagulanttikemikaalin ja kolloidisten epäpuhtauksien välille ja siksi sekoitusnopeus on suurempi kuin hämmennysvaiheessa. Flokkaus voidaan jakaa peri- ja ortokineettiseen, joista ensimmäisessä partikkelit törmäilevät ja aggregoituvat Brownin lämpöliikkeen vaikutuksesta ja jälkimmäisessä hämmennyksen (roottorin lavan) aikaansaaman liikkeen vaikutuksesta.⁵

Tärkeä sekoitusta kuvaava suure on nopeusgradientti G , joka ilmaisee hiukkasten todennäköisyyden törmätä toisiinsa:⁵

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}} \quad (11)$$

G = keskimääräinen nopeusgradientti [s^{-1}]

P = sekoittamiseen käytetty teho [W]

η = dynaaminen viskositeetti [Ns/m^2]

V = sekoitusaltan tilavuus [m^3]

Nopeusgradientin tulisi olla koagulaatiossa alle $1000 s^{-1}$ ja flokkauksessa alle $100 s^{-1}$. Jos nopeusgradientti on liian suuri, muodostuneet aggregaatit alkavat hajota leikkausvoimien vaikutuksesta. Viskositeetti ja lämpötila vaikuttavat myös koagulaatioon ja flokkaukseen: kun viskositeetti kasvaa (lämpötila pienenee), flokin muodostumisnopeus hidastuu.⁵

2.4. Selkeytys

Selkeytys tarkoittaa kiintoaineksen tai nestemäisten epäpuhtauksien poistamista painovoiman tai keskipakovoiman avulla. Selkeytyksen avulla poistettavien partikkelien koko vaihtelee silmin havaittavista aina lähes kolloidimaisiin hiukkasiin. Tärkeimmät selkeytysmenetelmät ovat laskeutus ja flotaatio.⁵

2.4.1. Laskeutus

Laskeutuksessa vettä raskaammat hiukkaset laskeutuvat painovoiman vaikutuksesta alaan pohjalle, josta ne voidaan poistaa. Laskeutukseen vaikuttavia muuttujia ovat hiukkasten tiheys, koko ja muoto sekä veden viskositeetti ja lämpötila. Laskeutusnopeutta voidaan kuvata Stokesin lain avulla (yhtälö 12). Taulukossa 1 on laskettu Stokesin lain avulla joidenkin pallonmuotoisten kappaleiden laskeutusnopeuksia.^{5,19}

$$V_0 = \frac{G(\rho_1 - \rho_2)D^2}{18\mu} \quad (12)$$

V_0 = laskeutusnopeus [cm/s]

G = gravitaatiovoima [cm/s²]

ρ_1 = partikkelin tiheys [g/cm³]

ρ_2 = nesteen tiheys [g/cm³]

D = partikkelin halkaisija [cm]

μ = nesteen viskositeetti [g/(cm·s)]

Taulukko 1. Pallonmuotoisten kivennäisainehiukkasten (tiheys 2,65 g/cm³) laskeutumisnopeuksia ja -aikoja yhden metrin matkalle Stokesin lain mukaan.⁵

	Halkaisija (mm)	Laskeutumisnopeus (cm/s)	Laskeutumisaika
Sora	10,0	100,0	1,0 s
Karkea hiekka	1,0	10,0	10,0 s
Hieno hiekka	0,1	0,8	2 min. 5 s
Hieta	0,01	0,0154	1 h 48 min.
Savi	0,001	0,00000154	2 a 20 d

2.4.2. Flotaatio

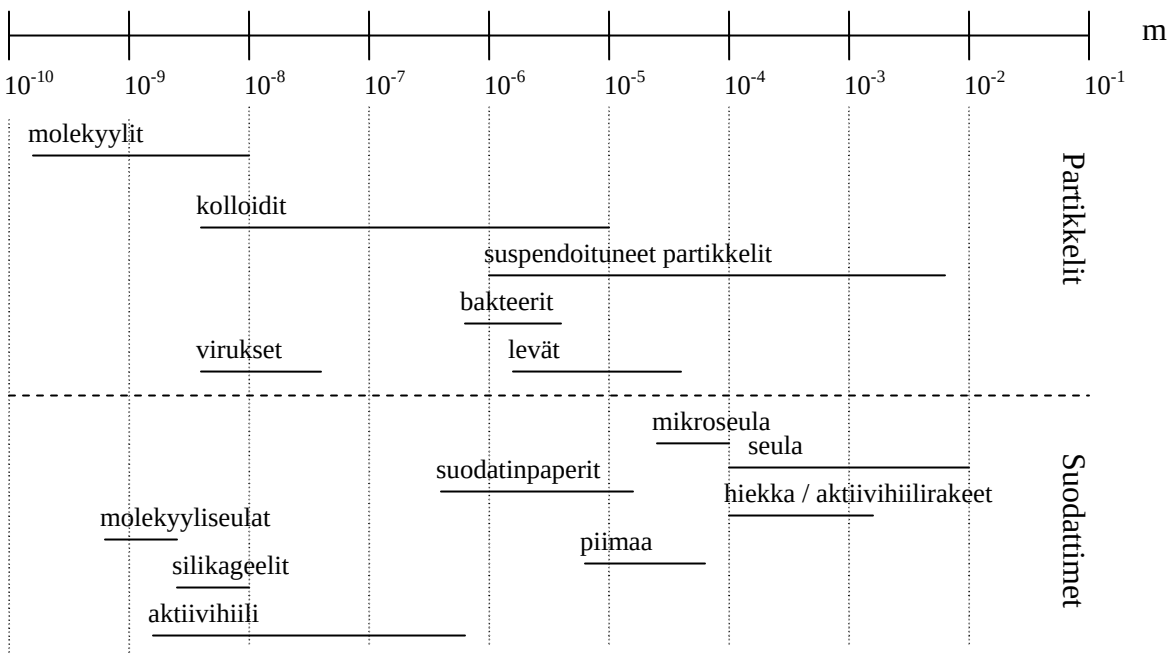
Flotaatio on selkeytysmenetelmä, jossa kiinteät ja nestemäiset epäpuhtaudet saadaan nousemaan veden pintaan. Pinnalle nousseet epäpuhtaudet voidaan poistaa esimerkiksi mekaanisesti kuorimalla. Flotaatio voidaan jakaa luonnolliseen ja ilmaflotaatioon. Luonnollisessa flotaatiossa erotettavan aineen tiheys on pienempi kuin veden tiheys, jolloin nouseminen pintaan tapahtuu spontaanisti. Luonnollinen flotaatio soveltuu esimerkiksi öljyjen ja rasvojen erottamiseen vedestä. Ilmaflotaatiossa taas veteen johdetaan ilmaa joko normaalipaineessa tai ilmaa liuotetaan veteen paineistetusti. Tehokkain flotaatio saadaan aikaan pienillä ilmakuplilla: ideaali kuplan halkaisija olisi 40 - 70 µm. Pienimmät kuplat saadaan tuotettua kyllästäväällä vesi ilmalla korkeassa paineessa (500 - 700 kPa): kun tällainen ns. dispersiovesi pääsee normaalipaineeseen, ilman liukoisuus laskee nopeasti ja muodostuvat kuplat ovat halkaisijaltaan alle 0,1 mm.

Ilmaflotaatio soveltuu parhaiten sellaisten hiukkasten poistoon, joiden tiheys poikkeaa vain vähän veden tiheydestä (esimerkiksi flokit). Flotaatiota voidaan tehostaa edelleen apukemikaaleilla, jotka alentavat veden pintajännitystä tai parantavat ilmakuplien kiinnittymistä partikkelien pinnalle.⁵

2.5. Suodatus

Suodatus on hyvin yleinen prosessi talous-, jäte- ja teollisuusvesien käsittelyssä. Suodatuksessa vesi johdetaan suodatinmateriaalin läpi, jolloin kiinteät epäpuhtaudet pidätyvät suodatinmateriaalin pintaan tai syvemmälle suodatinmateriaaliin. Suodatus ei kuitenkaan poista pelkästään fysikaalisia partikkeleita, vaan se vaikuttaa veteen myös kemiallisesti ja biologisesti. Suodattimet voidaankin jaotella fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin. Jaottelua voidaan tehdä lisäksi myös suodatinmateriaalin, suodatusajan tai suodatusta ajavan voiman mukaan (esimerkiksi painovoima tai suodattimeen kohdistettava paine). Suodatus voidaan jakaa myös suodatuksen granulaarisen, eli rakeisen, materiaalin läpi ja pintasuodatuksen.⁵

Suodattimilla on mahdollista poistaa hyvin erikokoisia partikkeleita. Kuvassa 3 on havainnollistettu suodatinmateriaalin huokoskokojen suhdetta erilaisiin epäpuhtauksiin.



Kuva 3. Vedessä olevien partikkelien ja suodattimien huokosten suhteelliset koot.²⁰

2.5.1. Granulaarinen suodatus

Granulaariset, eli rakeisen suodatinmateriaalin, suodattimet voidaan jaotella painovoimaan, paineeseen tai ylivirtaukseen perustuviksi. Yleisin rakeinen suodatusratkaisu on ns. nopea hiekkasuodatus, jossa suodatinpeti koostuu hiekasta tai antrasiitista ja hiekasta. Suodatuksen toimintaa tarkkaillaan kahdella parametrilla: suodatetun veden laadulla (esim. sameus) ja painehäviöllä.¹⁹

Suodatusmekanismi granulaarisessa suodattimessa sisältävät seuraavia vaiheita: hiukkasten pidäytyminen suodattimelle, hiukkasten kiinnittyminen suodatinmateriaalin pintaan ja kiinnittyneiden hiukkasten irtoaminen. Hiukkasten pidäytyminen voi johtua siitä, että suodattimen huokoskoko on suurempi hiukkanen ei mahdu suodattimen läpi. Pienten hiukkasten tapauksessa pidäytymiseen vaikuttavat lisäksi adheesio suodatinrakeen ja hiukkasen välillä. Jotta adheesio voisi tapahtua, hiukkasen on oltava hyvin lähellä suodatinrakeen pintaa, noin hiukkasen halkaisijan etäisyydellä. Kulkeutumisilmiöt, jotka tuovat pieniä hiukkasia lähelle suodatinrakeen pintaa, ovat diffuusio (Brownin lämpöliike), sedimentaatio, hydrodynaamiset syyt (esimerkiksi kun laminaarinen virtaus muuttaa suuntaansa) ja inertia. Suodatinaineeseen voi pidäytyä mainittujen tekijöiden vuoksi paljon pienempiä hiukkasia kuin suodattimen huokoskoosta voisi päätellä. Hiukkasten varsinainen kiinnittyminen suodatinmateriaaliin johtuu koheesivoimista ja adsorptiosta. Pieni veden virtausnopeus edesauttaa kiinnittymistä. Kun suodattimeen kiinnittyy partikkeleita, sen huokoskoko pienenee ja tämä nostaa veden virtausnopeutta. Suurempi veden virtausnopeus irrottaa kiinnittyneitä hiukkasia ja saattaa painaa niitä syvemmälle suodatinmateriaaliin tai sen läpi.⁵

2.5.2. Aktiivihiilisuodatus

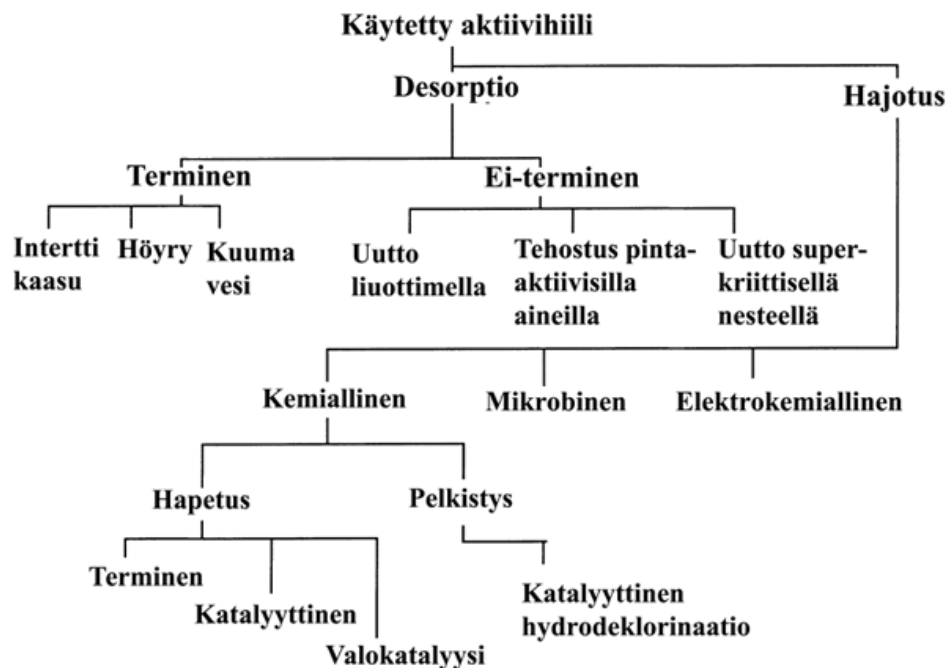
Aktiivihiilen käyttö vedenpuhdistuksessa perustuu epäpuhtauksien adsorptioon aktiivihiilen pintaan tai aktiivihiilen pinnalla kasvavien mikro-organismien toimintaan (ns. biologisesti aktivoitu aktiivihiilisuodatus). Adsorptio tarkoittaa aineen kerääntymistä kahden faasin rajapinnalle fysikaalisten (fysisorptio) ja kemiallisten (kemisorptio) vetovoimien vaikutuksesta.⁵ Aktiivihiili on tehokas adsorbentti huokoisuutensa, korkean pinta-alansa ja pintakemiallisten ominaisuuksiensa ansiosta.²¹ Aktiivihiiltä on käytetty viimeisen 25 - 30 vuoden ajan myös yhdessä epäpuhtauksia hajottavien mikro-

organismien kanssa.²² Aktiivihiilisuodattimet sijoitetaan usein otsonoinnin jälkeen, jolloin otsonointi pilkkoo orgaanisia yhdisteitä paremmin biohajoavaan muotoon.⁵ Aktiivihiiltä on saatavilla rakeisena (GAC) ja jauhemaisena (PAC), joista GAC on yleisempi puhdasvesiteknikassa.

Aktiivihiilen käyttö on suhteellisen kallista korkeiden raaka-aine-, valmistus- ja regenerointikulujen vuoksi. Aktiivihiilen käyttökuluja on pyritty laskemaan esimerkiksi käyttämällä sopivia jätemateriaaleja lähtöaineena valmistettaessa aktiivihiiltä ja kehittämällä uusia edullisia regenerointimenetelmiä.^{21,23-25}

2.5.1.1. Aktiivihiilen regenerointi

Aktiivihiili vaatii elvytyksen eli regeneroinnin kun sen adsorptiokapasiteetti on käytetty loppuun. Aktiivihiilen regeneroimiseksi on kehitetty lukuisia menetelmiä, joista yleisimpiä ovat termiset, kemialliset ja biologiset menetelmät.^{23,26} Sheintuch²⁵ *et al.* jaottelevat aktiivihiilen regenerointimenetelmät kuvan 4 mukaisesti. Mainittujen menetelmien lisäksi aktiivihiilen regenerointia on kokeiltu myös mikroaaltoavusteisesti²³ sekä ultraäänellä.²⁴



Kuva 4. Aktiivihiilen regenerointimenetelmien jaottelu.²⁵

Laajimmin käytetty aktiivihiilen regenerointimenetelmä on terminen desorptio lievästi hapettavassa atmosfäärissä. Termisen regeneroinnin lämmitysvaihe koostuu kuivauksesta (vesi poistuu), termisestä desorptiosta (haihtuvat yhdisteet poistuvat, 100 - 260 °C), pyrolyysistä (ei-haihtuvat yhdisteet poistuvat, 200 - 650 °C) sekä jätteiden kaasutuksesta (650 – 850 °C). Termisen regeneroinnin heikkouksia ovat hiilen massan, pinta-alan ja adsorptiokapasiteetin häviöt (5 - 15 % jokaisella regenerointikerralla), suuri energiankulutus ja erityisten laitteistojen ja tuotantotilojen tarve.^{23,25}

2.5.3. Kalvosuodatustekniikat

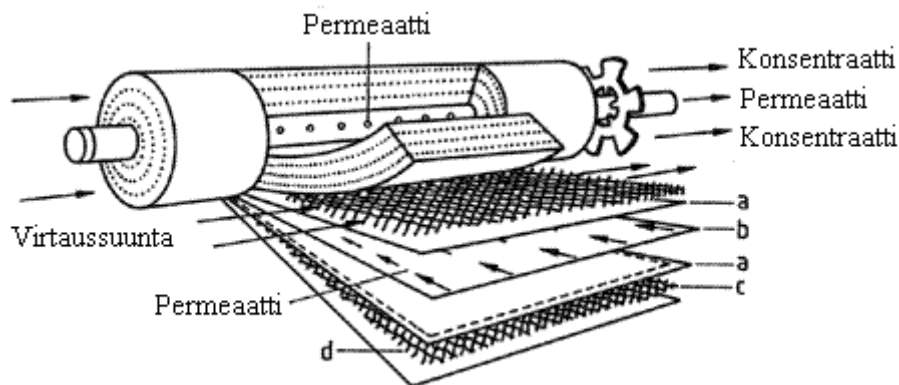
Kalvo- eli membraanisuodatustekniikat ovat olleet viime vuosikymmeninä erityisen mielenkiinnon ja tutkimuksen kohteena, minkä ansiosta ne ovat saavuttaneet kilpailukykyisen aseman suhteessa perinteisempiin vedenkäsittelytekniikoihin. Vedenpuhdistuksessa kalvotekniikat ovat löytäneet käyttökohteita suolojen, liuenneiden orgaanisten aineiden, värin, kiintoaineksen ja metallien poistossa. Kalvosuodatustekniikoille yhteistä on puoliläpäisevä kalvo eli membraani, jonka avulla erotetaan epäpuhtaudet vedestä. Lisäksi tarvitaan erotusta ajava voima, joka voi olla painevoima (yli- tai alipaine), sähkökenttä, lämpötilagradientti, konsentraatiogradientti tai yhdistelmä useammasta mainitusta voimasta. Kaupallisissa sovelluksissa käytetään ajavana voimana lähinnä painetta tai sähkökenttää. Taulukossa 2 on esitetty paineeseen perustuvien kalvopuhdistustekniikoiden jaottelu, joka tosin on osittain keinotekoinen, sillä membraanien luokittelua ei ole standardisoitu.⁵

Taulukko 2. Paineeseen perustuvat kalvopuhdistustekniikat, painealue ja erotuskyky. Painealueet on ilmoitettu murtoveden suodatukselle.²⁷

Kalvotekniikka	Painealue (kPa)	Erotuskyky
Käänteisosmoosi (RO)	860	yksivalenttiset ionit (Na^+ , Cl^-)
Nanosuodatus (NF)	340	liennut orgaaninen aines, kaksivalenttiset ionit (Ca^{2+} , Mg^{2+})
Ultrasuodatus (UF)	140	pienet kolloidit, virukset
Mikrosuodatus (MF)	100	alkueläimet, levät, bakteeri, sedimentit

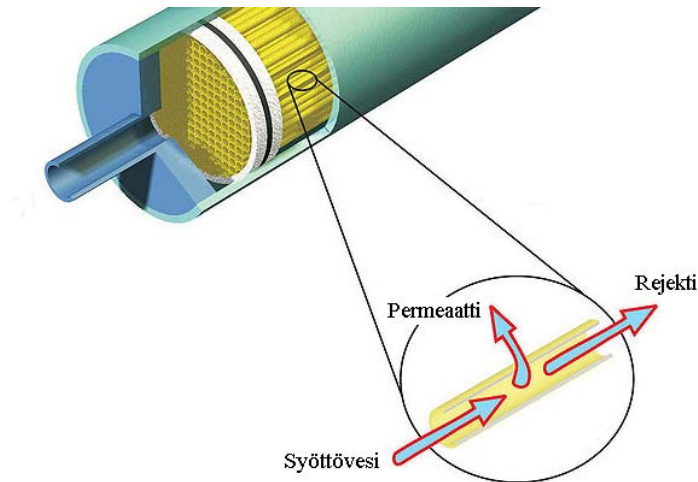
2.5.2.1. Membraanien rakenne ja ominaisuudet

Vedenpuhdistuksessa käytettävät membraanisuodattimet ovat rakenteeltaan joko spiraalikalvopuhdistimia (kuva 5) tai onttokuitupuhdistimia (kuva 6). Spiraalityyppiset suodattimet ovat yleisempiä kuin onttokuitutyypiset suodattimet. Spiraalikalvopuhdistimessa permeaatti, eli kalvon läpäisevä jae, kerätään putkeen, jonka ympärille on kierretty itse membraanikalvo. Kahden membraanin välissä on permeaatin kerääjä eli joustava huokoinen kerros, joka ohjaa permeaatin spiraalin keskelle. Tämän rakenteen ympärillä kiertää välilevy, joka erottaa kalvopaketit toisistaan. Syöttövesi liikkuu välilevyssä, josta permeaattijae läpäisee membraanin kohtisuorasti syöttöveden virtaussuuntaan nähden ja tämän vuoksi virtausta kutsutaan ristivirtaukseksi. Ristivirtauksessa syöttövesi huuhtelee kalvon pintaa jatkuvasti, mikä ehkäisee omalta osaltaan tukkeumien syntyä.⁵



Kuva 5. Spiraalisuodatusyksikön rakenne ja veden virtaus yksikön läpi.²⁸

Onttokuitutyypisessä membraanisuodatusyksikössä membraani on valmistettu onttojen kuituputkien muotoon (halkaisija noin 10 μm – 1 mm).⁵ Syöttövesi virtaa joko putkien sisällä tai ulkona. Permeaatti- ja rejekti- eli konsentraattijakeet erottuvat veden läpäistessä membraaniputken (kuva 6).



Kuva 6. Onttokuitusuodatusyksikön rakenne ja veden virtaus yksikössä.²⁸

Membraanit voidaan valmistaa useista erilaisista materiaaleista. Vanhimpia käytettyjä materiaaleja ovat erilaiset selluloosajohdannaiset, pääasiassa asetaattijohdannaiset. Nykyaikaisia vaihtoehtoja ovat polyamidit, polysulfonit ja vinyylifluoridit. Niiden veden läpäisevyys ja kemikaalien kestävyys ovat huomattavasti parempia kuin selluloosapohjaisten membraanien. Selluloosapohjaisten membraanien etuna on kuitenkin erittäin suuri hydrofiilisyys, jonka on havaittu estävän tukkeutumista tehokkaasti. Onttokuitusuodattimien materiaalina on kokeiltu myös polyeetterisulfonia.²⁹

Membraanien tehokkuutta arvioidaan partikkelien pidätyskyvyn eli huokoskoon perusteella. Vedenkäsittelyssä käytettäville MF-membraaneille tyypillinen arvo on 0,1 - 1 μm , jolloin membraanin tulisi teoreettisesti pidättää 100 % halkaisijaltaan tällä välillä olevista partikkeleista. Näin ei kuitenkaan ole käytännössä, sillä membraanin huokokset eivät todellisuudessa ole samankokoisia tai -muotoisia, vaan niillä on tietty kokojakauma. Lisäksi membraanin likaantuminen ja tukkeutuminen vaikuttavat pidätyskykyyn. Tästä seuraa, että membraanin voivat läpäistä ilmoitettua huokoskokoa suuremmat partikkelit, mutta toisaalta myös pienemmät partikkelit voivat pidäytyä. UF-membraaneille pidätyskyky ilmoitetaan tavallisesti pidätettävien partikkeleiden molekyylimassaan perustuvana niin kutsuttuna MWCO- (engl. *molecular weight cut-off*) tai NMWL-arvona (engl. *nominal molecular weight limit*). Tyypillisille UF-membraaneille MWCO-arvot vaihtelevat 1000 - 500 000 Da:n välillä, mikä vastaa partikkelien halkaisijana noin 1 - 30

nm. Ongelmana UF-membraanien pidätyskyvyn määrittämisessä on ollut se, että molekyylipaino ja partikkelin halkaisija eivät aina ole riippuvaisia toisistaan.²⁷

2.5.2.2. Käänteisosmoosi

Osmoosi tarkoittaa veden siirtymistä puoliläpäisevän kalvon läpi konsentraatiogradientin vuoksi. Tavallisessa osmoosissa vesi siirtyy laimeammasta pitoisuudesta väkevämpään tasaamaan konsentraatioeroa. Käänteisosmoosi on osmoosille käänteinen tapahtuma, jossa vesi saadaan siirtymään membraanin läpi väkevämmästä suolapitoisesta liuoksesta laimeampaan paineen avulla. Käsiteltävään veteen kohdistettavan paineen on oltava suurempi kuin osmoottinen paine, joka aiheutuu alkutilanteen konsentraatioerosta. Käänteisosmoosissa poistettavat epäpuhtaudet ovat liuenneita spesieksiä (esimerkiksi Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} tai liuenneita orgaanisia yhdisteitä). Liuenneita epäpuhtauksia ei voida ”siivilöidä” pois, sillä riittävän selektiivisiä membraaneja ei pystytä valmistamaan, vaan puhdistuminen perustuu veden liikkeeseen. NF- ja RO-membraanit toimivat molemmat käänteisosmoottisesti, mikä erottaa ne tavallisista membraanisuodataimista. Taulukossa 3 on listattu eroja tavallisen membraanisuodatauksen ja käänteisosmoosin välillä.^{5,27}

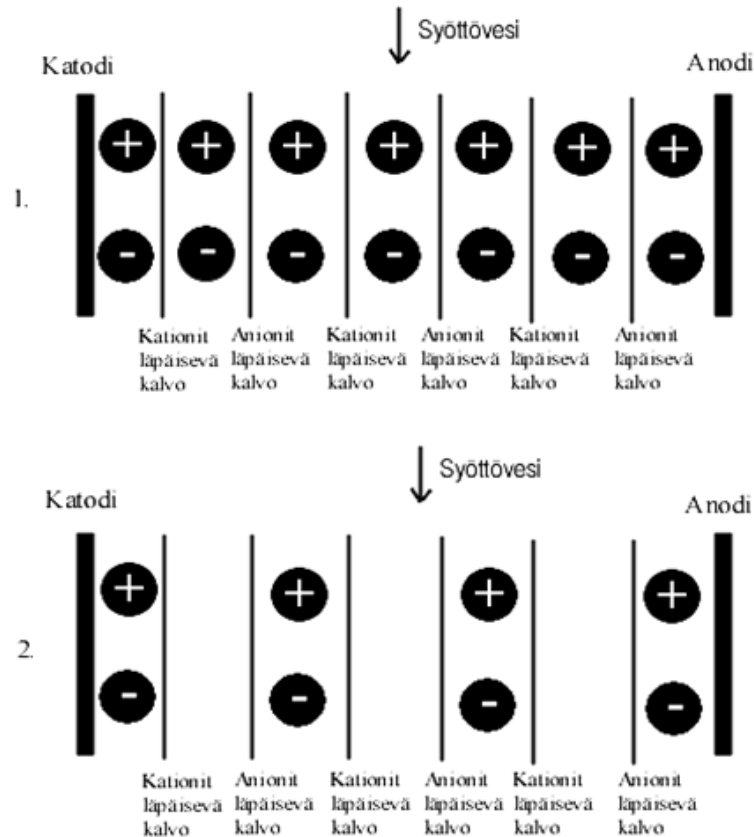
Taulukko 3. Membraanisuodatauksen ja käänteisosmoosin vertailua.²⁷

Prosessin ominaisuus	Membraanisuodataus	Käänteisosmoosi
Tavoite	partikkelien, mikro- organismien poisto	liuenneiden spesiesten poisto
Membraanien tyypit	MF, UF	NF, RO
Erotusmekanismi	siivilöinti, seulonta	liukoisuus- ja diffuusioerot
Paine	0,2 - 1 bar	5 - 85 bar
Permeaatin virtaama	30 - 170 l / m ² h	1- 50 l / m ² h
Kilpailevat tekniikat	suodatus rakeisella materiaalilla	aktiivihiilisuodatus, ioninvaihto, kemiallinen saostus, tislauk

2.5.2.3. Elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio

Elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio ovat myös kalvotekniikoita, mutta niissä erottuminen perustuu sähkökentän aikaansaamaan potentiaalieroon.

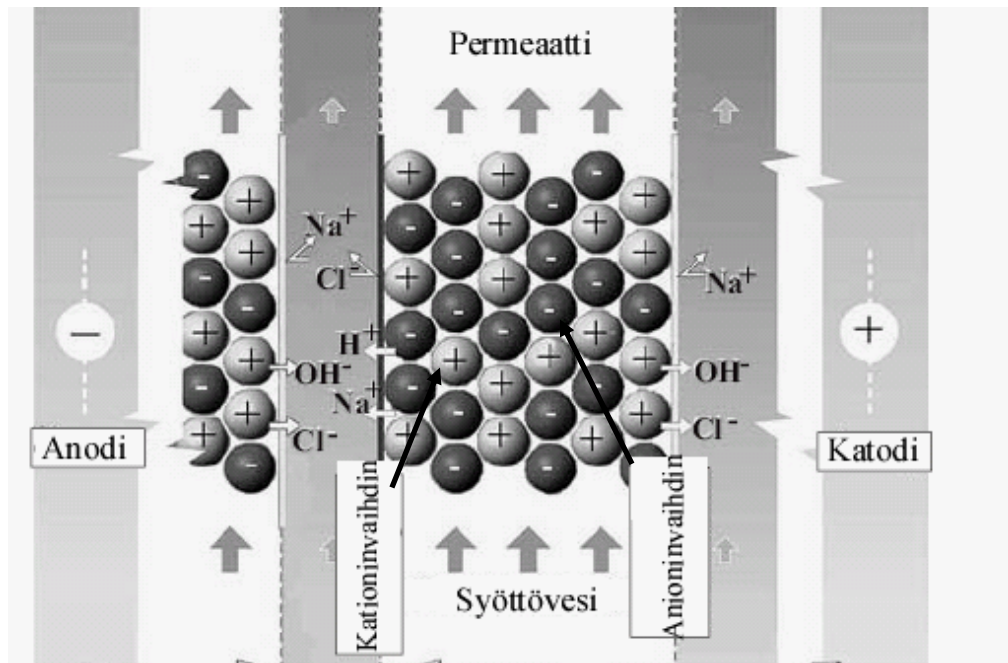
Elektrodialyysissä syöttövesi virtaa vuoron perään kationit ja anionit selektiivisesti läpäisevien membraanien välissä (kuva 7). Ionit liikkuvat kalvojen läpi potentiaalierojen vaikutuksesta ja näin joka toinen kanava sisältää ioneista puhdistunutta vettä ja joka toinen konsentraattia. Käänteisessä elektrodialyysissä elektrodien napaisuutta vaihdetaan säännöllisin väliajoin, minkä ansioista kalvojen likaantuminen ja kerrosten muodostuminen vähenevät.¹⁹



Kuva 7. Elektrodialyysin periaate. Vaiheessa 2 anodin ja katodin välillä vaikuttaa potentiaaliero, jolloin kationit ja anionit siirtyvät membraanien läpi.¹⁹

Elektrodeionisaatio (EDI) on jatkuvatoimisesti tapahtuva prosessi, joka koostuu kolmesta yhtä aikaa tapahtuvasta vaiheesta: 1.) veden mukana kulkeutuvien ionien vaihto ioninvaihtohartsissa, 2.) ioninvaihtohartsin adsorboituneiden ionien kulkeutuminen rejektijakeeseen selektiivisesti kationeja ja anioneja läpäisevien membraanien läpi ja 3.) ioninvaihtohartsin elvytys eli regenerointi sähkövirran aikaansaamassa veden hydrolyysissä syntyvillä hydroksidi- ja vetyioneilla. Elektrodeionisaation toimintaa on

havainnollistettu kuvassa 8. EDI:n ioninvaihtohartsit regeneroituu jatkuvatoimisesti sähkökemiallisten reaktioiden avulla, kun taas perinteinen ioninvaihtohartsit vaatii kemiallisen regeneroinnin.³⁰ Elektrodeionisaatiota on hyödynnetty erityistä puhtautta vaativan veden valmistamisessa esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa, voimalaitosten vedenkäsittelyssä, kemianteollisuudessa ja lääketeollisuudessa.³¹



Kuva 8. Elektrodeionisaation toimintaperiaate.³⁰

2.6. Desinfiointi

Desinfiointi tarkoittaa mikro-organismien toiminnan estämistä vedessä (primäärinen desinfiointi) ja veden jakeluverkoston suojaamista biologiselta toiminnalta (sekundäärinen desinfiointi). Nykyaikaisessa vedenkäsittelyssä on yleisesti käytössä neljä kemiallista (kloori, klooriamiinit, klooridioksidi ja otsoni) ja yksi fysikaalinen (UV-valo) desinfiointimenetelmä.²⁷ Muita, lähinnä historiallisia, kemiallisia desinfiointiaineita ovat bromidi, jodidi, bromikloridi, kupari, hopea, kaliumpermanganaatti, fenoli, alkoholit, saippuat, kvaternääriset ammoniumsuolat, vetyperoksidi, sekä erilaiset hapot ja emäkset.³² Muita fysikaalisia desinfiointimenetelmiä taas ovat elektronisäteet, gamma-säteet, ultraäänikäsittely ja lämpö.³² Mikro-organismeja voidaan toisaalta poistaa myös suodatuksella, koagulaatio-flokkauksprosessilla sekä esimerkiksi membraanitekniikoilla.

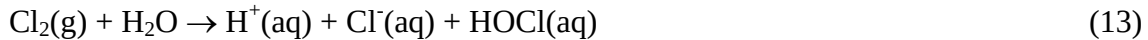
Desinfiointi vaikuttaa mikro-organismeihin vahingoittamalla soluseinämiä, muuttamalla solun läpäistävyyttä, muuttamalla protoplasmaa ja estämällä entsyymien toimintaa.³²

2.6.1. Klooripohjaiset desinfiointikemikaalit

Veden desinfiointiin käytetään useita klooripohjaisia kemikaaleja. Vedenkäsittelyssä käytettävät yleisimmät klooripohjaiset kemikaalit ovat kaasumainen kloori (Cl_2), natriumhypokloriittiliuos (NaOCl), kalsiumhypokloriittijauhe (Ca(OCl)_2), kloorin ja ammoniakkin yhdistelmät tai klooridioksidi (ClO_2).^{5,27}

2.6.1.1. Kloori ja hypokloriitti

Kloorikaasu reagoi vedessä muodostaen vetykloridia (HCl) ja hypokloorihapoketta (HOCl) reaktioyhtälön 13 mukaisesti. Muodostuva vetykloridi dissosioituu vahvana happona täysin.^{5,27}

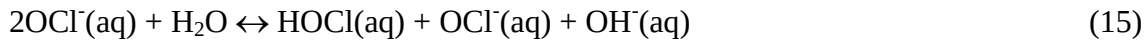


Desinfioinnin kannalta merkityksellinen reaktiotuote on hypokloorihapoke (HOCl). Hypokloorihapoke on heikko happo ja sen reaktio veden kanssa asettuu tasapainotilaan:



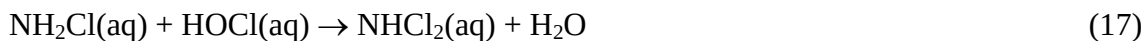
Yhtälön 14 mukainen tasapaino on pH:sta riippuvainen siten, että matalalla pH:lla hypokloorihapoke esiintyy HOCl -muodossa ja korkealla pH:lla muodossa OCl^- . Yleisen käsityksen mukaan HOCl on desinfioinnissa aktiivinen yhdiste,³³ joten desinfioinnin kannalta optimaalinen pH on alle 7.²⁷ Liuenutta klooria (Cl_2), hypokloorihapoketta ja hypokloriitti-iona nimitetään vedenkäsittelyssä vapaaksi klooriksi.

Natrium- tai kalsiumhypokloriittia käytettäessä muodostuu samanlainen tasapainotilanne kuin kloorikaasunkin kanssa. Suoloista vapautuva hypokloriitti-ioni reagoi veden kanssa seuraavasti:



2.6.1.2. Klooriamiinit

Kloorin ja ammoniakkin yhteiskäyttöä kutsutaan joskus yhdistetyksi klooraukseksi. Yhdistetty klooraus voidaan toteuttaa lisäämällä kloorattuun veteen ammoniakkia (puhdasta nestemäistä ammoniakkia, ammoniakkin vesiliuosta tai ammoniumsuolaa), jolloin kloori reagoi ammoniakkin kanssa muodostaen kolmenlaisia klooriamiiniyhdisteitä (yhtälöt 16 - 18).²⁷ Klooriamiiniyhdisteistä tehokkain desinfiointitarkoituksessa on monoklooriamiini (reaktioyhtälö 16), jota muodostuu kun pH on yli 7.³²



Kloorin ja ammoniakkin yhdistelmiä käytetään, koska klooriamiinit säilyvät aktiivisina pitkään ja niiden avulla saadaan veden jakeluverkostoon pitkäaikainen desinfiointisuoja. Klooriamiinit myös reagoivat orgaanisen aineksen kanssa vähemmän kuin vapaa kloori sekä klooriamiineilla desinfioitu vesi maistuu ja tuoksuu paremmalta. Klooriamiinien reaktiot ovat hitaampia kuin vapaan kloorin.³⁴

2.6.1.3. Klooridioksidi

Klooridioksidi (ClO_2) on normaalioloissa räjähdysvaarallinen, kaasumainen yhdiste. Klooridioksidi valmistetaan epästabiliutensa vuoksi käyttökohteessaan, esimerkiksi reaktioyhtälön 18 mukaisesti happamissa olosuhteissa. Mikäli valmistuksessa käytetään ylimäärin klooria (HOCl), muodostuu myös ei-toivottavaa natriumkloraattia (reaktioyhtälö 20).^{6,27,35}



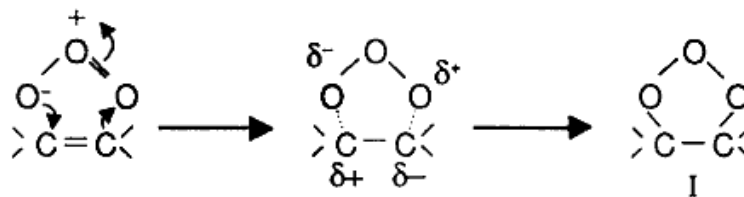
Kiinnostus klooridioksidin käyttöä kohtaan veden desinfioinnissa heräsi 1970-luvulla, kun kloorauksen yhteydessä muodostuvien sivutuotteiden terveysvaikutuksia alettiin tutkia.²⁷ Klooridioksidi toimii hapettavasti, eikä klooraavasti, joten se ei muodosta kloorattuja orgaanisia yhdisteitä.³⁶ Klooridioksidin heikkouksia ovat olleet valmistuksen vaikeus, korkea hinta, vaikeat valvontamenetelmät ja muodostuvat epäorgaaniset sivutuotteet.³⁵ Lisäksi klooridioksidin käyttö on aiheuttanut epämiellyttäviä hajuongelmia.^{35,37}

2.6.2. Otsonointi

Otsoni (O_3) on hapen allotrooppinen, kolmiatominen muoto. Se on erittäin voimakas hapetin. Otsonimolekyyli on dipolinen ja se voi toimia reaktioissa elektrofiilinä tai nukleofiilinä. Otsoni ei ole tavanomaisissa olosuhteissa stabiili, vaan se hajoaa nopeasti ja on suurissa pitoisuuksissa (yli 23 %) räjähdysvaarallinen. Näiden syiden vuoksi otsonia ei varastoida tai kuljeteta, vaan se valmistetaan aina käyttökohteessaan.^{5,27,38}

Otsonin käyttö vedenkäsittelyssä ei rajoitu pelkkään desinfiointiin: muita käyttösovelluksia ovat veden maun ja hajun parantaminen, värin poisto, epäorgaanisten ja orgaanisten pesiesterien hapettaminen ja koagulaation tehostaminen. Lisäksi omana sovelluksenaan voidaan mainita otsonointi ennen aktiivihilisuodatusta, mikä lisää huomattavasti aktiivihiielen käyttöikää. Otsonointi pilkkoo vedessä olevaa orgaanista ainesta pienemmäksi, jolloin sen adsorptio on tehokkaampaa.³⁸⁻⁴⁰

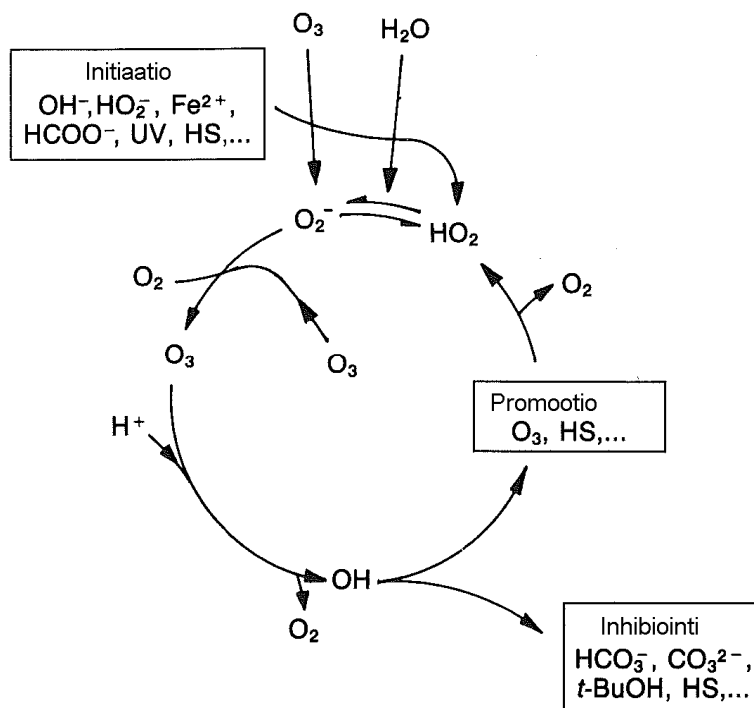
Otsoni toimii vesiliuoksessa kahdella tavalla: suoralla molekulaarisen otsonin reaktiolla tai muodostuvien radikaalien kautta. Suorassa reaktiossa molekulaarisella otsonilla on kolme mahdollista tapaa reagoida: sykloadditio, elektrofiilinen reaktio tai nukleofiilinen reaktio. Sykloadditiossa (kuva 9) otsoni liittyy tyydyttymättömiin hiilihiilisiidoksiin dipolaarisen luonteensa vuoksi. Muodostuva primäärinen otsonidi (kuvassa 9 merkitty I:llä) hajoaa proottisessa liuottimessa, kuten vedessä, aldehydiksi tai ketoniksi ja kahtaisioniksi, joka sekin hajoaa välivaiheiden kautta aldehydiksi tai ketoniksi.³⁸



Kuva 9. Molekulaarisen otsonin sykloadditioreaktio. Reaktiossa muodostuu primäärinen otsonidi (merkitty kuvassa I:llä).³⁸

Otsonin elektrofiilinen reaktio tapahtuu korkeita elektronitiheyksiä sisältävien yhdisteiden tai molekyylin osien kanssa. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat aromaattiset yhdisteet, joissa on orto- tai para-asemissa olevia elektronitiheyttä luovuttavia ryhmiä (kuten -OH tai -NH₂). Reaktiot otsonin ja aromaattisten yhdisteiden kanssa johtavat aromaattisen rakenteen hajoamiseen. Tämä selittää käsiteltävän veden värin sekä UV-absorbanssin katoamisen.⁴⁰ Muodostuvat avoketjuiset yhdisteet sisältävät karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmiä. Otsonin nukleofiilinen reaktio taas tapahtuu elektronivajaisiin molekyylin osiin, kuten elektronitiheyttä puoleensa vetäviä ryhmiä sisältäviin hiiliatomeihin.³⁸

Otsonin hajoaminen vedessä, joka johtaa erilaisten radikaalien muodostumiseen, on syklinen sarja reaktioita (kuva 10). Reaktioketju alkaa otsonin ja sopivan initiaattorin reaktiolla, jossa muodostuu superoksidi-ioni. Tavallisesti vedessä initiaattorina toimii hydroksidi-ioni, mutta myös esimerkiksi humusaineet tai UV-valo voivat toimia initiaattorina. Seuraava syklistä erottuva vaihe on radikaaleja kuluttavien spesiesten aiheuttama inhibointi tai reaktiosyklin promootio, edistäminen. Reaktiosykliä edistävät speziekset kykenevät regeneroimaan hydroksyyli- ja superoksidianionin (OH⁻) superoksidianionin (O₂⁻). Inhibiittorina toimivat speziekset taas kuluttavat hydroksyyli- ja superoksidianioneja ilman superoksidin regenerointia.³⁸



Kuva 10. Otsonin radikaalityyppisen hajoamisen mekanismi vedessä. Reaktiosyklistä on erotettavissa initiaatio-, promootio- ja inhibiointivaiheet. Kuvassa on esitetty näitä vaiheita edistäviä spesieksiä.³⁸

2.6.3. UV-käsittely

Käsittely ultraviolettivalolla (aallonpituusalue 100 - 400 nm) on fysikaalinen menetelmä, jossa sähkömagneettinen säteily aiheuttaa desinfioitumisen vahingoittamalla mikro-organismien DNA-rakennetta. Vedenkäsittelyyn sopivan UV-valon on täytettävä kaksi kriteeriä: sen on läpäistävä vettä ja mikro-organismien DNA:n tulee absorboida sitä. Tällaista UV-valoa on aallonpituusalueella 200 - 300 nm.²⁷

Vaikka UV-käsittely on melko laajasti käytössä vedenkäsittelyssä, se ei ole muodostunut hyväksytyksi standardiksi. UV-käsittelyn suosio perustuu siihen, että siinä ei muodostu lainkaan (tunnettuja) sivutuotteita ja se on suhteellisen tehokas menetelmä. UV-valon käyttöön liittyy kuitenkin muutamia heikkouksia: käsiteltävän veden on oltava väritöntä ja kirkasta, UV-säteily ei tunkeudu kovin syvälle veteen, menetelmä soveltuu huonosti isoihin laitoksiin ja jälkivaikutukset puuttuvat täysin.^{5,27}

Ultraviolettisäteilyä tuotetaan vesilaitoksilla yleensä elohopeahöyryä sisältävillä lampuilla, jotka voidaan jaotella matalan paineen ja matalan intensiteetin, matalan

paineen ja korkean intensiteetin sekä keskisuuren paineen ja korkean intensiteetin lamppuihin. Tavallisin näistä on matalan paineen ja matalan intensiteetin lamppu, joka tuottaa säteilyn spektrissään terävän maksimiemission 254 nm:n kohdalle.^{5,27}

2.6.4. Desinfioidin ja hapettamisen sivutuotteet

Vedessä oleva orgaaninen aines, erityisesti humusyhdisteet, reagoi useiden vedenpuhdistuksessa käytettyjen hapettimien ja desinfiointiaineiden kanssa muodostaen pieniä pitoisuuksia ei-toivottuja yhdisteitä eli DBP:itä (disinfection by-product, desinfioidin sivutuote). Useiden desinfioidin sivutuotteiden on osoitettu olevan karsinogeenisia laboratorioeläimille ja ne on yhdistetty väestötasolla esimerkiksi tiettyihin ruuansulatuselimistön syöpiin.⁴¹

Kloori ja bromi, joka hapettuu kloorin vaikutuksesta hypobromihapoksi (HBrO), reagoivat orgaanisen aineksen kanssa muodostaen trihalometaaneja (THM), halogenoituja etikkahappojohdoksia (HAA), haloasetonitriilejä, haloketoneja, trihalonitrometaaneja sekä muita klooria ja bromia sisältäviä DBP:itä. Desinfioidin sivutuotteiden muodostumisen on havaittu olevan suoraan verrannollinen aromaattisten yhdisteiden määrään vedessä ja TOC-arvoon.^{41,42} Tämän vuoksi on oleellista saada käsiteltävän veden TOC-arvo alhaiseksi ennen desinfiointia. Yhdysvalloissa suurin sallittu pitoisuus THM:lle juomavedessä on 80 µg/l ja HAA:lle 60 µg/l.⁴³ Euroopassa HAA:n pitoisuutta juomavedessä ei kontrolloida, mutta THM:n pitoisuus on rajoitettu EU-direktiivillä 100 µg/l:aan.⁴⁴

Klooriamiineja on pidetty kustannustehokkaana menetelmänä vähentää halogenoitujen orgaanisten yhdisteiden muodostumista. Tyypillisesti THM- ja HAA-pitoisuudet käytettäessä klooriamiineja ovat alle 20 % verrattuna vapaan kloorin käyttöön.⁴⁵

Klooridioksidi ei muodosta NOM:n kanssa halogenoituja orgaanisia yhdisteitä, sillä se ei riko humusyhdisteiden C-C-sidoksia. Sen sijaan klooridioksidi muodostaa kahta epäorgaanista sivutuotetta: kloriittia (ClO₂⁻) ja kloraattia (ClO₃⁻). Kloriitilla uskotaan olevan vakavia negatiivisia terveysvaikutuksia ja sen määrä on Yhdysvalloissa rajoitettu 1 mg/l:aan.^{27,43}

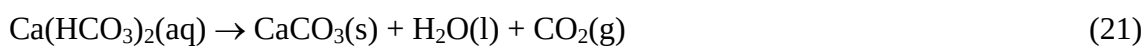
Otsonoinnin ei-toivottuja sivutuotteita ovat erilaiset aldehydit, aldo- ja ketohapot ja karboksyylihapot. Niitä ei pidetä terveydelle haitallisina, mutta ne lisäävät biohajoavan

hiilen määrää vedessä ja sitä kautta edistävät haitallisten biofilmien kasvua veden jakeluverkoston seinämiin ja mikrobiologisen toiminnan lisääntymistä käsitellyssä vedessä. Mikäli vesi sisältää bromia, otsonoinnin yhteydessä muodostuu bromaatii-onia (BrO_3^-), jota pidetään todennäköisenä karsinogeenina. Bromaatin määrä Euroopassa ja Yhdysvalloissa on rajoitettu 10 $\mu\text{g/l}$:aan.^{27,41,43,44}

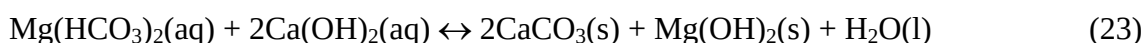
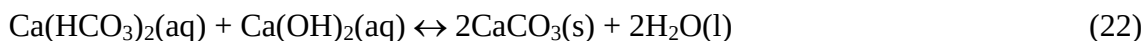
2.7. Kemiallinen saostus

Kemiallisen saostuksen periaatteena on saada kemikaalilisäyksen kautta liukoisessa muodossa oleva epäpuhtaus muodostamaan niukkaliukoisia saostumia, jotka voidaan poistaa selkeytyksessä tai suodattamalla. Vedenkäsittelyssä saostuksen avulla poistetaan tavallisesti veden kovuustekijöitä ja jätevesipuolella myös fosforia ja typpeä.⁵

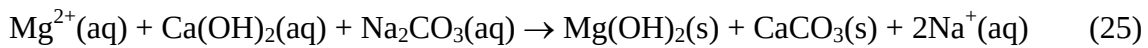
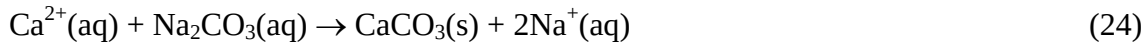
Veden kovuuden aiheuttavat pääasiassa kalsium- ja magnesiumionit, mutta joissain tapauksissa myös muut kaksiarvoiset kationit vaikuttavat merkittävästi. Veden kovuus voidaan jaotella ns. pysyvään ja ohimenevään kovuuteen. Ohimenevä kovuus eli bikarbonaattikovuus tarkoittaa veteen liuenneita vetykarbonaattisuoloja. Ohimenevä kovuus poistuu vedestä kuumennettaessa (yhtälö 21), mutta kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina eli ns. kattilakivenä. Pysyvällä kovuudella tarkoitetaan liuenneita kovuusionien ja sulfaattien, nitraattien tai kloridien suoloja. Siihen ei voida vaikuttaa veden keittämisellä.³²



Perusprosessit veden kemiallisessa pehmennyksessä, eli kovuustekijöiden poistamisessa, ovat kalkkimenetelmä ja kalkkisoodamenetelmä.⁵ Kalkkimenetelmässä veteen lisätään poltettua kalkkia eli kalsiumoksidia (CaO), joka reagoi vedessä muodostaen kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) eli sammutettua kalkkia. Tällöin kalsium saostuu karbonaattina (yhtälö 22). Kalkkimenetelmän avulla saadaan poistettua bikarbonaattikovuutta, mutta ei pysyvää kovuutta.¹²

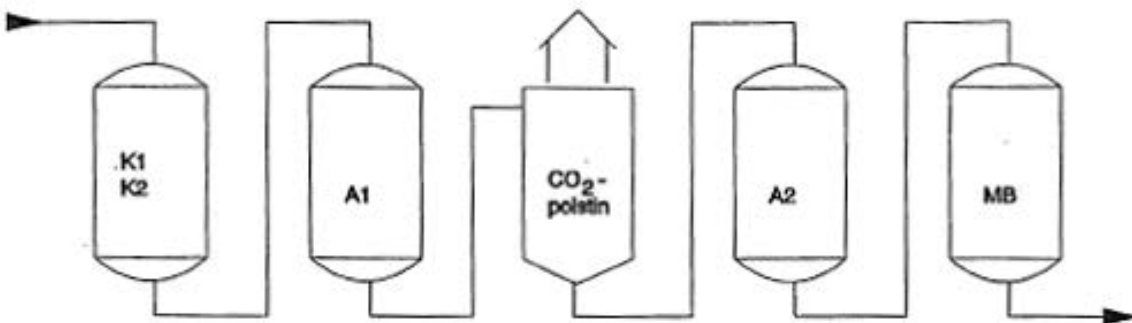


Kalkkisoodamenetelmässä veteen lisätään sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia ja soodaa eli natriumkarbonaattia, jolloin kalsium saostuu karbonaattina ja magnesium hydroksidina (yhtälöt 24 ja 25). Kalkkisoodamenetelmällä pystytään vaikuttamaan myös pysyvään kovuuteen.⁵



2.8. Ioninvaihto

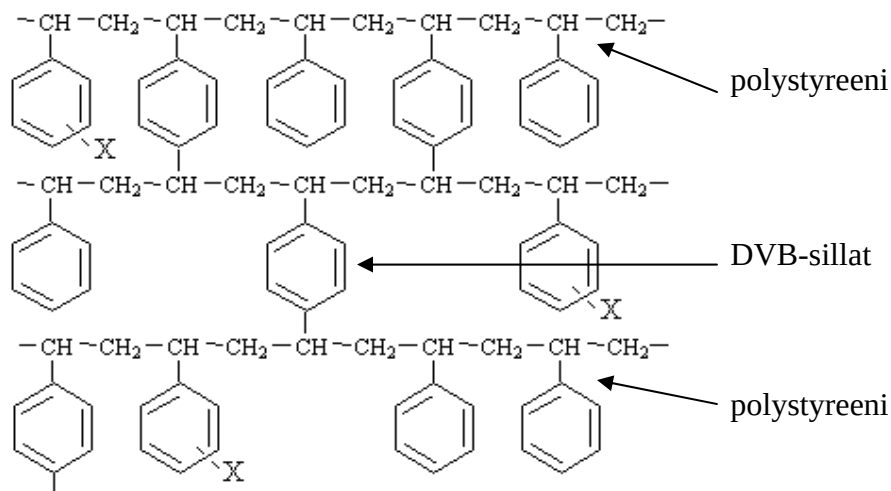
Ioninvaihdon periaatteena on korvata reversiibelisti vedessä olevia ioneja ioninvaihtomassan pinnalla olevilla ioneilla. Ioninvaihtomassan pinnalla olevat ionit ovat kiinnittyneinä elektrostaattisten vuorovaikutusten avulla sähköisesti varautuneisiin funktionaalisiin ryhmiin. Mikäli vaihdettavat ionit ovat kationeja, puhutaan kationinvaihtimesta ja vastaavasti anioneja vaihtavaa massaa nimitetään anioninvaihtimeksi. Sekavaihtimella taas tarkoitetaan ioninvaihdinta, jossa ioninvaihtomassapeti on sekoitus anionin- ja kationinvaihtimia. Jos kationin-, anionin- ja sekavaihtimia järjestetään sopivasti sarjaan, saadaan vettä josta on poistettu lähes kaikki ionit eli niin kutsuttua täyssuolapoistettua vettä. Ioninvaihtoreaktiot ovat kuitenkin tasapainoreaktioita, joten ioninvaihdolla ei koskaan saada aikaan täysin puhdasta vettä. Tavallinen järjestys sarjassa on kationinvaihdin, anioninvaihdin ja sekavaihdin.^{5,27,32,46}



Kuva 11. Ioninvaihtosarjan tyypillinen järjestys: heikko ja vahva kationinvaihdin (K1, K2), heikko anioninvaihdin (A1), hiilidioksidin poistin (Suomessa usein tarpeeton, koska vedet ovat suhteellisen pehmeitä), vahva anioninvaihdin (A2) ja sekavaihdin (MB).⁴⁷

2.8.1. Ioninvaihtomassat

Ioninvaihtomassat voidaan jaotella orgaanisiin ja epäorgaanisiin, joista molemmat sisältävät luonnollisia ja synteettisiä ioninvaihtomateriaaleja. Luonnollisista ioninvaihtimista esimerkeiksi käyvät savet, muut silikaattimateriaalit ja turve. Vedenkäsittelyssä käytetään kuitenkin lähes poikkeuksetta synteettisiä ioninvaihtimia. Synteettiset ioninvaihtohartsit ovat usein orgaanisia ristosilloitettuja polymeerejä, kuten polystyreenidivinylibentseeniä (kuva 12), tai epäorgaanisia zeoliittejä, kuten faujasiittia (Si-Al-Na-Ca-Mg-hydraatti). Orgaanisten hartsien etuina ovat niiden suhteellisen suuri ioninvaihtokapasiteetti ja helppo regeneroitavuus.^{27,48}



Kuva 12. Polystyreenidivinylibentseenin rakenne: polystyreeniketjuja ristosilloittavat divinylibentseenisillat (DVB). X merkitsee hartsin pinnassa olevaa sähköisesti varattua ryhmää, esimerkiksi $-\text{SO}_3^-$ tai $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.⁴⁸

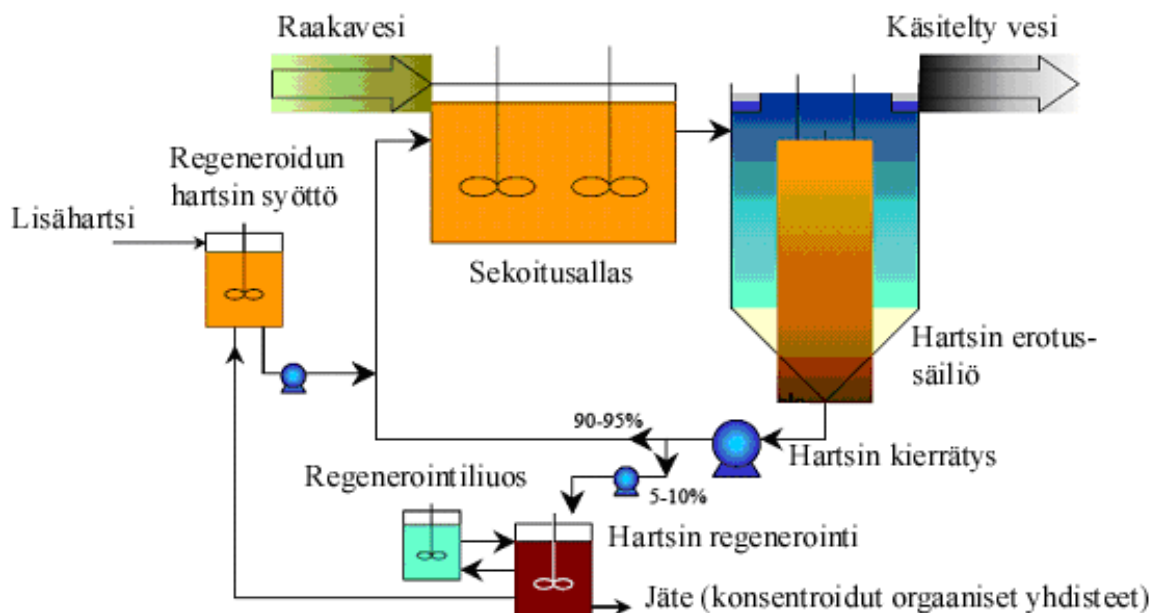
Ioninvaihtomassat voidaan jaotella myös pinnan funktionaalisten ryhmien (kuvassa 12 merkitty X:llä) mukaan vahvoihin ja heikkoihin kationinvaihtajiin sekä vahvoihin ja heikkoihin anioninvaihtajiin. Termit vahva ja heikko tarkoittavat tässä yhteydessä pintaryhmän dissosiaatioastetta, jota kuvaa pK-arvo. Tämä jaottelu on esitetty tiivistetysti taulukossa 4. Taulukossa vahvat anioninvaihtimet on jaettu kahteen tyyppiin, joista tyypillä kaksi on kvaternäärisessä tyypessään kiinnittyneenä hydroksyylin sisältävä

CH₃CH₂OH-ryhmä. Hydroksyyli-ryhmän tarkoitus on vähentää hartsin affiniteettia hydroksidi-ioneja kohtaan.²⁷

Taulukko 4. Ioninvaihtohartsien luokittelu hartsin pintaryhmien mukaan.²⁷

Pintaryhmä ja hartsityyppi	Yleinen reaktio	Regenerointi-ionit, Y	pK	Poistettavat ionit
Vahva happo, kationinvaihdin	$n[\text{RSO}_3^-]\text{Y}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow n[\text{RSO}_3^-]\text{M}^{n+} + n\text{Y}^+$	H^+ tai Na^+	< 0	H^+ -muodossa kaikki kationit, Na^+ -muodossa kaksiarvoiset kationit
Heikko happo, kationinvaihdin	$n[\text{RCOO}^-]\text{Y}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow [n\text{RCOO}^-]\text{M}^{n+} + n\text{Y}^+$	H^+	4 - 5	ensiksi poistuvat kaksiarvoiset kationit, sitten yksiarvoiset kunnes alkaliteetti on kulutettu
Vahva emäs, anioninvaihdin (tyyppi 1)	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Y}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [n\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{A}^{n-} + n\text{Y}^-$	OH^- tai Cl^-	> 13	OH^- -muodossa kaikki anionit, Cl^- -muodossa sulfaatit, nitraatit, perklooraatit jne.
Vahva emäs, anioninvaihdin (tyyppi 2)	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{Y}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [n\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{A}^{n-} + n\text{Y}^-$	OH^- tai Cl^-	> 13	OH^- -muodossa kaikki anionit, Cl^- -muodossa sulfaatit, nitraatit, perklooraatit jne.
Heikko emäs, anioninvaihdin	$[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HY} + \text{HA} \leftrightarrow [\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HA} + \text{HY}$	OH^-	5,7 - 7,3	ensiksi poistuvat kaksiarvoiset anionit, sitten yksiarvoiset kunnes vahva happo on kulutettu

Ioninvaihdosta on kehitetty myös jatkuvatoiminen sovellus: magneettinen ioninvaihtoprosessi (MIEX). Prosessin periaate on esitetty kuvassa 13. MIEX-prosessissa ioninvaihtohartsi on impregnoituna magneettiselle rautaoksidille ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mikä mahdollistaa tehokkaan ja nopean hartsin erottamisen vedestä magneetikentän avulla. Magneettista ioninvaihtoa on mahdollista käyttää esikäsittelyvaiheena ennen koagulaatiota, hapetusta tai desinfiointia: tällöin em. vaiheiden kemikaalikulutus vähenee.^{49,50,51}



Kuva 13. Jatkuvatoinen MIEX-prosessi. Ioninvaihto tapahtuu sekoitusaltaassa. Vesi ja ioninvaihtohartsit erotetaan ylivirtaustyyppisessä selkeytysaltaassa, minkä jälkeen osa hartsista (5 - 10 %) siirtyy regeneroitavaksi ja loput (90 - 95 %) suoraan uudelleenkäytettäväksi.⁴⁹

Ioninvaihtomassoja kuvaavia suureita ovat ioninvaihtokapasiteetti, selektiivisyys ja erilaiset fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, kuten partikkelikoko, stabiilisuus, tiheys ja taipumus absorboida vettä.²⁷

Vaihtokapasiteetti kertoo sitoutuvan ionisen aineen määrän suhteessa ioninvaihtomassan määrään. Vaihtokapasiteetti ilmoitetaan yleisesti yksikössä meq/g tai meq/ml (meq = milliekvivalentti). Ekvivalenttiyksikkö kertoo kuinka monta vaihdettavissa olevaa ionia yksi mooli hartsimonomeeria sisältää jaettuna joko hartsin kuivapainolla tai märkätilavuudella. Näin saadaan laskettua teoreettinen kokonaisvaihtokapasiteetti, joka on kuitenkin todellista, efektiivistä vaihtokapasiteettia suurempi hartsin ristikiloituksen ja massan epähomogeenisuuden vuoksi.²⁷

Selektiivisyys kertoo ioninvaihtomassan affiniteetin eli taipumuksen sitoa tiettyjä ioneja. Taulukossa 5 on esitetty ioneja alenevan affiniteetin mukaisessa järjestyksessä. Yleisesti ottaen selektiivisyys ionia kohtaan kasvaa kun ionisäde kasvaa, ionin varaus

kasvaa tai kun ionin hydrataatiosäde (eli ionia ympäröivien vesimolekyylien määrä) tai molekyylisäde pienenee. Hydrataatiosäde on pienille ioneille suuri. Suuri molekyylisäde heikentää diffuusiota. Selektiivisyyteen vaikuttavat myös itse ioninvaihtomassan ominaisuudet, kuten huokoskoko ja funktionaalisten ryhmien tyyppi.^{27,52}

Taulukko 5. Osa ionien korvautumissarjaa ioninvaihtimella. Korkeampana sarjassa olevat ionit syrjäyttävät alempana olevat ioninvaihtomassassa.³²

Kationit	Anionit
Cs ⁺	PO ₄ ³⁻
Rb ⁺	MoO ₄ ²⁻
K ⁺	I ⁻
NH ₄ ⁺	Br ⁻
Na ⁺	Cl ⁻
Li ⁺	F ⁻
H ⁺	OH ⁻

2.8.2. Regenerointi

Ioninvaihtomassat vaativat määrääjoin elvytyksen eli regeneroinnin, jossa massaa huuhdellaan alkuperäiset ioninvaihtomassan pinnan ionit palauttavalla liuoksella. Regeneroinnin reaktiot ovat käänteisiä taulukossa 4 esitetyille yleisille ioninvaihtoa kuvaavilla reaktioille: kun esimerkiksi heikkoa kationinvaihtinta huuhdellaan konsentroidulla happoliuoksella, reaktio kulkee vasemmalle. Regeneroinnin tehokkuuteen vaikuttaa suuresti regenerointiliuoksen konsentraatio, virtausnopeus, käsittelyn kesto ja regeneroinnin lopussa tapahtuva huuhtelu. Lisäksi regenerointiliuos voidaan syöttää myötä- tai vastavirtaan suhteessa käsiteltävän veden virtaussuuntaan. Sekavaihtimissa kationin ja anioninvaihtomassat tulee erottaa toisistaan ennen regenerointivaihetta: massojen tulee siis erota sopivasti tiheydeltään ja partikkelikooltaan, jotta erottaminen on helppoa. Sekavaihtimen regenerointi suoritetaan harvemmin kuin anionin- tai kationinvaihtimen.^{27,30}

Käytettävä regenerointiliuos riippuu ioninvaihtomassan tyypistä. Vahvojen kationinvaihtimien tapauksessa käytetään väkevää suolahappoliuosta (H⁺-muodossa oleva hartsi), jota tarvitaan suuri ylimäärä stoikiometriseen suhteeseen verrattuna. Na⁺-

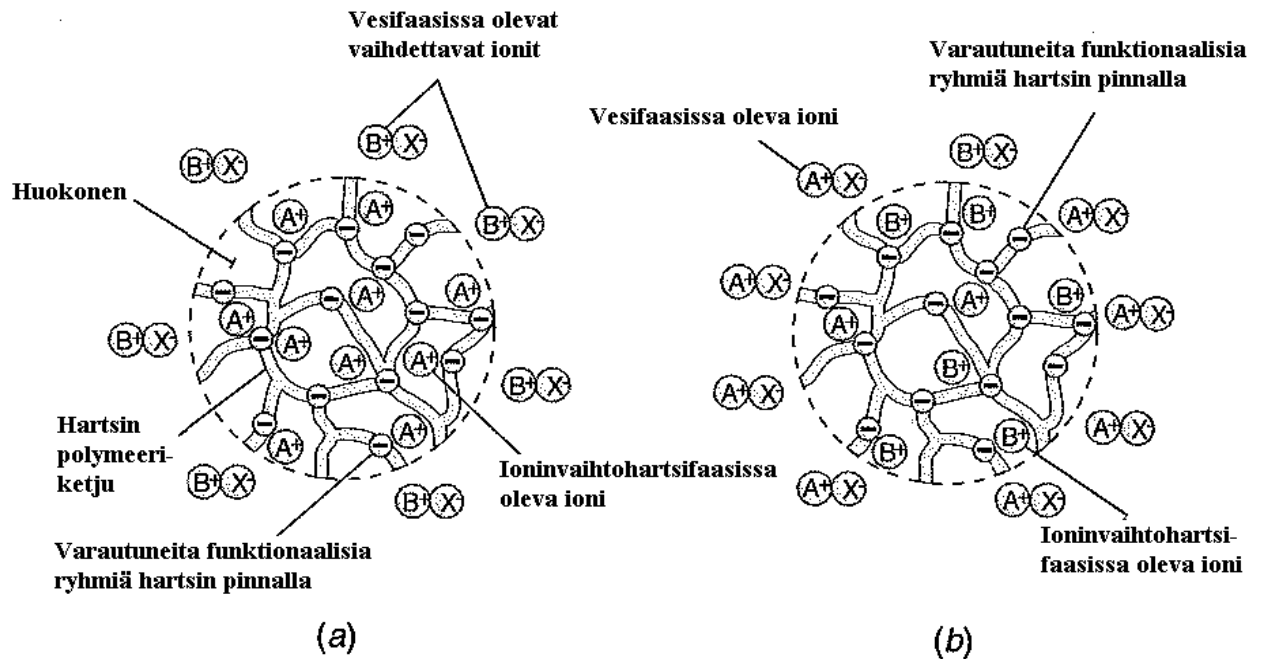
muodossa oleva hartsi regeneroidaan NaCl-liuoksella. Heikkojen kationinvaihtimien regenerointiin käytetään myös suola- tai rikkihappoa, mutta matalamassa konsentraatiossa ja pienempiä määriä. Vahva anioninvaihtohartsi regeneroidaan NaOH- tai NaCl-liuoksella. Tyypin kaksi (taulukko 4) anioninvaihdin on regenerointitehokkuudeltaan parempi kuin tyypin yksi. Heikko anioninvaihdin voidaan regeneroida käyttäen NaOH-, NH_4OH - tai Na_2CO_3 -liuoksia. Heikkojen anioninvaihtimien regenerointitehokkuus on parempi kuin vahvojen anioninvaihtimien.²⁷

Regenerointi on yksi ioninvaihdon heikkouksista, sillä regenerointiin käytetään suuria määriä kemikaaleja, putkien ja säiliöiden tulee kestää voimakasta korroosiota, jätevedet sisältävät suuria suolapitoisuuksia ja regeneroinnin vuoksi perinteinen ioninvaihto ei ole jatkuvatoiminen prosessi.^{30,31,46}

2.8.3. Ioninvaihdon toimintamekanismi

Orgaanisten ioninvaihtohartsien toimintamekanismi perustuu liuoksen ja ioninvaihtohartsin välille muodostuvaan potentiaalieroon, jota kutsutaan Donnan-potentiaaliksi. Donnan-potentiaali aiheutuu hartsin pinnan varauksiin assosioituneiden ionien (kuvassa 14 A^+ -ionit) diffuusiosta liuokseen ja liuoksessa olevien ionien (kuvassa 14 B^+ ja X^- -ionit) diffuusiosta ioninvaihtohartsin pinnalle. Diffuusiota ajava voima on konsentraatioero: esimerkiksi kuvan 14 tapauksessa ioninvaihtohartsifaasi sisältää suuremman kationikonsentraation (A^+ ja B^+) kuin liuosfaasi. Konsentraatiogradientti on erityisen suuri kun ioninvaihtohartsi on hyvin laimeassa liuoksessa. Koska ionit ovat sähköisesti varautuneita ja elektroneutraalisuusehdon tulee toteutua, diffuusiota tapahtuu vain vähän ja jo muutamat ensimmäiset siirtyvät ionit saavat aikaan Donnan-potentiaalín muodostumisen. Elektronien diffuusion seurauksena ioninvaihtohartsin pinnalle muodostuu nettovaraus, joka on kationinvaihtimen tapauksessa negatiivinen ja anioninvaihtimen tapauksessa positiivinen. Nettovarauksen vuoksi liuoksessa olevat ionit voivat korvautua pinnan ionien kanssa stoikiometrisessä suhteessa.²⁷

Varsinaisen ioninvaihdon lisäksi ioninvaihtohartsit poistavat myös ei-ionisia spesieksiä fysikaalisen adsorption avulla. Näin selitetään esimerkiksi neutraalien orgaanisten yhdisteiden poistuminen ioninvaihdon yhteydessä.⁵²



Kuva 14. Orgaanisen kationinvaihtohartsin toimintamekanismi. Vaiheessa (a) hartsi on juuri upotettu vesifaasiin, joka sisältää B^+ - ja X^- -ioneja. Vaiheessa (b) hartsi on tasapainotilassa B^+ - ja X^- -ioneja sisältävän ympäristön kanssa.²⁷

3. Kattilalaitosten vedenkäsittelyn erityispiirteitä

3.1. Höyrykattilan toimintaperiaate

Höyrykattilassa tuotetaan kattilaan syötetystä vedestä höyryä, jota voidaan käyttää esimerkiksi sähkön- tai lämmöntuotantoon. Höyryn tuotanto voidaan karkeasti jakaa kolmeen vaiheeseen: veden lämmitys höyrystymislämpötilaan, veden höyrystyminen kattilassa vallitsevaa painetta vastaavassa höyrystymislämpötilassa ja valmistetun höyryn lämmittäminen höyrystymislämpötilaa korkeampaan lämpötilaan eli tulistaminen. Tyypillisesti nykyaikaisten voimalaitosten höyrykattiloiden höyrynpaineet ovat 150 - 220 bar ja lämpötilat 450 – 550 °C. Kun höyry on luovuttanut tarpeeksi lämpöenergiaa, se tiivistyy takaisin vedeksi eli lauhtuu.^{53,54}

Lauhteet pyritään kierrättämään takaisin kattilalaitoksen vesi-höyrykiertoon. Teollisuudessa lauhteiden palautusaste jää kuitenkin usein alhaiseksi (jopa 30 - 80 % höyrystä tai lauhteesta menetetään), mikä johtuu höyryn käytöstä prosesseissa ja

mahdollisista vuotoista. Häviöitä voivat aiheuttaa myös epäsäännölliset höyryntarpeet eri osissa teollisuuslaitosta.¹⁹

Toinen merkittävä häviöiden syy on ulospuhallus eli väkevöidyn kattilaveden poisto. Kun höyrykattilasta poistuu höyryä, suurin osa liuenneista aineista jää kattilaan: kattilavesi väkevöityy. Väkevöitynyt kattilavesi aiheuttaa saostumien muodostumista, korroosiovaaraa ja vaarantaa höyryn puhtauden.¹⁹

Edellä kuvattujen vesi-höyrykierron häviöiden vuoksi tarvitaan lisävettä, jonka tarve on höyryn, lauhdeiden ja kattilaveden häviöiden summa.¹⁹

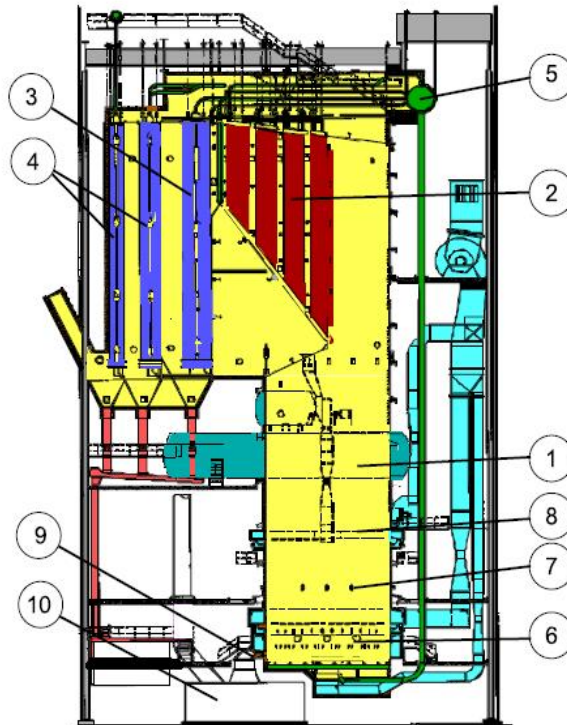
Taulukko 6. Kattilaitoksen vesi-höyrykierron käsitteitä.⁵³

Käsite	Määritelmä
Kattilavesi	Kattilan sisällä esim. lieriössä oleva vesi.
Höyry	Kattilan kattilavedestä kehittämä höyry.
Lauhde	Kulutusasteissa lauhtunut (eli tiivistynyt) höyry.
Syöttövesi	Täysin käsitelty vesi, joka syötetään kattilaan (= lisävesi + lauhde).
Lisävesi	Vesi, joka tuodaan järjestelmään esim. lauhde- ja ulospuhallushäviöiden korvaamiseksi.
Esikäsitelty vesi	Karkeista ja kolloidisista epäpuhtauksista puhdistettu vesi.
Raakavesi	Käsittelemätön luonnonvesi.

3.1.1. Soodakattilan toimintaperiaate

Soodakattilat ovat sulfaattimenetelmällä toimivien sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevia yksiköitä, jotka toimivat tavallisina höyrykattiloina ja sellunkeitossa käytettävien kemikaalien palauttimina ja talteenottimina. Soodakattilan höyryntuotannossa käytettävä polttoaine, mustalipeä, on sellun pesussa erotettava seos puuaineksen ligniiniä ja sellun keitossa käytettäviä natrium- ja rikkipohjaisia kemikaaleja. Mustalipeän sisältämä rikki pelkistetään soodakattilassa natriumsulfidiksi (Na_2S), tosin osa rikistä jää kuitenkin reagoimatta ja esiintyy natriumsulfaattina (Na_2SO_4). Muussa muodossa oleva natrium reagoi poltossa hiilidioksidin kanssa muodostaen natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Nämä muodostuneet kemikaalit siirtyvät sulakourujen (kuva 15) kautta liuotettavaksi laihavalkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää. Viherlipeä johdetaan kaustistamoon prosessoitavaksi edelleen ja sieltä jälleen sellutehtaan prosessiin.⁵⁵

Soodakattilat ovat tyypiltään ns. luonnonkiertokattiloita eli veden ja höyryn kierto perustuu lähtevän ja tulevan vesi-höyryseoksen tiheyseroon.¹⁹ Soodakattiloiden tuorehöyryn lämpötila on noin 480 °C ja paine noin 85 bar. Tämän korkeampia paineita ja lämpötiloja ei yleensä käytetä korroosiovaaran vuoksi.⁵⁵



Kuva 15. Soodakattilan rakenne ja pääosat: 1.) polttotila, 2.) tulistin, 3.) höyryn tuotto, 4.) ekonomaiseri eli syöttöveden esilämmitin, 5.) lieriö, 6.) - 8.) ilman ja mustalipeän syöttö, 9.) sulakourut, 10.) liutussäiliö.⁵⁶

3.2. Kattilalaitosten vedenkäsittely

Kattilalaitosten vedenkäsittelyn tarve ja vedelle asetettavat laatuvaatimukset määräytyvät käytettävän paineen, lämpötilan, kattilatyypin, raakaveden laadun, ulospuhallus- ja lauhdeiden palautusasteen perusteella. Oikeanlaisella vedenkäsittelyllä vältetään kattilalaitosten kolme suurinta ongelmaa: saostumien syntyminen, korroosio ja ei-toivottujen yhdisteiden kulkeutuminen höyryn mukana.⁵⁴

Yleisimpiä vesi-höyrykiertoon saostuvia yhdisteitä ovat kalsiumfosfaatti, kalsiumkarbonaatti (matalan paineen kattiloissa), magnesiumhydroksidi, magnesiumsilikaatti, rautaoksidit, alumiinioksidi ja edellä mainittujen saostumien pintaan adsorboitunut piidioksidi. Saostumat aiheuttavat kattiloissa lämmönsiirto-ominaisuuksien huonontumista, putkien tukkeutumia ja lopulta jopa putkien vaurioitumista ja hajoamista. Putkissa kulkeva vesi viilentää putkien pintoja tavallisesti, mutta saostumat voivat eristää putken pinnan ja aiheuttaa ylikuumenemista. Saostumat syntyvät helpoimmin kohtiin, joissa virtausnopeus on pieni.¹⁹

Korroosiota tapahtuu vesi-höyrykierrossa käytännössä aina kun happea on läsnä. Hapen aiheuttamaa korroosiota voimistavat korkea lämpötila ja matala pH. Tärkein keino ehkäistä korroosiota onkin poistaa happi vesi-höyrykierrosta. Korroosiota voi kuitenkin tapahtua myös tällöin, jos metallipinnat ylikuumenevat (reaktioyhtälö 26).¹⁹



Kattilaitosten vesi-höyrykierron ongelmia voidaan torjua yleisesti kolmella tavalla: ulkoisella vedenkäsittelyllä, sisäisellä vedenkäsittelyllä (ns. kattilavesikemikaaleilla) ja ulospuhalluksella.¹⁹ Ulospuhalluksen haittana on kuitenkin lämmön ja kattilavesikemikaalien menetys ja korvaavan lisäveden tarve.³

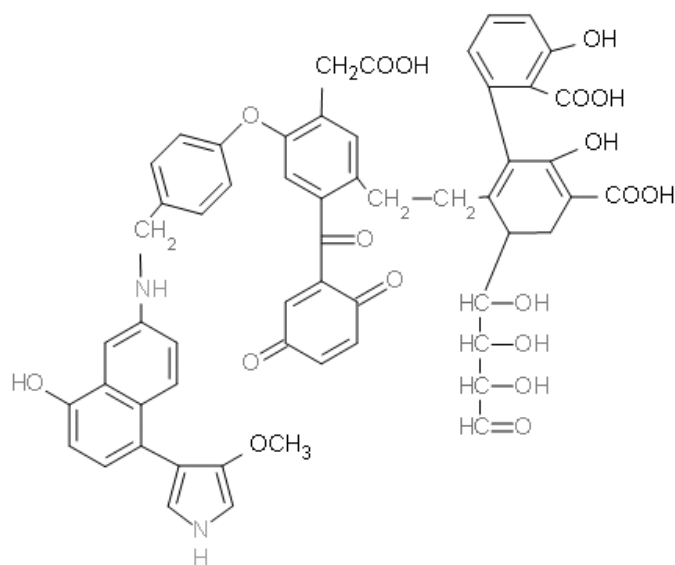
3.3. Orgaanisen aineksen lähteet

3.3.1. Luonnon orgaaninen aines

Kaikki luonnonvedet sisältävät orgaanista materiaalia liuenneena (dissolved organic matter, DOM) ja partikkelimuodossa (particulate organic matter, POM). Riippuen vesilähteestä, orgaanisen aineen määrä vaihtelee: pintavedet sisältävät orgaanista ainesta tyypillisesti hieman enemmän kuin pohjavedet.¹ Orgaaninen aines voi olla peräisin luonnollisista tai antropogeenisistä lähteistä. Vesistöissä olevan luonnollisen orgaanisen aineksen, eli NOM:n (natural organic matter), merkittävimmät lähteet ovat eri hajoamisasteilla olevat kuolleet kasvit, eläimet ja mikrobit.⁵⁷

Luonnonvesien liuenneessa muodossa oleva NOM koostuu humusaineista (50 %), matalan moolimassan hapoista (25 %), neutraaleista yhdisteistä (15 %) ja muista

orgaanisista spesieksistä. Mainituista ryhmistä suurin, humusaineet, on peräisin kasvien ja mikrobien hajoamistuotteista. Humusaineet ovat hyvin heterogeeninen joukko yhdisteitä: niiden rakenne, varaustiheys, hydrofobisuus ja molekyylimassa vaihtelevat runsaasti. Humusaineiden molekyylimassat vaihtelevat tyypillisesti 1000 - 10000 g/mol. Lisäksi niillä on taipumusta muodostaa aggregaatteja konsentraation kasvaessa. Näiden syiden vuoksi humusaineiden karakterisointi on vaikeaa ja ne voidaan jakaa vain melko laajoihin ryhmiin keskimääräisten ominaisuuksien perusteella. Humusaineille ei voida myöskään määrittää yhtä yksiselitteistä rakennetta, vaan voidaan esittää ainoastaan hypoteettinen rakenne, jossa esiintyvät tärkeimmät erilaisilla analyysiteknikoilla löydetty funktionaaliset ryhmät. Tällainen rakenne on esitetty kuvassa 16.^{57,58}



Kuva 16. Humusainemolekyylin yleinen esimerkinomainen rakenne. Tärkeimmät funktionaaliset ryhmät (karboksyyli, fenoli, hydroksyyli, karbonyyli, kinoni ja metoksi) on esitetty rakenteessa.⁵⁷

Humusaineet voidaan jaotella liukoisuuden perusteella kolmeen luokkaan: fulvohappoihin (liukoinen kaikilla pH-arvoilla), humushappoihin (liukoinen vain korkeilla pH-lukemilla) ja humiineihin (liukenematon kaikilla pH-arvoilla). Humusaineiden ja muiden NOM-yhdisteiden kvalitatiivinen karakterisointi on vaikeaa johtuen niiden heterogeenisyydestä sekä siitä, että monet analyysiteknikat vaikuttavat

humusaineiden rakenteeseen. Kvantitatiivista tietoa saadaan kuitenkin suhteellisen helposti esimerkiksi orgaanisen hiilen kokonaismäärän, eli TOC:n (total organic carbon), määrittämisellä. Suurin osa luonnonvesien TOC:sta on liuenneena olevaa hiiltä (DOC, dissolved organic carbon, partikkelikoko alle 0,45 µm) ja alle 10 % partikkelimuotoista (POC, particulate organic carbon, partikkelikoko yli 0,45 µm). Rakenteesta ja funktionaalisista ryhmistä saadaan tietoa esimerkiksi UV-, VIS-, ja IR-spektroskopian kautta.⁵⁹ Niin kutsuttu spesifinen UV-absorbanssi (SUVA), eli absorbanssi aallonpituudella 254 nm jaettuna DOC-lukemalla ja kerrottuna sadalla, kertoo karkeasti NOM-yhdisteiden kokonaispitoisuudesta. Käyttökelpoinen luokittelu NOM-yhdisteille voidaan tehdä Saksassa 1990-luvulla kehitetyn LC-OCD-tekniikan (nestekromatografia – orgaanisen hiilen määrittäminen) avulla: yhdisteet erotellaan ensin nestekromatografisesti ja määritetään eri jakeista orgaaninen hiili, UV-absorbanssi ja orgaaninen tyyppi. LC-OCD-tekniikan avulla NOM on pystytty jaottelemaan seuraaviin ryhmiin:^{1,57,60-62}

- hydrofobiset yhdisteet
- polysakkaridit ja proteiinit (biopolymeerit)
- humusaineet
- humusaineiden hydrolysoituneet hajoamistuotteet
- matalan moolimassan neutraalit ja amfifiiliset yhdisteet
- matalan moolimassan orgaaniset hapot

NOM on useissa tapauksissa merkittävin orgaanisten epäpuhtauksien lähde kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa. Kaikkein ongelmallisimpia ovat matalan varaustiheyden yhdisteet, kuten polysakkaridit, koska niiden poistaminen esimerkiksi ioninvaihdolla ei onnistu tehokkaasti.^{1,3} Polysakkaridien osuus lisäveden TOC:sta voi olla jopa 50 %.⁶³ Hesse⁶¹ *et al.* toteavat, että mitä saastuneemmasta vedestä on kysymys, sitä enemmän vesi sisältää matalan moolimassan yhdisteitä.

3.3.2. Kattilavesikemikaalit

Höyrykattilalaitosten vesi-höyrykiertoon lisätään funktionaalisia käsittelyaineita, ns. kattilavesikemikaaleja, joiden avulla pH pidetään syöttövedessä, kattilavedessä, höyryssä ja lauhteessa tarvittavan korkealla korroosion vähentämiseksi. Lisäksi niiden tulisi poistaa jäännöshappea vesi-höyrykierrosta, edesauttaa korroosiolta ehkäisevän

magnetiittikerroksen muodostumista ja suojata jo olemassa olevia kerroksia, poistaa jäännöskovuutta (fosfaatit), olla terveydelle vaarattomia ja niiden hajoamistuotteet eivät saisi aiheuttaa lisäongelmia.^{64,65}

Yleisiä pH:n säätöön käytettyjä kattilavesikemikaaleja ovat trinatriumfosfaatti (Na_3PO_4), dinatriumfosfaatti (Na_2HPO_4), natriumhydroksidi (NaOH), ammoniakki (NH_3), hydratsiini (N_2H_4) ja erilaiset orgaaniset amiinit. Hapen poistoon taas käytetään esimerkiksi hydratsiinia, hydrokinonia ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$) tai karbohydratsiinia (kauppanimi ElimiNO_x, $\text{CO(NHNH}_2)_2$). Usein näitä kemikaaleja käytetään yhdistelminä, jotta päästään toivottuun lopputulokseen. Useat käytetyt kattilavesikemikaalit ovat orgaanisia: ne kasvattavat omalta osaltaan vesi-höyrykierron orgaanista kuormaa.^{3,64-66}

Kattilavesikemikaalien, erityisesti orgaanisten amiinien, hyödyistä ja haitoista on erimielisyyttä. Toisaalta ne pitävät pH:n oikealla tasolla ja estävät siten korroosiota, mutta niiden hajoamistuotteiden vaikutus korroosioon on huonosti tunnettu. Yhtäkään esiintynyttä turbiinin korroosiotapausta ei ole voitu täysin aukotta yhdistää orgaanisiin kattilakemikaaleihin.⁶⁷

3.3.3. Muut orgaanisen aineksen lähteet

Orgaanista ainesta pääsee kattilalaitosten vesi-höyrykiertoon myös muista lähteistä kuin raakavedestä tai kattilavesikemikaaleista. Tällaisia lähteitä ovat esimerkiksi orgaanisten ioninvaihtohartsien hajoamistuotteet, lisäveden käsittelyssä käytettävät kemikaalit (esimerkiksi orgaaniset koagulantit), voiteluaineet, öljyt, maalit ja muut mahdolliset satunnaiset lähteet. Näiden muiden lähteiden merkitys on yleisesti pieni verrattuna raakaveden mukanaan tuomaan orgaaniseen kuormaan.^{3,66}

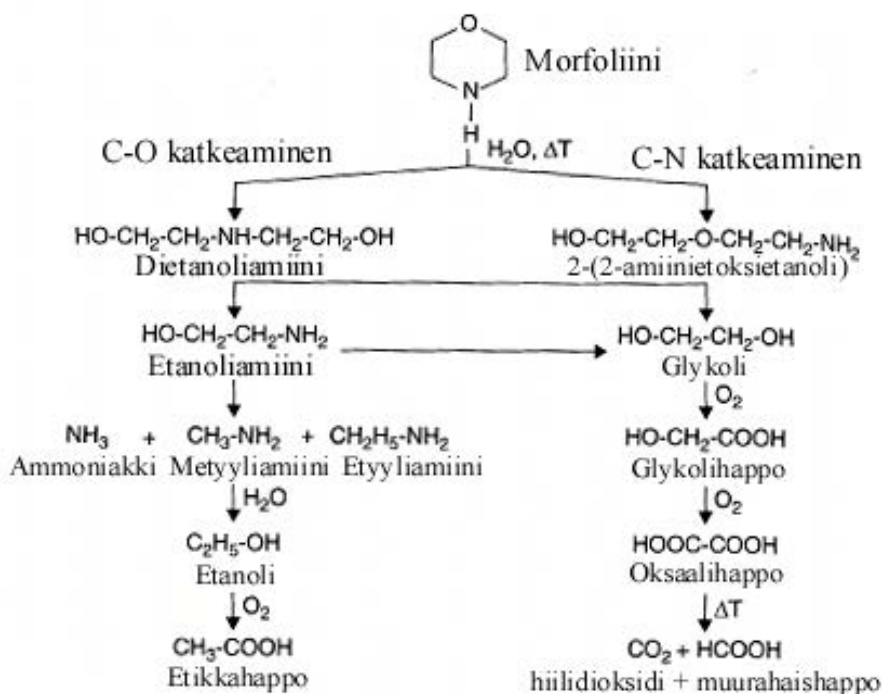
3.4. Orgaanisen aineksen käyttäytyminen kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa

Luonnon orgaanisen aines on termisesti epästabiilia ja se hajoaa kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa tiettyjen mekanismien mukaisesti. Orgaanisen aineen reaktiot voidaan jakaa hapettavaan ja pelkistävään reaktiotiehen, jotka voivat tapahtua myös yhtä aikaa (disproportionaatio). Hapettavan reaktiotien lopputuotteena muodostuu orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Pelkistävän reaktiotien lopputuotteita puolestaan ovat erilaiset

alkaanit, aromaattiset yhdisteet, metaani ja vety. Hapettavat reaktiot ovat hallitsevia kun vesi-höyrykierrossa on happea saatavilla: sen lähteitä voivat olla kattilalaitoksen ylösajo esimerkiksi huoltojen yhteydessä, tarkoituksellinen hapettava käsittely, veden hajoaminen lähellä superkriittisiä olosuhteita ja orgaanisen aineksen aikaansaama putkimateriaalien magnetiittikerroksen pelkistyminen.¹

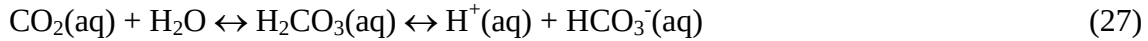
Kuten aiemmin todettiin, vesi-höyrykiertoon pääsevät orgaaniset yhdisteet ovat usein rakenteeltaan polysakkarideja. Polysakkaridien hajoaminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: 1.) polysakkaridien muuttuminen monosakkarideiksi, 2.) glukoosin hajoaminen orgaanisiksi hapoiksi ja 3.) orgaanisten happojen hajoaminen hiilidioksidiksi.¹

Kattilavesikemikaalit ovat termisesti stabiileja, mutta nekin hajoavat korkeassa paineessa ja lämpötilassa lopulta. Tyypillinen esimerkki on morfoliini, jonka hajoamisreaktiot tunnetaan hyvin (kuva 17).¹⁹

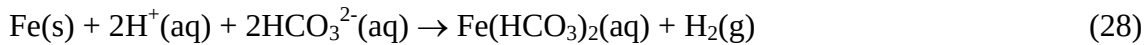


Kuva 17. Morfoliinin hajoaminen vesi-höyrykierrossa.¹⁹

Orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteista yli 90 % on ei-ionisia alle 10 % happospesieksiä.³ Hajoamistuotteista haitallisimpia ovat nimenomaan orgaaniset hapot ja hiilidioksidi, joka muodostaa vedessä hiilihappoa (reaktioyhtälö 27).¹⁹



Reaktioyhtälön 26 mukaisesti muodostuva vetykarbonaatti-ioni korrodoi rautaa muodostaen rauta(II)vetykarbonaattia, joka on helposti liukenevaa (reaktioyhtälö 28). Myös orgaaniset hapot aiheuttavat korroosio-ongelmia.¹⁹



Vesi-höyrykiertoon pääsevät orgaaniset yhdisteet saattavat kuljettaa mukanaan haitallisia ioneja, jotka vapautuvat yhdisteiden hajotessa.¹ Lépine⁶⁸ *et al.* havaitsivat luonnonvedestä eristetyn orgaanisen aineksen vapauttavan esimerkiksi klooria ja bromia autoklaavikäsittelyssä, joka mallintaa kohtuullisen hyvin kattila-laitoksen vesi-höyrykierron olosuhteita.

3.5. Kattilavesisuositukset

Kattila- ja lisävedeltä sekä höyryltä vaadittavia laatuaroja ei voida määrittää yleispätevästi, vaan ne ovat suurelta osin laitospaikoittaisia. Eri organisaatiot ovat kuitenkin julkaisseet suosituksia ja ohjeita, joista esimerkkinä ABMA:n suositukset ovat taulukossa 7. Muita tahoja, jotka ovat julkaisseet ohjeita, ovat esimerkiksi: ASME (American society of mechanical engineers), NALCO (National aluminium company limited), EPRI (Electric power research institute), BSI (British standards Institute), JIS (Japanese industrial standards) ja kattiloiden valmistajat. Kattila- ja syöttöveden laatua käsitellään myös standardissa SFS-EN 12952-12.

Lisäveden TOC-maksimipitoisuudelle suositukset ovat yleensä 200 ppb (VGB:n suositus) tai 100 ppb (EPRI:n suositus). Bödeker⁴ *et al.* mainitsee jopa 50 ppb:n TOC-maksimisuosituksen. Kattiloiden valmistajien ja käyttäjien välillä on aiheesta erimielisyyksiä: valmistajien määrittämiä tiukkoja TOC-raja-arvoja saavutetaan harvoin ja

toisaalta useat käyttäjät ovat pitäneet niitä liioiteltuina. Vedenkäsittelyn tehostaminen on myös kallista. Vuosina 1996 - 2000 Euroopassa tutkittiin 27 höyrykattilalaitoksen lisäveden laatu. Laitoksista vain muutama saavutti 0,1 ppm:n TOC-raja-arvon ja vain 60 % 0,2 ppm:n raja-arvon.^{1,66}

Sadler³ *et al.* toteavat kationijohtavuuden (kationivaihdetun veden sähkönjohtavuus) olevan yksinkertainen on-line-mittaus, joka kertoo hiilidioksidin tai heikkojen orgaanisten happojen läsnäolosta. Kationijohtavuuden avulla ei kuitenkaan voida tunnistaa mitkä anionit johtavuutta aiheuttavat, mikä on sen heikkous. Kationijohtavuuden raja-arvot ovat tyypillisesti alle 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (EPRI) tai 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (turbiinien valmistajat). Myös ionikromatografi (joka on huomattavasti spesifisempi tekniikka) on käytettävissä on-line-tyyppisesti, mutta tekniikka on vielä hyvin kallis.³

Taulukko 7. ABMA:n suositukset syöttöveden, kattilaveden ja höyryn laadulle eri paineluokissa.

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

3.6. Orgaanisen aineksen poisto lisävedestä

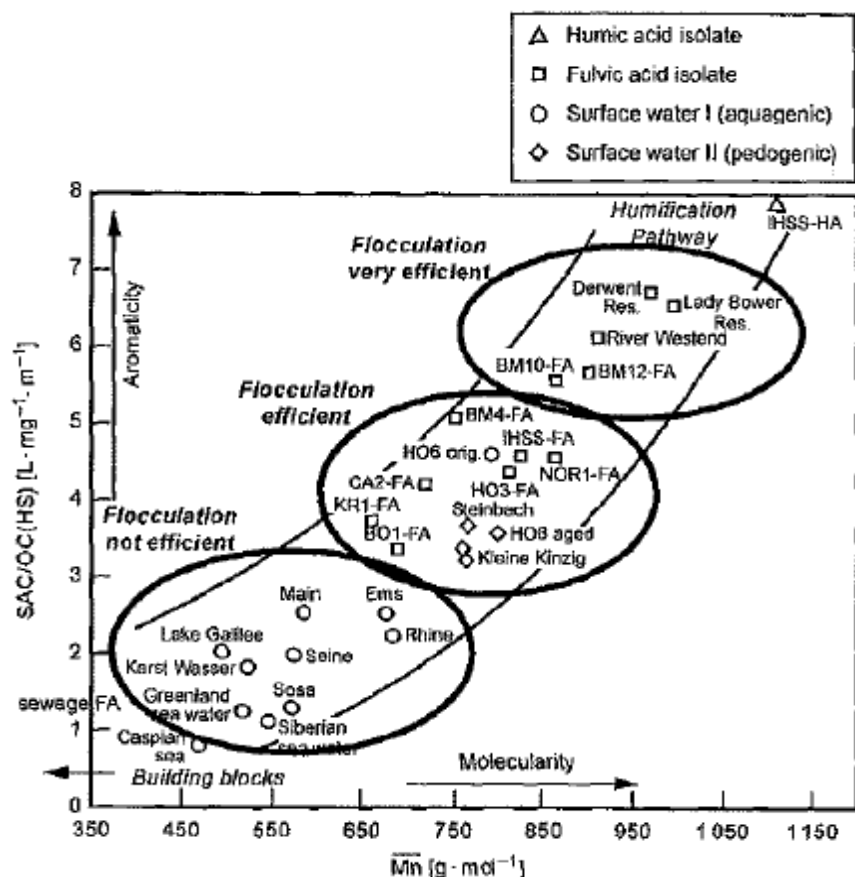
Koska NOM on hyvin heterogeeninen joukko erilaisia yhdisteitä, eri käsittelyvaiheet ja -menetelmät poistavat NOM:n eri jakeita vaihtelevan tehokkaasti. Kun halutaan alentaa lisäveden TOC-arvoa, tärkeimmät vedenkäsittelyvaiheet ja -menetelmät ovat koagulaatio-flokkaus-selkeytys, ioninvaihto, kalvotekniikat, erilaiset hapetusmenetelmät ja aktiivihiiilen käyttö.⁶⁹ Myös lauhteiden käsittelyllä on oma merkityksensä TOC:n kontrolloinnissa³, mutta tässä työssä keskitytään lisäveteen.

Huber¹ toteaa, että suunniteltaessa höyrykattilalaitoksen vedenkäsittelyä, pelkkään TOC-arvoon ja UV-absorbanssiin tukeutuminen ei riitä: NOM:n koostumuksesta pitäisi olla kvalitatiivista tietoa.

3.6.1. Koagulaatio-flokkaus

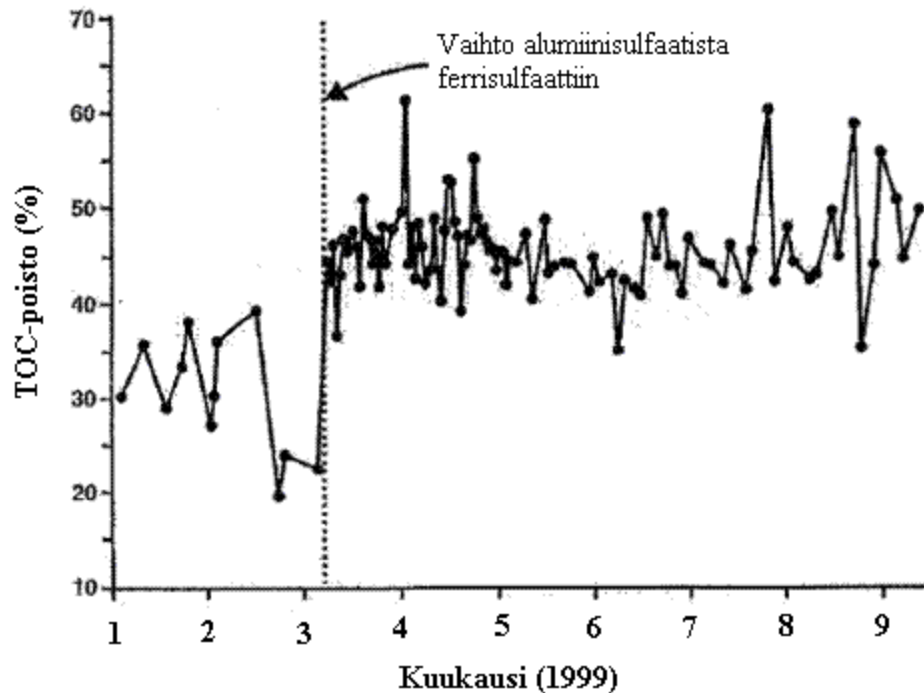
Koagulaatio-flokkaus-selkeytys on suolanpoistoa edeltävistä vedenkäsittelyvaiheista tärkein orgaanisen aineksen poistaja. Mikäli se optimoidaan oikein, myöhemmät vedenkäsittelyn vaiheet joutuvat käsittelemään pienempiä orgaanisen aineen määriä.

NOM:n molekyylimassajakauma on tärkeä tekijä kun arvioidaan kuinka tehokkaasti koagulaatio-flokkausprosessi voi poistaa orgaanista ainesta. Korkean molekyylimassan jakeet poistuvat koagulaatio-flokkauksen aikana tehokkaasti, kun taas matalan molekyylimassan yhdisteet jäävät veteen (kuva 18).^{1,4,70} Huber¹ havaitsi, että koagulaatio-flokkauksessa humusaineista saadaan poistettua noin 50 % ja polysakkarideista noin 80 %. Muita NOM:n poistotehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat: käytetty koagulantti, annostusmäärä, pH, raakaveden alkaliteetti, kemikaalien lisäysjärjestys, sekoitustehokkuus ja -aika sekä lämpötila. On myös hyvä huomioida, että eri NOM-jakeille optimiolosuhteet vaihtelevat.



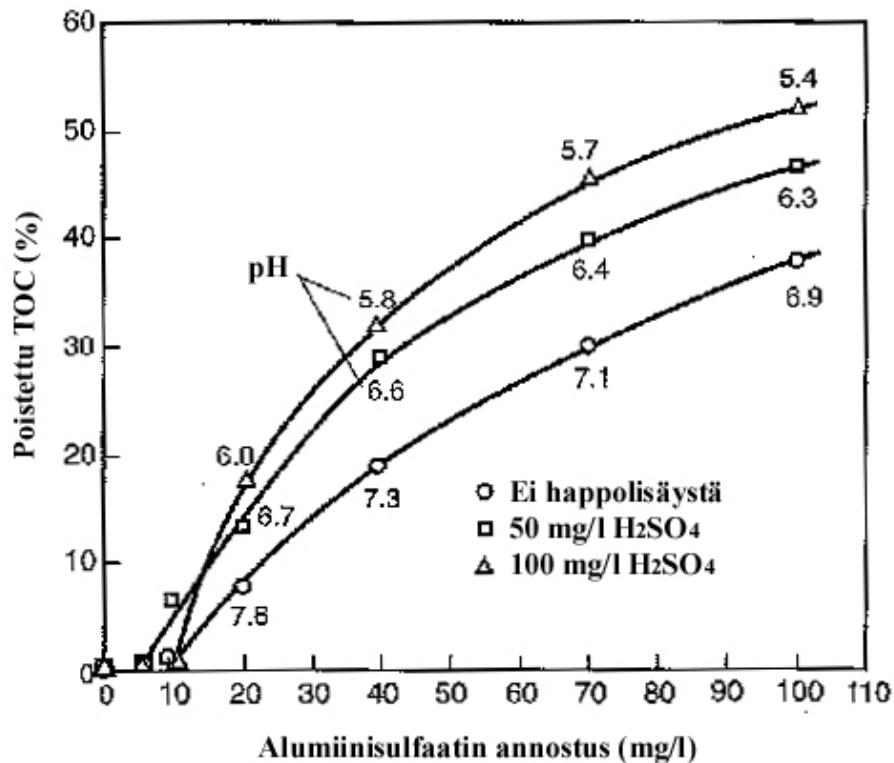
Kuva 18. Absorptiokertoimen (SAC) ja orgaanisen hiilen määrän(OC) suhde molekyylimassan funktiona. Kuvaajasta voidaan erottaa humusainejakeet, jotka poistuvat flokkauksessa tehokkaasti ja epätehokkaasti.¹

Koagulaatio-flokkauksprosessissa voidaan käyttää alumiini- tai rautayhdisteitä. Hubel⁷¹ *et al.* toteavat, että orgaaniset polymeerikoagulantit eivät ole NOM:n poistoon tehokkaita. Alumiini on yleisimmin käytetty koagulantti, vaikka rautakoagulanteilla on päästy parempiin NOM:n poistoasteisiin (kuva 19).^{17,72}



Kuva 19. TOC:n poistotehon muutos Addison-Evansin vedenkäsittelylaitoksella Yhdysvalloissa siirryttäessä alunasta rautasulfaattiin.⁷²

Kun koagulantin annostusta lisätään, NOM:n poistotehokkuus paranee (kuva 20). Gregor⁷³ *et al.* toteavat, että alumiinikoagulantin yliannostus ei johda merkittävään NOM:n poistotehon laskuun, eikä liukoisen alumiinin pitoisuus kasva merkittävästi ellei pH ole alle kuusi. Sen sijaan käytettäessä optimiannostusta pienempää koagulantin annosta, NOM:n poistoteho laskee. Aquiar *et al.*⁷⁴ havaitsivat samansuuntaisia tuloksia rautakoagulanttia käytettäessä.



Kuva 20. pH:n ja koagulantin annostuksen vaikutus TOC:n poistotehoon. Käyrät lähestyvät asymptoottisesti maksimi TOC-poistumaa.²⁷

Alumiinisaostumat ovat vähiten liukoisia kun pH on 6,3 (25 °C). Budd⁷² *et al.* toteavat alumiinisulfaatin optimi-pH:n olevan tyypillisesti 6 - 7. Rautasulfaatin ja -kloridin optimi-pH on enemmän laitospaikoista. pH määrää toisaalta myös missä muodossa raudan ja alumiinin hydrolyysituotteet ovat.⁷² Kun pH on optimialuetta korkeampi, tarvitaan suurempi koagulanttiannos, mikä johtuu humusaineiden happoryhmien deprotonaatioasteen kasvusta.^{27,73}

Koagulantin ja pH:n säätökemikaalin lisäysjärjestys vaikuttaa koagulaation tulokseen. Lisäysjärjestyksen perustelu pohjautuu usein kokeellisiin tuloksiin ja tutkimustuloksissa esiintyy vaihtelua: osa tutkijoista suosittelee koagulantin lisäystä ennen pH:n säätökemikaalia ja osa taas päinvastoin. Gregor⁷³ *et al.* ovat tutkineet NOM:n poistoa alumiinilla matalan sameuden vedestä, kontrolloidussa pH:ssa. Paras kemikaalien lisäysjärjestys oli: 1.) happoa pH:n säätämiseksi alle 5:een, 2.) alumiinipohjainen koagulantti ja 3.) kalkkia kunnes haluttu koagulaatio-pH saavutetaan. Kalkki toimii koagulaatiossa myös nukleaatio- eli ytimenmuodostumiskeskuksina.

3.6.2. Ioninvaihto

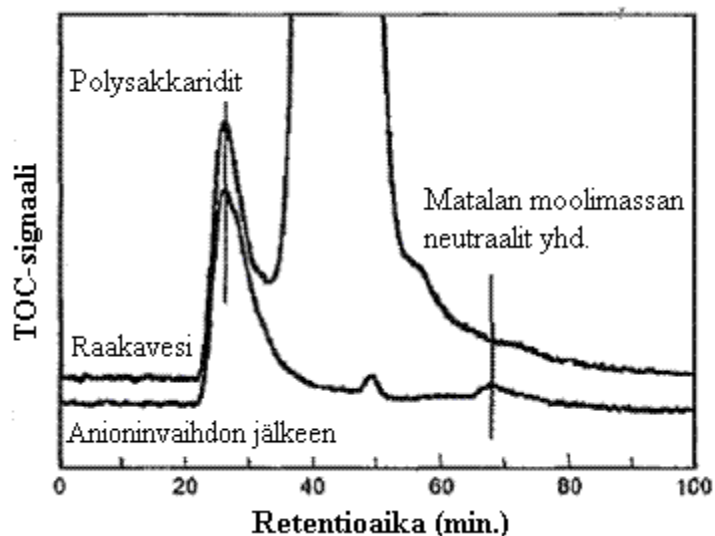
3.6.2.1. Kationinvaihto

Koska NOM-yhdisteet ovat tyypillisesti negatiivisesti varautuneita (kationiset NOM-yhdisteet ovat helposti biohajoavia, adsorboituvia ja hapettuvia), kationinvaihdin ei poista niitä ioninvaihdon kautta. Ideaalisesti kationinvaihtimen ei pitäisi siis vaikuttaa NOM-yhdisteisiin. Kationinvaihtimeen saattaa kuitenkin saostua humushappoja, jotka ovat epästabiileja kationinvaihtimen happamissa olosuhteissa. Tämä aiheuttaa hartsin likaantumista sekä ioninvaihtokapasiteetin ja selektiivisyyden alenemista. Regenerointi hapolla ei poista näitä saostumia, vaan saattaa jopa pahentaa tilannetta.¹

Myös polysakkaridijae jää osittain kationinvaihtimeen. Mekanismi on tuntematon, mutta Huber¹ arvelee happohydrolyysin tai saostumisen olevan taustalla. Heijboer⁶³ *et al.* toteavat vahvan geelityyppisen kationinvaihtimen Ca^{2+} -muodossa poistavan polysakkarideja noin 30 %. Mekanismi todetaan jälleen tuntemattomaksi.

3.6.2.2. Anioninvaihto

Heikko ja vahva anioninvaihdin poistavat TOC:ia tehokkaasti. Joissakin yhteyksissä niitä nimitetään humussuodattimiksi.⁴⁷ Humusaineet ja niiden hajoamistuotteet poistuvat lähes kvantitatiivisesti heikossa anioninvaihtimessa. Vahva anioninvaihdin poistaa matalan molekyylimassan happoja ja jossain määrin myös matalan molekyylimassan neutraaleja yhdisteitä (kuva 21).¹ Croué⁷⁵ *et al.* tosin toteavat vahvan anioninvaihtimen olevan yleensä tehokkaampi DOC:n poistossa.



Kuva 21. NOM-koostumus ennen (kuvassa "raakavesi") ja jälkeen anioninvaihtimien (heikko ja vahva) LC-OCD-tekniikalla määritettynä. Polysakkaridijae poistuu huonosti.¹

Ender⁷⁶ *et al.* tutkivat mekanismeja, joilla vahva ja heikko anioninvaihtomassa toimivat. Tutkimuksessa käytettiin kattilalaitosten kannalta ongelmallisia TOC-jakeita edustavia malliyhdisteitä: β -alaniinia (neutraali, amfiifiili), tärkkelystä (polysakkaridi) ja keinotekoisista humushappoa. Malliyhdisteiden käyttäytymistä tutkittiin kaupallisilla IRA96RF- (heikko anioninvaihtaja) ja IRA900RFCI-massoilla (vahva anioninvaihtaja) sekä massojen polymeerirungolla ilman funktionaalisia amiiniryhmiä. Näin saatiin selville tapahtuuko "oikeaa" ioninvaihtoa vai adsorptiota. Tutkimuksen päätulokset olivat:

- Neutraalissa pH:ssa lähes 100 % β -alaniinista ja tärkkelyksestä poistui ioninvaihdon ja adsorption kautta. Vain 10 % humushaposta poistui (mekanismina ioninvaihto).
- Happamissa oloissa β -alaniini ja tärkkelys poistuivat täysin. Humushappo saostui.
- Muiden orgaanisten yhdisteiden ja lämpötilan vaikutus⁷⁷ tutkittujen yhdisteiden poistumaan oli vähäinen.

Croué⁷⁵ *et al.* tutkivat myös anioninvaihdon NOM:n poistomekanismeja (ioninvaihto, adsorptio ja kokoon perustuva erotus). Tutkimuksessa havaittiin, että NOM:n hydrofobisuus ja suuri koko vähentävät poistotehoa, minkä ajatellaan liittyvän kokoon perustuvaan erotukseen (engl. *size exclusion*). Matalampi molekyylipaino toisaalta kertoo suuremmasta molekyylin varaustihydestä, mikä edistää ioninvaihtoa.

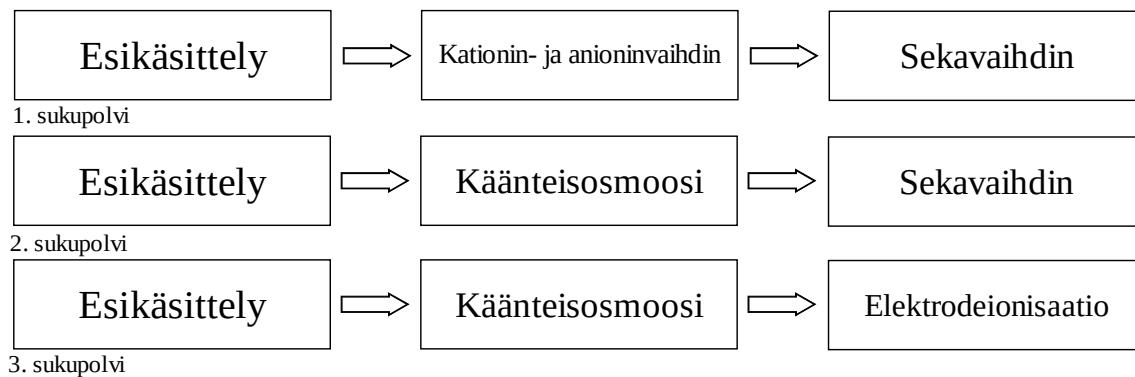
Adsorptiota tapahtuu matalassa pH:ssa sekä korkeassa ionivahvuudessa. Anioninvaihtoa taas tapahtuu vastaavasti korkeassa pH:ssa.

3.6.2.3. Sekavaihdin

Sekavaihtimen rooli orgaanisen aineksen poistossa on toimia varmistimena. Ender⁷⁶ *et al.* toteaa sähköisesti neutraalin aineksen läpäisevän sekavaihtimen. Sekavaihtimessa pH on neutraali, joten saostumista ei tapahdu.

3.6.3. Kalvotekniikat

Kalvotekniikat (erityisesti RO ja EDI) ovat viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana kehittyneet vaihtoehtoksi perinteiselle ioninvaihtoon perustuvalla suolanpoistolle. Kalvotekniikoilla toteutettua suolanpoistoa voidaan nimittää kemikaalittomaksi, sillä regenerointia ei tarvita.⁷⁸



Kuva 22. Voimalaitosten vedenkäsittelytekniikan kehitys. Kalvotekniikat edustavat modernia vaihtoehtoa perinteiselle suolanpoistolle.⁷⁸

Orgaanisten yhdisteiden poistoa vedestä on tutkittu esimerkiksi MF-, UF-, NF- ja RO-membraaneilla sekä EDI-tekniikalla.⁷⁸⁻⁸⁰ NOM:n pidätysaste membraanilla on riippuvainen käytettävän kalvon huokoskoosta ja NOM:n paino- ja kokojakaumasta.^{29,81} Membraanien käytön kannalta ongelmallista on orgaanisen aineksen aiheuttama kalvojen tukkeutuminen,⁸¹⁻⁸³ jota voidaan estää riittävällä veden esikäsittelyllä: esimerkiksi koagulaatiolla, adsorptiolla, ioninvaihdolla tai ultraäänikäsittelyllä.^{80,84,85} RO-membraanille syötettävän veden esikäsittelynä voidaan käyttää myös esimerkiksi MF-

membraania.⁸⁶ Siddiqui⁸¹ *et al.* toteavat membraanien käytön yleistymistä jarruttaneen nimenomaan usein kalliin esikäsittelyn tarve.

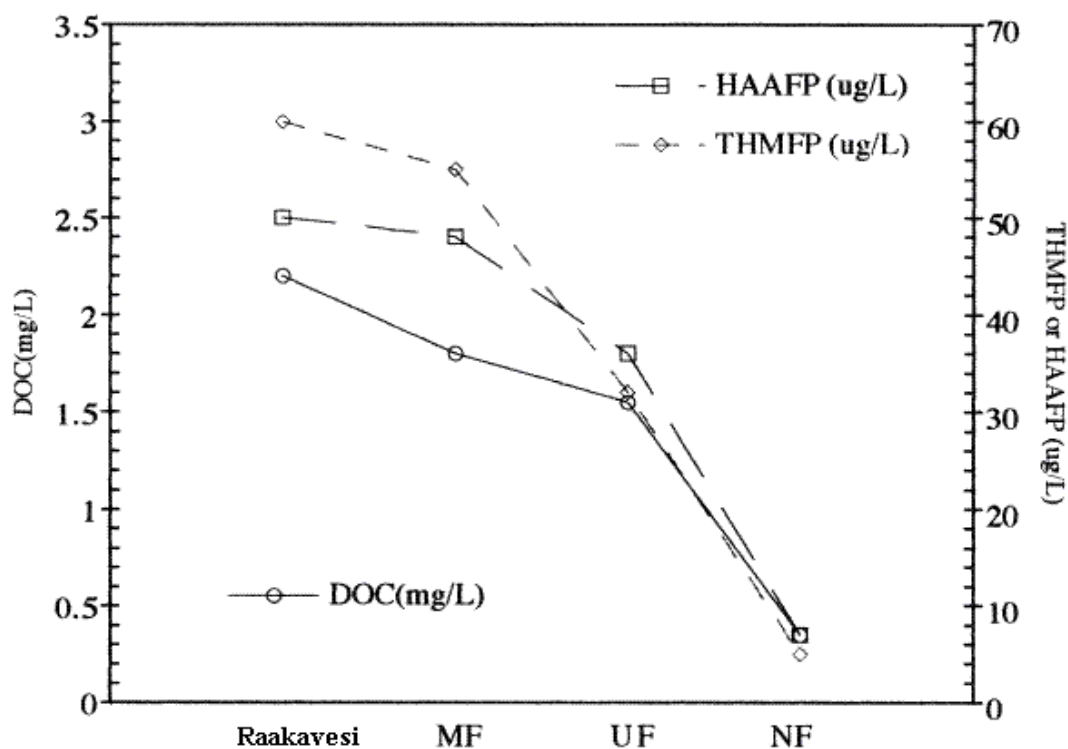
Wang⁸⁷ *et al.* havaitsivat laboratoriomittakaavan RO/EDI-systeemillä puhdistetun veden olevan hyvin tasalaatuista. Veden resistiivisyys pysyi 60 tunnin käyttöjakson jälkeen $17,0 \pm 0,7 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm:ssä}$ ja pH $7,0 \pm 0,8$:ssa. Wood⁸⁸ toteaa RO/EDI-systeemillä päästävän parempaan TOC:n poistoon kuin perinteisellä ioninvaihdolla: jopa alle 100 ppb:hen. EDI-tekniikassa viime vuosina tapahtuneen kehityksen vuoksi myös kustannustehokkuus on parantunut.⁸⁸

Park⁷⁹ *et al.* tutkivat UF-, NF- ja RO-membraaneja juomaveden NOM:n poistossa. Membraaneille syötetyn veden TOC-arvo oli $2,1 \pm 0,5 \text{ ppm}$ (esikäsittelynä koagulaatio-laskeutus). NF- ja RO-membraanien TOC:n poistoteho oli noin 65 - 90 %, kun taas UF-membraanin teho vain noin 35 %. Puhdistetun veden DOC-arvo oli alimmillaan 0,42 ppm.

Siddiqui⁸¹ *et al.* vertasivat MF-, UF- ja NF-membraaneja NOM:n poistossa. Vertailu on esitetty taulukossa 8 ja kuvassa 23. SUVA-arvon (UV-absorbanssi/DOC) pienenemisen perusteella pääteltiin, että humusaineet ja suuremmat molekyylit pidätyvät kalvolla tehokkaammin kuin pienet. Kuitenkin kaikkien NOM-jakeiden pitoisuus oli selkeästi pienempi kuin raakavedessä. Poistomekanismiksi ehdotettiin seulontaa (engl. *sieving*).

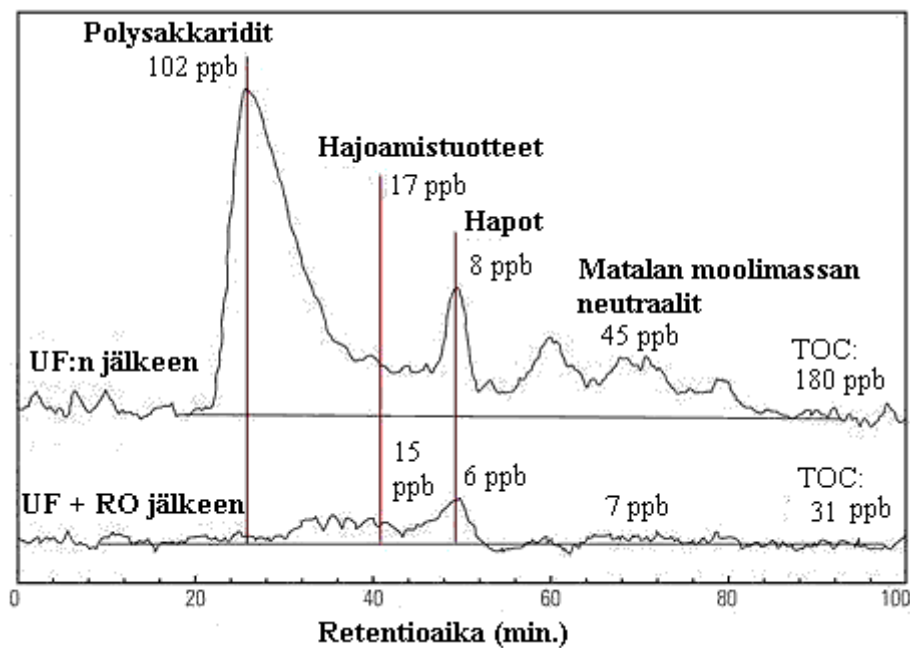
Taulukko 8. UF-, MF- ja NF-membraanien vertailua (raakavetenä pintavesi).⁸¹

	UF	MF	NF
NOM:n poistoteho	0 - 30 %	< 10 %	> 80 %
Partikkelimaisten epäpuhtauksien poistoteho	70 - 90 %	20 - 40 %	> 95 %



Kuva 23. MF-, UF- ja NF-membraanien DOC:n (partikkelikoko alle 0,45 μm) poistotehon vertailu (HAAFP = halogenoitujen etikkahappojen muodostusmispotentiaali, THMFP = trihalometaanin muodostusmispotentiaali)⁸¹

Daniel⁶⁷ toteaa UF- ja RO-membraanien yhdistelmällä päästävän jopa 75 - 90 % NOM:n poistotehoon. Kuvassa 24 on esitetty UF-RO-yhdistelmällä saavutettava TOC-alenema. Huomattavaa on, että ioninvaihdolle ongelmalliset jakeet (kuten polysakkaridit) poistuvat käytännössä täysin.



Kuva 24. TOC:n jakauma UF- ja UF-RO-suodattimen jälkeen LC-OCD-tekniikalla määritettynä.⁶⁷

Siyanytsya⁸⁹ *et al.* testasivat vaihtoehtoista NOM:n poistomenetelmää: kompleksointia korkean moolimassan vesiliukoisilla polymeereillä ennen UF-suodatusta. Tutkimuksessa havaittiin kaupallisen humushapon pidätysasteen kasvavan 98,1 %:sta 99,5 %:iin, kun käytettiin kompleksoivana polymeerinä poly(diallyylidimetyyliammoniumkloridia) (poly-DADMAC) ja vastaavasti 90,5 %:sta 99,2 %:iin kun polymeerinä oli kitosaani.

3.6.4. Hapetusmenetelmät

3.6.4.1. AOP-prosessit

Kirjallisuudessa on runsaasti ns. AOP-prosessien (engl. *advanced oxidation processes*) sovelluksia erilaisten orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ja poistoon. AOP-prosesseilla tarkoitetaan hapetusprosesseja, joissa muodostuu erittäin reaktiivisia välituotteita, kuten hydroksyyliiradikaaleja. Esimerkkejä kaupallistetuista AOP-prosesseista ovat:⁹⁰

1. Peroxone-prosessi ($O_3/H_2O_2/UV$ tai H_2O_2/UV)
2. Fenton-prosessi ($H_2O_2/Fe(II)/UV$)
3. Hapen ja korkeaenergisten, korkeataajuuksisten ääniaaltojen yhdistelmä
4. Säteilytys elektronisäteellä tai gammasäteilyllä

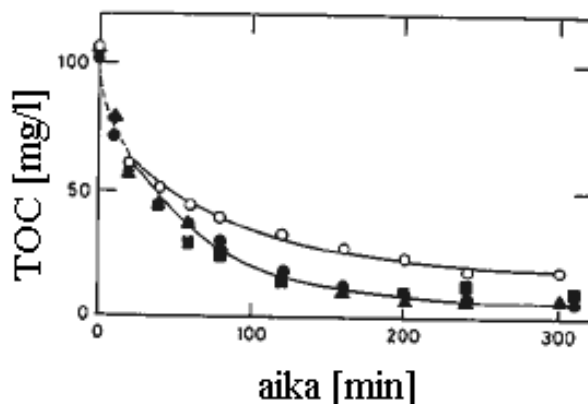
AOP-prosesseja käytetään talous- tai jätevedenkäsittelyssä hajottamaan sellaisia orgaanisia jakeita, jotka ovat muuten vaikeasti poistettavissa. AOP-prosessien avulla orgaaniset yhdisteet voidaan hajottaa täysin hiilidioksidiksi ja vedeksi tai hapettaa osittain, jolloin niiden biohajoavuus paranee.⁹⁰

3.6.4.2. Otsonointi

Otsonointi vaikuttaa humusaineeseen, samoin kuin desinfioinnissa, suoran hapetuksen ja radikaalireaktioiden kautta.⁹¹ Seuraavia vaikutuksia on havaittu:⁴⁰

- humuspitoisen veden väri ja UV-absorbanssi poistuvat, koska aromaattiset rakenteet ja polymeeriketjut hajoavat
- TOC vähenee (noin 10 % annostuksella 1 mg O₃/ mg C)
- korkean moolimassan yhdisteiden osuus laskee ja matalan moolimassan yhdisteiden osuus kasvaa
- karboksyyliyhdisteiden määrä kasvaa
- muodostuu otsonoinnin sivutuotteita (formaldehydiä, asetaldehydiä, glyoksaalia, metyyliiglyoksaalia, muurahaishappoa, etikkahappoa, glyoksylihappoa, pyruvaattihappoa ja ketomalonihappoa).

Mikäli otsonointiin yhdistetään UV-käsittely, TOC alenee tehokkaammin, kuten nähdään kuvasta 25 (tosin pitoisuudet ovat useita kertaluokkia suurempia kuin kattilalaitoksen lisävedessä).



Kuva 25. TOC:n muutos otsonoinnin keston funktiona, lämpötilassa 293 K. Kuvaajien symbolit tarkoittavat: o = ei UV-käsittelyä, $[O_3] = 0,46 \text{ mol/m}^3$; • = UV-intensiteetti 3,0 W/m^2 , $[O_3] = 0,38 \text{ mol/m}^3$; ▲ = UV-intensiteetti 8,7 W/m^2 , $[O_3] = 0,38 \text{ mol/m}^3$; ■ = UV-intensiteetti 13,7 W/m^2 , $[O_3] = 0,24 \text{ mol/m}^3$.³⁹

3.6.4.3. UV-säteilyn käyttö

UV-käsittely voidaan toteuttaa hapettimen kanssa (kuten kuvassa 25) tai ilman. Käytetyt lamput ovat yleensä keskisuuren tai suuren paineen (polykromaattinen säteily, aallonpituusalue 185 - 400 nm) elohopealamppuja. Käyttämällä kvartsisuotimia, aallonpituusalue voidaan valita sopivasti. Aallonpituus 254 nm sopii desinfiointiin, mutta ei niinkään TOC:n poistoon. Hussey⁶⁹ *et al.* toteavat 185 nm:n aallonpituuden olevan tehokas orgaanisten yhdisteiden hapetuksessa.^{69,90,92}

UV-käsittely toimii TOC:n poistossa kahdella tavalla: hapettavasti ja suoralla UV-säteilyn absorptiolla. Hapetusprosessissa lyhytaaltainen UV-säteily saa vesimolekyylit hajoamaan, jolloin muodostuu voimakkaasti hapettavia hydroksyyli-radikaaleja ($\text{OH}\cdot$). Ne reagoivat vedessä olevien hiilivetyjen kanssa, muodostaen lopputuotteena vettä ja hiilidioksidia. Toinen mekanismi, orgaanisten yhdisteiden UV-säteilyn absorptio, aiheuttaa suoraan hiilivetyjen sidosten katkeamista. Tällöin korkean moolimassan yhdisteiden osuus laskee voimakkaasti ja pienen moolimassan yhdisteiden osuus kasvaa. Mainitut mekanismit tapahtuvat yhtä aikaa.^{61,92}

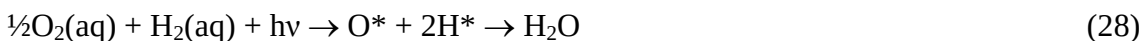
UV-käsittelyn optimaalinen sijainti vedenkäsittelyprosessissa on ioninvaihtosarjassa ennen ns. poliisisuodattimena toimivaa sekavaihdinta. Sekavaihdin poistaa tällöin syntyneet orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteet. Orgaanisen yhdisteen saamaan UV-

säteilyannokseen vaikuttavat UV-lampun energia, veden virtausnopeus, veden kirkkaus (transmittanssi) ja UV-käsittelykammion geometria.⁹²

UV-käsittelyn etuja ovat edullisuus ja vähäiset ylläpitovaatimukset. UV-käsittelyllä on saavutettu erittäin hyviä tuloksia: esimerkiksi Bangkokissa erään voimalaitoksen syöttövesi käsitellään UV-menetelmällä. TOC-arvo alenee UV-käsittelyn aikana 183 ppb:stä 58 ppb:hen.^{69,92}

Heijboer⁶³ *et al.* tutkivat UV-säteilylähteen sijoittamista anioninvaihtimen jälkeen, ennen sekavaihdinta. TOC-poistui 99 %:sesti sekavaihtimessa ja näin valmistetun lisäveden TOC pitoisuus oli 25 ppb.

Saitoh⁹³ *et al.* kuvaavat puolijohdeteollisuuden tarpeisiin suunnitellun menetelmän poistaa liuennutta happea ja TOC:ia samanaikaisesti käyttäen 185 nm:n UV-säteilyä. Liuennut happi poistetaan menetelmässä syöttämällä reaktoriin vetykaasua pelkistimeksi (yhtälö 28). Lähtötasosta 30 ppb O₂:sta päästään alle 1 ppb:hen.



TOC hajoaa samassa reaktorissa pienen molekyyli­massan orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi. Menetelmällä päästään lähtötasolta 10 - 20 ppb tasolle 2 - 3 ppb:tä TOC:ia.

3.6.5. Aktiivihiili

Aktiivihiiltä on höyrykattilalaitosten veden­käsittelyn yhteydessä käytetty erityisesti kloorin ja joidenkin orgaanisten yhdisteiden poistoon, usein ioninvaihdon jälkeen. Uuteen aktiivihiilipatjaan pidätyvät aluksi erityisesti polysakkaridit ja mikäli niiden konsentraatio patjassa kasvaa riittävästi, hiilipatja alkaa toimia bioreaktorina.⁶⁷ Biologisesti aktiivisella aktiivihiilisuodatuksella voidaan päästä merkittäviin NOM:n poistoasteisiin. Huber¹ nimittääkin sitä ”halvimmaksi ja luotettavimmaksi” tavaksi poistaa polysakkarideja lisävedestä. Bödeker⁴ *et al.* toteavat, että aktiivihiilisuodatus ei pysty poistamaan matalan moolimassan orgaanisia yhdisteitä, eikä silikaa.

Biologisesti aktiivinen aktiivihiilisuodatin voi olla myös veden esikäsittelyssä viimeisenä vaiheena, ennen täyssuolanpoistoa. Huber¹ mainitsee erään esimerkin, jossa

näin sijoitettu biologisesti aktiivinen suodin alentaa lisäveden TOC:n 4 ppm:stä alle 1 ppm:ään. Kontaktiaika suodattimessa on noin 30 minuuttia. Suodatin koostuu kahdesta sarjassa olevasta aktiivihiihiäiliöstä. Kun suodoksen TOC nousee yli 1 ppm:ään, jälkimmäinen suodin vaihdetaan ensimmäiseksi ja ensimmäisen suotimen hiilet vaihdetaan uusiin.¹

4. Yhteenveto

Erityisen puhdasta vettä vaaditaan suuria määriä tietyillä teollisuuden aloilla, kuten esimerkiksi höyryntuotannossa voimalaitoksilla. Lisävedessä esiintyvät orgaaniset yhdisteet ovat nousseet erityiseksi ongelmaksi, sillä voimalaitoksilla on pyrkimyksenä jatkuvasti nostaa käyttölämpötiloja ja -paineita energiatehokkuuden parantamiseksi. Orgaaniset yhdisteet (TOC) hajoavat höyrykattilalaitoksen vesi-höyrykierron olosuhteissa muodostaen lopputuotteina joko orgaanisia happoja ja hiilidioksidia (ns. hapettava reaktiotie) tai erilaisia alkaaneja, aromaattisia yhdisteitä, metaania ja vetyä (ns. pelkistävä reaktiotie). Orgaanisten happojen ja hiilidioksidin on arveltu edistävän putki- ja turbiinimateriaalien korroosiota jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Tämä on asettanut paineita kehittää voimalaitosten vedenkäsittelylaitosten orgaanisten yhdisteiden poistotehoa.

Tärkeimmät vedenkäsittelyn yksikköoperaatiot, tarkasteltaessa orgaanisten yhdisteiden poistoa, ovat koagulaatio ja flokkaus, ioninvaihto (erityisesti anioninvaihto), membraanitekniikat, erilaiset hapetusmenetelmät ja aktiivihiihiäsuodatus. Perinteisesti höyrykattilalaitoksilla on lisäveden valmistuksessa käytetty prosessia, joka koostuu kemiallisesta veden puhdistuksesta ja täyssuolanpoistosta. Kemiallinen vedenpuhdistus sisältää alumiinipohjaisella kemikaalilla toteutetun koagulaatio- ja flokkausvaiheen, selkeytyksen ja hiekkasuodatuksen. Täyssuolanpoisto toteutetaan perinteisesti monivaiheisella ioninvaihdolla. Moderneja vaihtoehtoja voimalaitosten vedenkäsittelyyn ovat tarjonneet esimerkiksi elektrodeionisaatio, elektrodialyysi, membraanitekniikat ja käänteisosmoosi. Vaihtoehtoisia ja suhteellisen vähän tunnettuja tai käytettyjä vaihtoehtoja taas tarjoavat aktiivihiihiäsuodatus ja UV-käsittely.

Kokeellinen osuus

5. Johdanto kokeelliseen osuuteen

Tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää kuinka orgaanisen aineen määrää (TOC) voidaan vähentää höyrykattilalaitoksen, ja erityisesti soodakattilalaitoksen, lisävedestä. Kokeellisessa osassa tehdyt tutkimukset ovat osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja siihen liittyvää Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen - osaprojektia. Liian korkeat TOC-pitoisuudet höyrykattilalaitoksen vesi-höyrykierrossa aiheuttavat tutkielman kirjallisuusosassa kuvailtuja ongelmia, muun muassa korroosiota.

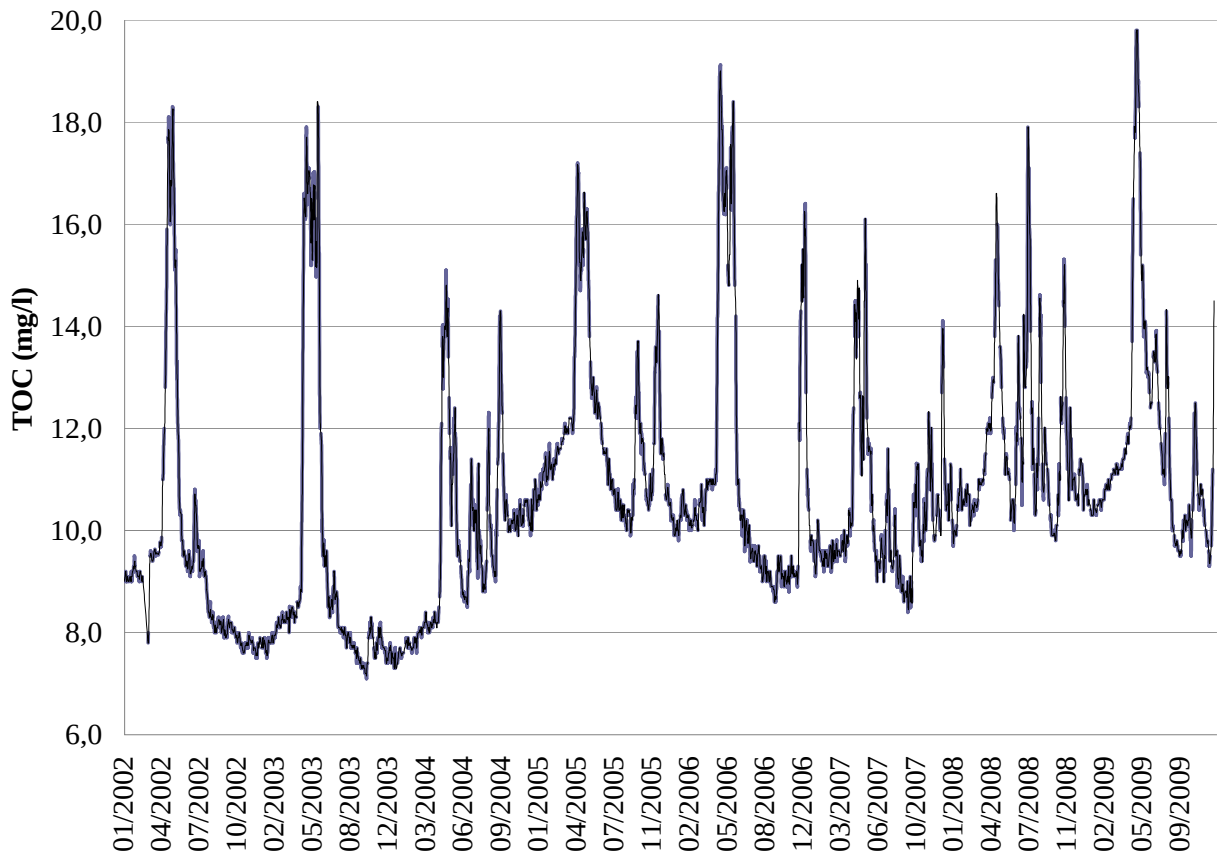
Työssä arvioitiin aluksi kolmen eri vedenkäsittelylaitoksen prosessien orgaanisen aineksen poistoteho. Laitokset olivat Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitos, joka oli tutkimuksen varsinainen kohde, sekä referenssikohteina toimineet Kemiran Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitos ja Oulun veden Hintan vedenkäsittelylaitos. Tutkittuja laitoksia yhdistävä tekijä oli sama raakavesilähde. Kaikki laitokset ottavat raakavetensä Oulujoesta. Lisäksi tehtiin yksittäiset mittaussarjat Oulun veden Kurkelanrannan ja Stora Enson Veitsiluodon tehtaiden vedenkäsittelylaitoksilta.

Työssä tutkittiin lisäksi raakaveden laadun ja suolanpoistosarjan ajovaiheen vaikutusta orgaanisen aineksen poistotehoon Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitoksella. TOC-poistotehon parantamista selvitettiin laboratoriomittakaavan UV- ja aktiivihiilikokeilla. Aktiivihiilikokeita tehtiin myös pilot-mittakaavan tutkimuksiin soveltuvalla aktiivihiilisuodattimella itse prosessissa. Lisäksi määritettiin TOC-tase Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta. TOC-taseesta saatiin selville kiertävätkö orgaaniset yhdisteet veden ja höyryn mukana prosessissa.

6. Kuvaukset tutkituista prosesseista

6.1. Raakavesi

Kolme tutkimuksessa mukana ollutta vedenkäsittelylaitosta käyttävät raakavetenään Oulujoen pintavettä. Veden laatua valvotaan valtioneuvoston päätöksen (366/1994) mukaisesti.⁹⁴ Oulujoen laaja valuma-alue kerää runsaasti sade- ja sulamisvesiä, jotka nostavat orgaanisen aineksen määrää varsinkin keväisin (huhti-toukokuussa). Oulujoen vedenlaadussa on nähtävissä vuodenaikatreendejä.⁹⁵ Vuodesta 2004 Oulujoen humuspitoisuudet ovat olleet tavanomaista suuremmat ja myös vuodenaikatreendit ovat olleet epäselvempiä.⁹⁶ Kuvassa 26 on esitetty Oulujoen veden TOC-mittaustuloksia vuosilta 2002 - 2009.



Kuva 26. Oulujoen TOC-arvot vuosina 2002 - 2009.⁹⁷

Raakaveden ominaisuuksissa esiintyy jonkin verran vaihtelua vedenkäsittelylaitosten välillä, sillä Oulun vesi ja Kemira pumpppaavat vetensä ylempää joesta kuin Stora Enso. Stora Enson raakaveteen saattaa myös sekoittua suolaista merivettä riippuen tuulen suunnasta.

Oulun vesi pumpppaa raakavetensä kahdelle vedenkäsittelylaitokselle, jotka vastaa-
vat Oulun kaupungin talousveden tuotannosta. Laitokset sijaitsevat Hintan ja Kurke-
lanrannan kaupunginosissa, vastakkaisilla puolilla jokea. Molemmille puhdistamoille
vettä pumpataan neljän metrin syvyydestä. Kurkelanrannan puhdistamolla veteen lisätään
prosessin loppupäässä pieni määrä Hangaskankaan pohjavettä. Kemiran raakavesi
pumpataan melko läheltä Oulun veden vedenottoaikkaa, joten sen voidaan olettaa
olevan ominaisuuksiltaan samanlaista.^{95,98}

Stora Enso pumpppaa raakavetensä Hartaanselältä, Oulunjoen suistoalueelta. Ve-
denottoaikka sijaitsee noin kahden kilometrin päässä merestä.

6.2. Stora Enson vedenpuhdistusprosessi

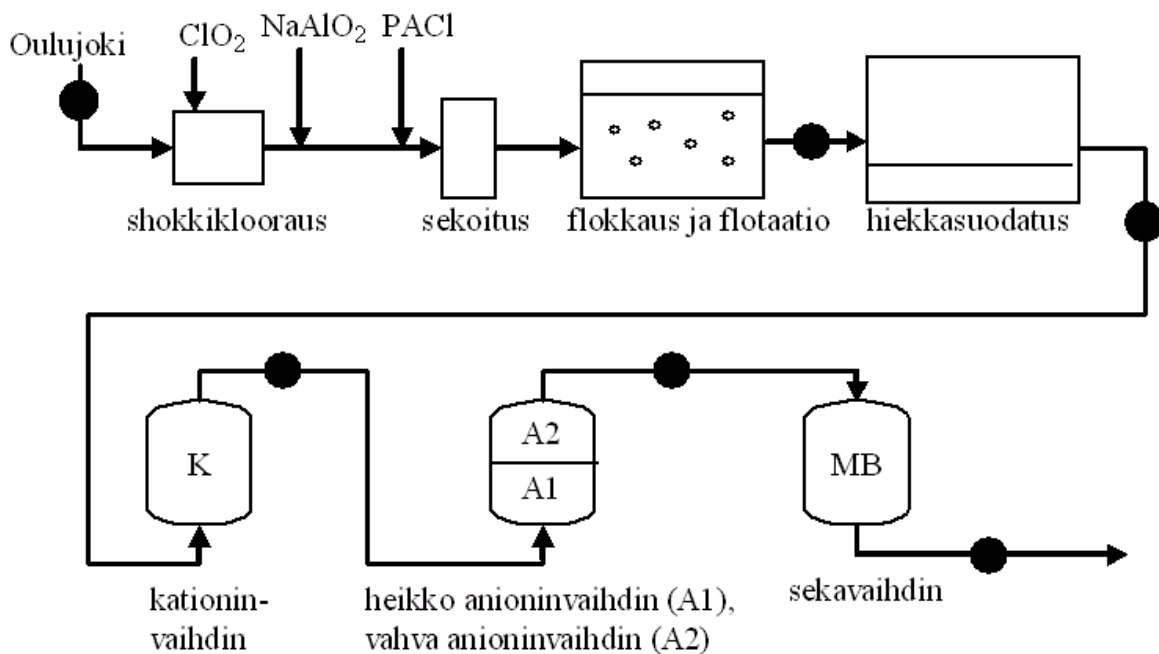
6.2.1. Oulun tehtaat

Stora Enson vedenkäsittelylaitoksella valmistetaan vettä Nuottasaaren tehtaiden
prosesseihin sekä voimalaitosten vesi-höyrykiertoon. Soodakattilan ja leijupetikattilan
(K3) lisävedentarve on noin 2400 m³ päivässä.

Veden esikäsittely ennen kemiallista vedenkäsittelyä sisältää seuraavat vaiheet:
karkea välppäys, shokkiklooraus ja konevälppäys. Shokkiklooraukseen käytetään
klooridioksidia. Kemiallinen vedenkäsittely sisältää seuraavat vaiheet:
natriumaluminaatin ja polyalumiinikloridin lisäykset, pikasekoituksen (koagulaation) ja
hämmennyksen (flokkauksen), dispersioilmaflotaation ja hiekkasuodatuksen.
Natriumaluminaatti toimii koagulaatiovaiheessa pH:n säätäjänä ja PACl on varsinainen
koagulanttikemikaali. Kemiallisesti puhdistetulle vedelle suoritetaan seuraavaksi
täyssuolanpoisto monivaiheisella ioninvaihdolla (ioninvaihtomassojen teknisiä tietoja on
esitetty taulukossa 9). Stora Ensolla on neljä suolanpoistosarjaa, joissa kaikissa on
kationinvaihdin, heikko ja vahva anioninvaihdin sekä sekavaihdin, kuten kuvassa 27 on
esitetty. Sarjoista neljäs on uusin ja sitä tarkastellaan tässä opinnäytetyössä.

Taulukko 9. Stora Enson anioninvaihtomassojen tiedot.⁹⁹⁻¹⁰¹

	Kauppa-nimi	Kemiallinen rakenne	Funkt. ryhmät	Ioninvaihto-kapasiteetti	Partikkeli-koko
Vahva kationinvaihdin	AMBERLITE® IR120 NA	styreeni-DVB	sulfonaatti	$\geq 2,00 \text{ eq/l (Na}^+\text{-muoto)}$	600 - 800 μm
Heikko anioninvaihdin	AMBERLITE® IRA96	styreeni-DVB	tert. amiini	$\geq 1,25 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	550 - 750 μm
Vahva anioninvaihdin	AMBERLITE® IRA402	styreeni-DVB	trimetyyli-ammonium	$\geq 1,20 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	600 - 750 μm



Kuva 27. Stora Enson vedenkäsittelyprosessi. Näytteenottopaikat merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

6.2.2. Veitsiluodon tehtaat

Veitsiluodon tehtaiden raakavesi otetaan Kemijoesta. Kemijoen vedelle on tyypillistä korkeahko väri, KMnO_4 -luku sekä rautapitoisuus. Kemijoen kevättulvien sekä syyssateiden aikana raakaveden laadussa tapahtuu selviä muutoksia huonompaan suuntaan.

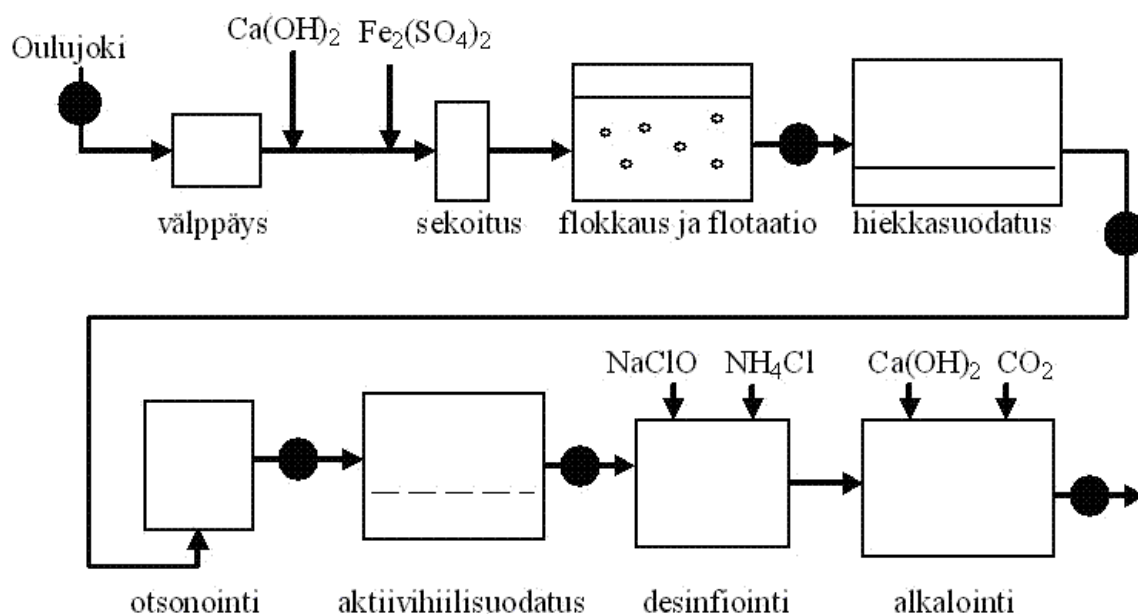
Veitsiluodossa käytössä oleva vedenpuhdistusprosessi koostuu kemiallisesta vedenpuhdistuksesta sekä täyssuolanpoistosta. Veitsiluodossa koagulaatiokemikaalina on polyalumiinikloridi ja koagulaatio-pH:n (5,7 - 6,5) säätämiseen käytetään natriumhydroksidia. PACl:n annostelu perustuu mekaanisesti puhdistetun veden KMnO_4 -lukuun. Veitsiluodossa on käytössä kuusi flotaatioallasta ja yksi laskeutusallas. Hiekkasuodatuksen jälkeen vesi desinfioidaan natriumhypokloriitilla. Täyssuolanpoistoon käytetään ioninvaihtosarjaa, joka koostuu humussuotimesta (anioninvaihdin), kationinvaihtimesta, anioninvaihtimesta ja sekavaihtimesta.

6.3. Oulun veden vedenpuhdistusprosessi

Oulun vesi tuottaa talousvettä Oulun kaupungille. Vuonna 2008 Hintan ja Kurkelanrannan vedenpuhdistamoilta pumpattiin verkostoon vettä 9,8 miljoonaa kuutiometriä. Veden laatuvaatimukset ja -tavoitteet määräytyvät sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (461/2000).¹⁰²

6.3.1. Hintta

Hintan laitoksen vedenkäsittelyprosessi koostuu seuraavista vaiheista: välppäys, pH:n säätö kalkilla (kyllästetty $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -liuos), koagulaatio ferrisulfaatilla ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), flokkulaatio, flotaatio dispersioveden avulla, hiekkasuodatus (8 allasta), otsonointi, biologinen aktiivihiilisuodatus ja desinfointi natriumhypokloriitilla (NaClO) ja ammoniumkloridilla (NH_4Cl). Lopuksi vesi alkaloidaan (eli säädetään pH siten, että vesi ei ole putkistoille syövyttävää) kalkilla ja hiilidioksidilla.⁹⁵ Prosessi on esitetty kuvassa 28.



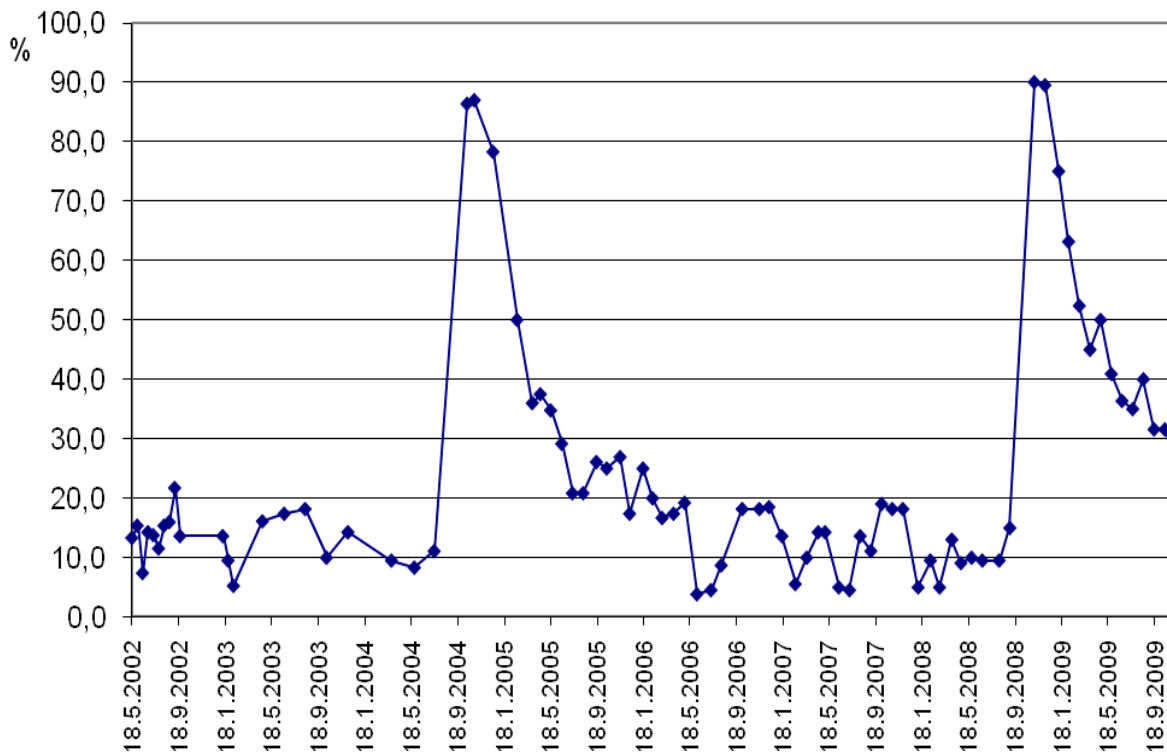
Kuva 28. Oulun veden vedenkäsittelyprosessi Hintassa. Näytteenottopaikat on merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

Aktiivihiilisuodatus oli erityisen mielenkiinnon kohteena, sillä sitä kokeiltiin Stora Enson Oulun tehtaan vedenkäsittelylaitoksella. Hintan laitoksen aktiivihiilisuodatin toimii pääasiassa biologisesti. Käytössä olevan aktiivihiilen tuotenimi on FILTRASORB™ 400 (hiilen tekniset tiedot esitetty myöhemmin taulukossa 17). Taulukossa 9 on esitetty joitain aktiivihiilisuodattimen käyttöparametreja Hintan laitoksella.

Taulukko 9. Oulun veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiilisuodattimen käyttöparametreja.

Ominaisuus	Arvo
Virtaama	150 - 250 m ³ /h
Virtausnopeus	4 - 6,5 m/h
Patjan pinta-ala	38 m ²
Patjan paksuus	2 m
Patjan tilavuus	76 m ³
Viipymä	20 - 30 min

Kuvassa 29 on esitetty Hintan laitoksen aktiivihiilipatja 9:n orgaanisen aineksen poistoteho ajan funktiona. TOC-poistoteho on hiilen vaihdon (esim. syyskuu 2004) jälkeen noin 90 %. Poistoteho näyttäisi pysyttelevän yli 70 %:ssa noin neljä kuukautta hiilen käyttöönoton jälkeen, minkä jälkeen se laskee merkittävästi.



Kuva 29. Hintan vedenpuhdistamon aktiivihiilipatja 9:n TOC-poistoteho 2002 - 2009.⁹⁷

6.3.2. Kurkelanranta

Kurkelanrannan vedenpuhdistusprosessi on pääpiirteissään samanlainen kuin Hintan laitoksella. Tämän tutkimuksen kannalta merkittävimmät erot ovat kahden sarjassa olevan aktiivihiilisuodattimen ja UV-desinfioinnin käyttö. Aktiivihiilisuodattimista ensimmäinen toimii biologisena ja toinen mekaanisena (adsorptioon perustuvana). Jälkimmäisen suodattimen merkitys on toimia puskurina, mikäli prosessissa sattuu häiriöitä. UV-desinfioinnissa käytetään desinfiointiin tyypillistä 254 nm:m aallonpituutta.

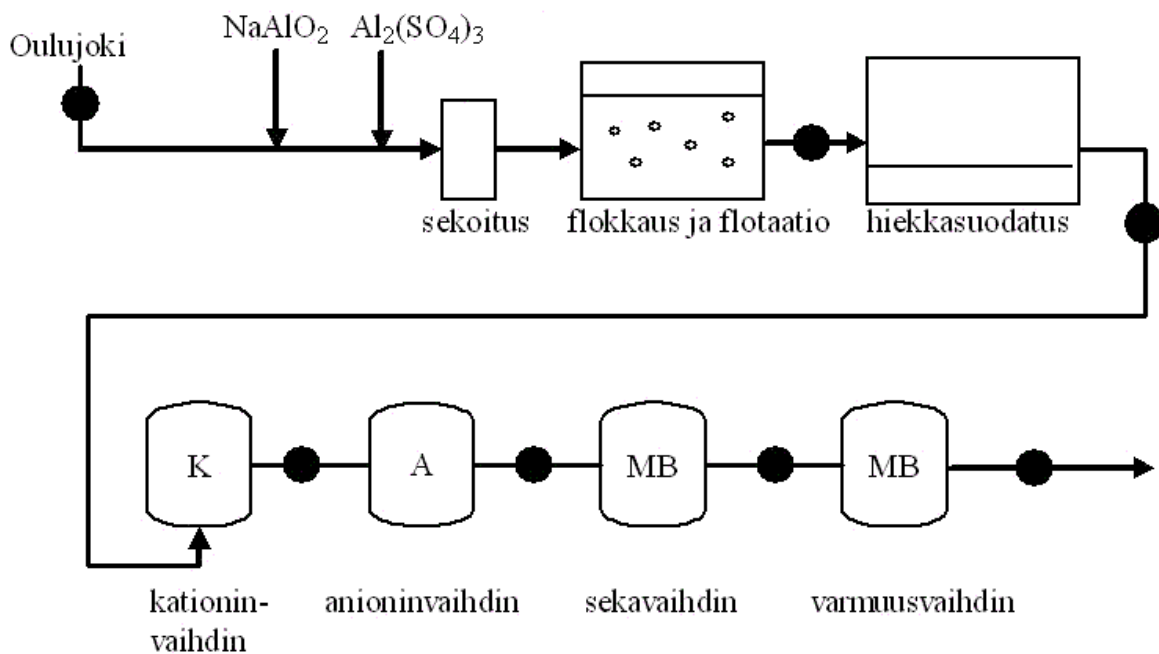
6.4. Kemiran vedenpuhdistusprosessi

Kemiran Oulun tehtaiden vedenpuhdistuslaitoksella valmistetaan vettä tehtaiden prosessien sekä voimalaitoksen höyryntuotannon tarpeisiin. Kemiran voimalaitoksen lisäveden tarve on noin 400 m³ päivässä.

Kemiran vedenkäsittelylaitokselle pumpattavaa jokivettä lämmitetään prosessien jäähdytysvedellä ja lämmönsäätö tehdään höyrylämmönvaihtimella. Veden kemiallinen käsittely sisältää seuraavat vaiheet: kemikaaliannostelut (natriumaluminaatti ja alumiinisulfaatti), nopea sekoitus (koagulaatio), flokkaus, flotaatio dispersioilmalla ja hiekkasuodatus. Natriumaluminaatti toimii pH:n säätäjänä koagulaatiovaiheessa. Kemiallisesti puhdistettu vesi varastoidaan kirkasvesisäiliöön. Seuraavassa vaiheessa suoritetaan täyssuolanpoisto ioninvaihdon avulla. Kemiran ioninvaihtosarjat koostuvat seuraavista osista: kationinvaihdin, anioninvaihdin, sekavaihdin ja varmuusvaihdin eli toinen sekavaihdin (ioninvaihtomassojen tiedot taulukossa 10).

Taulukko 10. Kemiran ioninvaihtomassojen tekniset tiedot.

	Kauppa-nimi	Kemiallinen rakenne	Funkt. ryhmät	Ioninvaihto-kapasiteetti	Partikkeli-koko
Vahva kationinvaihdin	Amberjet 1200 H	styreeni-divinyylibentseeni	sulfonaatti	$\geq 1,80 \text{ eq/l (H}^+\text{-muoto)},$ $\geq 2,00 \text{ eq/l (Na}^+\text{-muoto)}$	630 $\pm$ 50 μm
Vahva anioninvaihdin	Amberjet 4200 Cl	styreeni-divinyylibentseeni	trimetyyli-ammonium	$\geq 1,3 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	600 - 800 μm



Kuva 29. Kemiran vedenkäsittelyprosessi. Näytteidenkeräyspaikat on merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

7. Käytetyt analysointimenetelmät

Tärkein tutkimuksessa käytetty parametri oli orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). Lisäksi mitattiin aktiivihiihinäytteiden ominaispinta-ala BET-menetelmällä. Seuraavissa kappaleissa on lyhyesti kerrottu käytettyjen menetelmien toimintaperiaatteet.

7.1. Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)

TOC-analyysi on epäsuora menetelmä saada selville orgaanisen hiilen pitoisuus. TOC-analyysi ei kerro orgaanisten yhdisteiden rakenteesta tai alkuperästä mitään: se on siis täysin kvantitatiivinen menetelmä. TOC-analysointilaitteiden toimintaperiaatteena on hapettaa orgaaninen aine hiilidioksidiksi, joka detektoidaan. Yleisiä hapetusmenetelmiä ovat pyrolyysi, UV-säteilytys, kuuman persulfaatin käyttö tai persulfaatin ja UV-säteilyn yhdistelmä. Hiilidioksidin detektointiin taas käytetään esimerkiksi IR-spektrometriaa, johtokykymittausta tai CO₂-selektiivisiä elektrodeja.¹⁰³

TOC-määrittelyyn käytetty laite oli Sievers 900 Portable TOC Analyzer (kuva 30 ja taulukko 11). Laite laskee aluksi vesinäytteen pH:n 6 M ortofosforihapolla 2:een, siihen syötetään hapetinta (ammoniumpersulfaatti, (NH₄)₂S₂O₈) ja seos siirtyy sekoittajan läpi

virtauksenjakajaan. Virtauksenjakaja jakaa näytteen kahteen osaan, joista toisesta analysoidaan TC (total carbon) ja toisesta IC (inorganic carbon). TC-määrittystä varten näytevirtaan kohdistetaan UV-säteilyä, joka aiheuttaa veden fotolyysin (reaktioyhtälö 29) ja reaktiot 30 ja 31.



Muodostuvat hydroksyyli-radikaalit hapettavat orgaanisen aineen hiilidioksidiksi. IC-määrittymisen virtaukselle ei tehdä tässä vaiheessa mitään. Seuraavassa osassa laitetta molemmat virtaukset kulkevat selektiivisesti CO₂:ta läpäisevän membraanin läpi, jonka jälkeen CO₂ reagoi veden kanssa muodostaen hiilihappoa (H₂CO₃), joka edelleen hajoaa vetykarbonaatti-ioneiksi (HCO₃²⁻). Kun liuosten johtokyvyt mitataan, saadaan selville TC ja IC. TOC lasketaan kaavalla: TOC = TC – IC.¹⁰⁴



Kuva 30. Sievers 900 -TOC-analysaattori.

Taulukko 11. Sievers 900 -TOC-analysaattorin valmistajan ilmoittamia tietoja.¹⁰⁴

Ominaisuus	Arvo
Lineaarinen mittausalue	0,03 ppb - 50 ppm TOC:ia
Toistotarkkuus	< 1 % suhteellisesta keskihajonnasta
Tarkkuus	± 2% tai ± 0,5 ppb (suurempi)

7.2. Ominaispinta-alan mittaus (BET)

Ominaispinta-alan, eli pinta-alan painoyksikköä kohti, määrittämiseen käytettiin BET-isotermiin perustuvaa menetelmää. Käytetyn laitteen malli oli ASAP 2020. BET-isotermi on nimetty kehittäjiensä Stephen Brunauerin, Paul Emmettin ja Edward Tellerin mukaan.¹⁰⁵ BET-isotermi soveltuu tilanteisiin, joissa adsorboituvan yhdiste (usein N₂) adsorboituu useiden molekyylien paksuiseksi kerrokseksi kiinteiden aineiden pintaan. BET-isotermi voidaan matemaattisesti esittää yhtälön 32 avulla. Itse isotermikuvaajassa esitetään suhde V/V_{mon} muuttujan z funktiona.¹⁰

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad (32)$$

V = adsorboituneiden molekyylikerrosten tilavuus

V_{mon} = yhden molekyylin paksuisen adsorboituneen kerroksen tilavuus

c = vakio = $e^{(\Delta_{\text{des}}H^\theta - \Delta_{\text{vap}}H^\theta)/RT}$

$z = p / p^*$

$\Delta_{\text{des}}H^\theta$ = yhden molekyylin paksuisesta kerroksesta tapahtuvan desorption entalpian muutos

$\Delta_{\text{vap}}H^\theta$ = adsorboituvan yhdisteen höyrystymisentalpia

p = paine

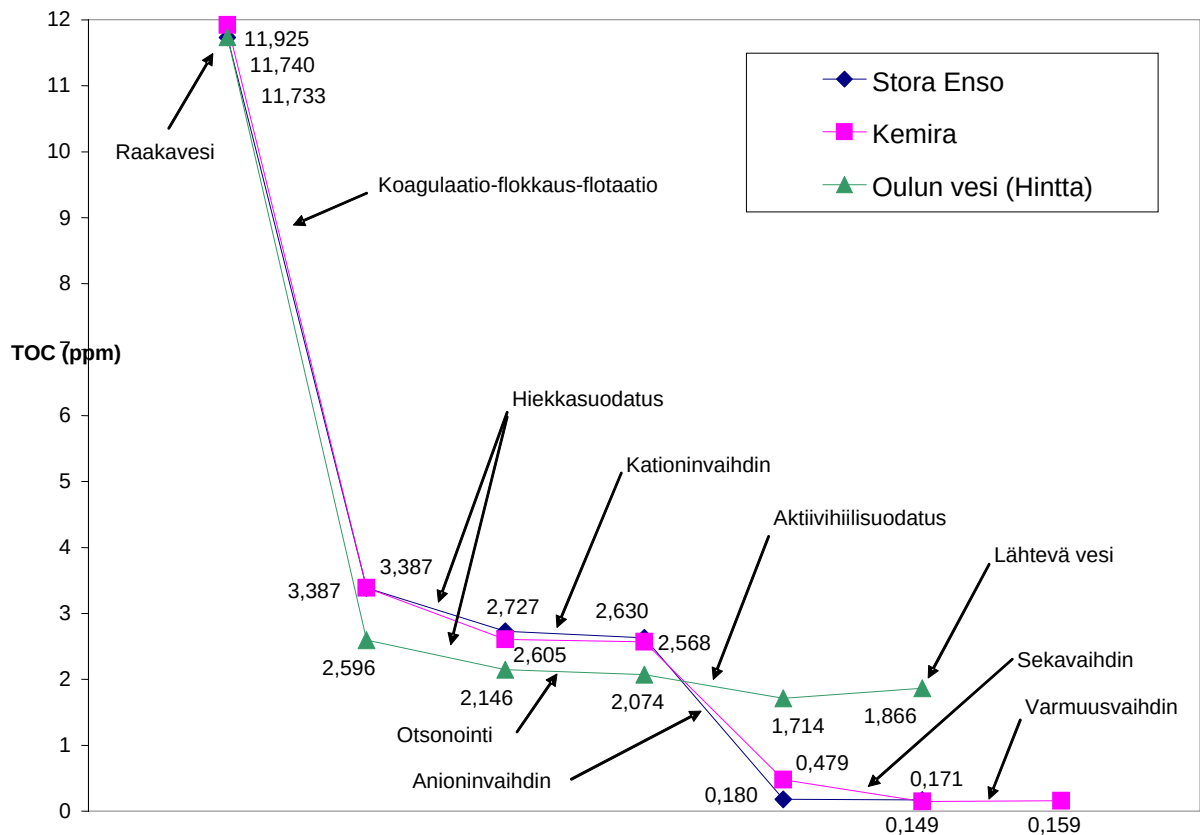
p^* = paine yhden molekyylin paksuisen kerroksen yläpuolella

Suureen V_{mon} avulla saadaan selville adsorboituvien atomien tai molekyylien aine- ja lukumäärä. Kun tunnetaan yhden atomin tai molekyylin vaatima pinta-ala, voidaan tutkittavan näytteen pinta-ala saada selville.

8. Tutkittujen prosessien TOC-poistoteho

Vedenkäsittelyprosessien karakterisoimiseksi tehdyt mittaussarjat kerättiin aikavälillä 24.9. - 20.10. 2009. Käytetyt astiat pestiin 10 % typpihappoliuoksella (1 h) ja huuhdeltiin milli-Q-vedellä hiilikontaminaation välttämiseksi.¹⁰⁶ Näytteet kerättiin TOC-analysaattorin näytepulloihin. Keräämällä näytteet suoraan analysaattoriin sopiviin pulloihin, vältettiin väliastioista mahdollisesti aiheutuva hiilikontaminaatio. Kaikki mittaussarjan näytteet kerättiin samana päivänä ja ne analysoitiin joko samana tai viimeistään seuraavana päivänä. Näytteitä säilytettiin jääkaapissa.

Mittaussarjojen TOC-keskiarvot on esitetty kuvassa 31 ja itse mittausdata liitteellä 1. TOC-keskiarvojen perusteella lasketut TOC-reduktiot on esitetty taulukossa 12.



Kuva 31. Stora Enson, Kemiran ja Hintan vedenkäsittelylaitosten eri vaiheiden TOC-keskiarvot.

Taulukko 12. TOC-reduktiot laitosten prosessien eri vaiheissa. Reduktio on laskettu edellisen prosessivaiheen jälkeen jääneestä TOC-pitoisuudesta. Viimeisenä on esitetty kokonaisreduktio.

Prosessin vaihe	TOC-reduktio (%)		
	Stora Enso	Kemira	Oulun vesi (Hintta)
Koagulaatio-flokkaus-flotaatio	71,1	71,6	77,9
Hiekkasuodatus	19,5	23,1	17,3
Otsonointi	-	-	3,4
Aktiivihiilisuodatus	-	-	17,4
Kationinvaihdin	3,5	1,4	-
Anioninvaihdin	80,9	81,4	-
Sekavaihdin	5,2	69,0	-
Varmuusvaihdin	-	-6,9	-
Kokonaisreduktio	98,5	98,7	84,1

Tuloksista nähdään raakaveden olevan kaikilla laitoksilla käytännössä samanlaista TOC-pitoisuuden suhteen. Toisen näytepisteen kohdalla laitosten välillä havaitaan kuitenkin jo eroa. Hintan laitoksen koagulaatio-flokkaus-flotaatio-vaihe on poistanut orgaanista ainesta tehokkaammin (77,9 % reduktio) kuin vastaava vaihe Stora Enson tai Kemiran laitoksella (n. 71 % reduktio). Syynä tähän on todennäköisesti Hintan laitoksen käyttämä koagulantti, rauta(III)sulfaatti, joka kirjallisuuden^{17,72} perusteella toimii tehokkaammin orgaanisen aineen poistossa kuin Stora Enson käyttämä polyalumiinikloridi tai Kemiran käyttämä alumiinisulfaatti. Taulukossa 13 on vertailtu kolmen laitoksen koagulaatio-flokkaus-vaiheen parametreja. Viimeinen kolmelle laitoksella yhteinen prosessin vaihe on hiekkasuodatus. Sen TOC-reduktiossa ei ole havaittavissa selkeitä eroja laitosten välillä.

Taulukko 13. Koagulaatio-flokkausvaiheen parametrien vertailua Stora Enson, Kemiran ja Oulun veden Hintan laitoksilla. Koagulaatio-pH on riippuvainen vuodenajasta ja veden lämpötilasta.

Parametri	Stora Enso	Kemira	Oulun (Hintta)	vesi
Koagulantti	polyalumiinikloridi	alumiinisulfaatti	rauta(III)sulfaatti	
pH:n säätekemikaali	natriumaluminaatti	natriumaluminaatti	Ca(OH) ₂ -liuos	
Koagulaatio-pH	6	5,8 - 6,0	4,3 - 4,9	
Kemikaalien lisäysjärjestys	NaAlO ₂ + PACl	NaAlO ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃	Ca(OH) ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	+

Seuraavat vaiheet Oulun vedellä ovat otsonointi ja aktiivihiihisiuodatus. Otsonoinnin TOC-reduktio on 3,4 %, mikä vastaa kirjallisuudessa⁴⁰ ilmoitettuja tuloksia. Aktiivihiihisiuodatus alentaa TOC-arvoa edelleen 17,4 %. Aktiivihiihisen suhteellisen alhainen TOC:n poistoteho selittyy sen pitkällä käyttöjaksolla: mikäli hiili vaihdettaisiin useammin, veden TOC-arvoa saataisiin laskettua huomattavasti enemmän. Tämä on kuitenkin tarpeetonta talousveden puhdistuksessa. Tarkastelussa ollut hiilipatja (Hintan laitoksen hiilipatja nro 9) on ollut käytössä noin 4,5 vuotta. Oulun veden Hintan laitokselta lähtevän veden TOC on hieman noussut verrattuna aktiivihiihisiuodatuksen jälkeiseen lukemaan. Syynä tähän voivat olla esimerkiksi desinfiointikemikaalien sisältämät orgaaniset epäpuhtaudet.

Stora Enson ja Kemiran seuraava prosessivaihe on ioninvaihto. Sen ensimmäinen vaihe, kationinvaihto, alentaa TOC-arvoa 3,5 % (Stora Enso) ja 1,4 % (Kemira). Poistomekanismina voi olla orgaanisen aineen saostuminen tai adsorptio kationinvaihtimeen, mikä likaa kationinvaihtomassoja.¹ Anioninvaihdon TOC-reduktio on 80,9 % (Stora Enso) ja 81,4 % (Kemira). Seuraava vaihe on sekavaihdin, joka poistaa Kemiran laitoksella huomattavan paljon TOC:ia (69,0 %), kun taas Stora Ensolla vastaava reduktio on paljon pienempi (5,2 %). Kemiran anioninvaihdin näyttäisi päästävän TOC:ia kohtuullisen paljon läpi verrattuna Stora Ensoon (kuva 31), mikä selittää sekavaihtimen kuormittumisen. Kemiralla suolanpoistosarjassa on vielä varmuusvaihdin (toinen sekavaihdin sarjassa). Se näyttäisi keskimäärin hieman lisäävän

veden TOC:ia. Syynä voi olla esimerkiksi ioninvaihtomassoista itsestään liukeneva tai hajoava orgaaninen aines.

Yhteenvetona voidaan sanoa, että tärkeimmät TOC:ia poistavat vaiheet tutkituissa prosesseissa ovat koagulaatio-flokkaus-flotaatio sekä anioninvaihto. TOC on Stora Enson (150 ppb) ja Kemiran (180 ppb) täyssuolapoistetussa vedessä samaa suuruusluokkaa, kun taas Oulun veden TOC-arvo laitokselta lähtevässä vedessä on huomattavasti suurempi (1,9 ppm).

8.1. Kurkelanrannan ja Veitsiluodon mittaussarjojen tulokset

Kurkelanrannan ja Veitsiluodon vedenkäsittelylaitoksilta tehtyjen yksittäisten mittaussarjojen tarkoitus oli selvittää pääasiassa UV-käsittelyn, kaksivaiheisen aktiivihiihikäsittelyn ja ns. humussuotimen vaikutus puhdistustulokseen. Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty mittaussarjojen tulokset.

Taulukko 14. Kurkelanrannan TOC-analyysien tulokset

Näyte	TOC	TOC-reduktio
Flotaation jälkeen	2,42 ppm	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,12 ppm	12,4 %
Otsonoinnin jälkeen	2,03 ppm	4,2 %
1. aktiivihiihikuodattimen jälkeen (biol.)	1,78 ppm	12,3 %
2. aktiivihiihikuodattimen jälkeen (mekaaninen)	1,60 ppm	10,1 %
UV-käsittelyn jälkeen	1,60 ppm	0 %

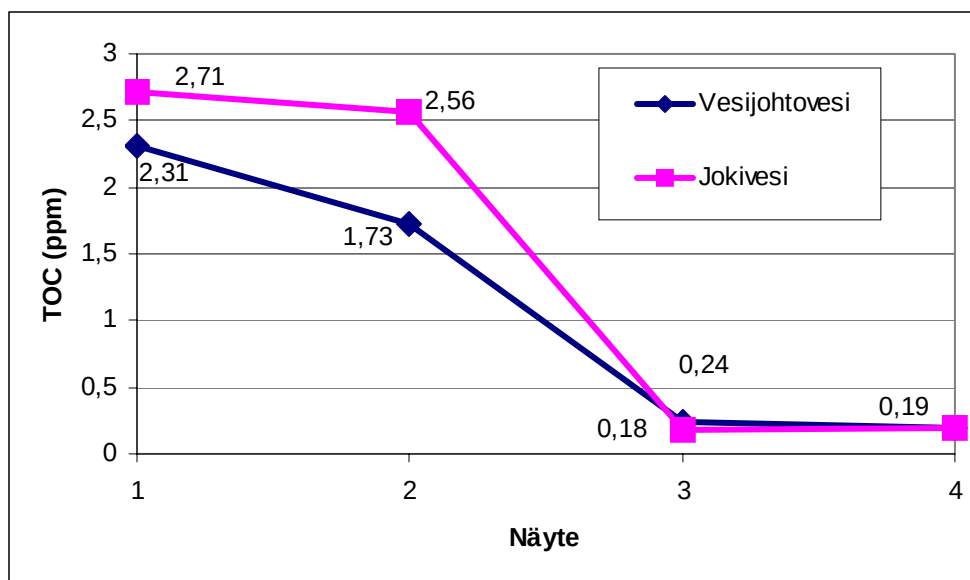
Taulukko 15. Veitsiluodon TOC-analyysien tulokset

Näyte	TOC	TOC-reduktio
Raakavesi	9,58 ppm	-
Ennen humussuodatinta	2,68 ppm	72,1 %
Humussuodattimen jälkeen	920 ppb	66,0 %
Kationinvaihtimen jälkeen	840 ppb	8,6 %
Anioninvaihtimen jälkeen	190 ppb	77,7 %
Sekavaihtimen jälkeen	210 ppb	- 9,7 %

Tuloksista havaitaan, että kaksivaiheisen aktiivihiilikäsittelyn jälkeen jäädään käytännössä samalle TOC-tasolle (1,60 ppm) kuin yksivaiheisenkin aktiivihiilikäsittelyn jälkeen Hintassa (1,71 ppm). Desinfiointiin tarkoitettu UV-käsittely (aallonpituus 254 nm) ei vaikuttanut veden TOC-pitoisuuteen, kuten oli odotettavissakin. Veitsiluodossa käytössä oleva humussuodin poistaa TOC:ia 72,1 %, mutta lopullinen puhdistustulos jää tämän yksittäisen mittausarjan perusteella Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitosta huonommaksi.

9. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus TOC-poistotehoon

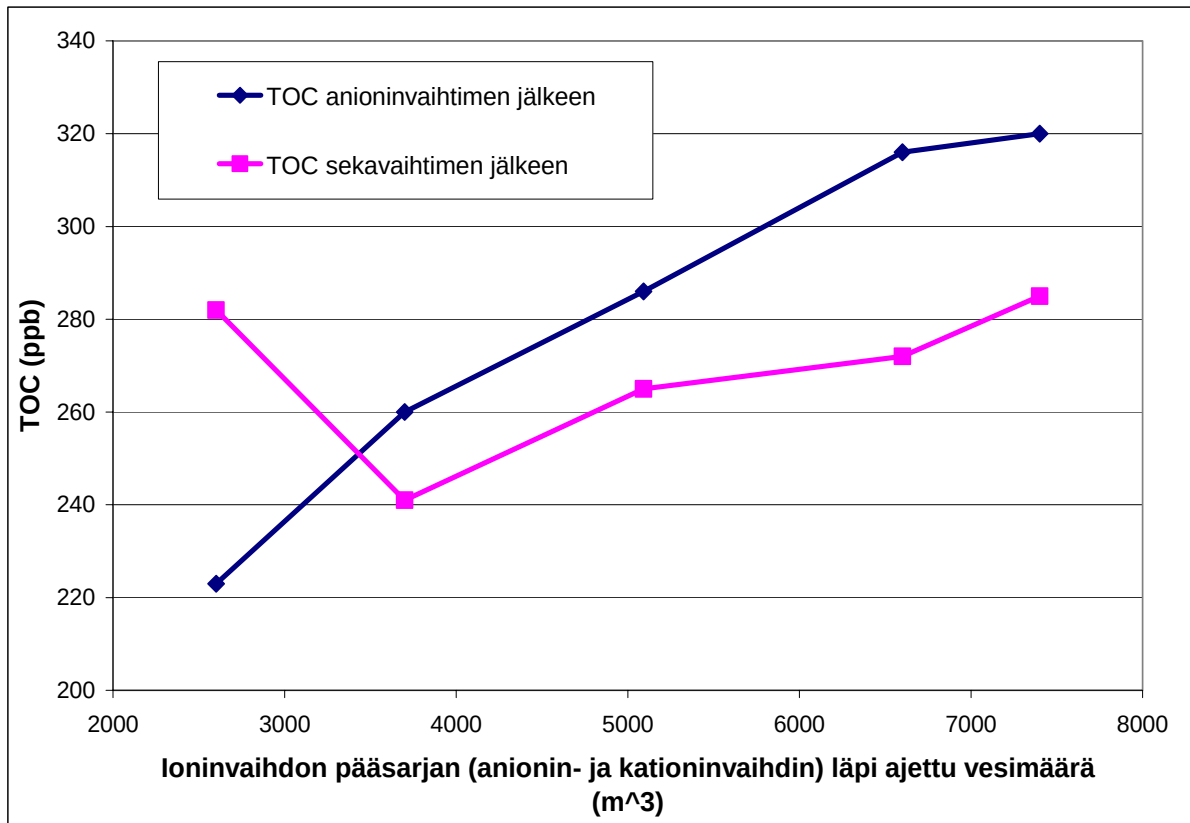
Stora Enson Oulun tehtaiden täyssuolanpoistovaiheeseen voidaan ottaa tulevaksi vedeksi Oulun veden valmistamaa talousvettä Stora Enson oman kemiallisesti puhdistetun veden sijaan. 14.10.2009 suoritettiin koe, jossa käytettiin täyssuolanpoistoon tulevana vetenä talousvettä (kuva 32). Verrattuna aiemmin samana päivänä (14.10.) saatuihin tuloksiin (kemiallisesti puhdistetulla vedellä), TOC-poistoteho näyttää aluksi paremmalta korkeammissa pitoisuuksissa, mutta sekavaihtimen jälkeen jäädään kuitenkin samaan lukemaan (190 ppb) kuin käytettäessä tulevana vetenä kemiallisesti puhdistettua vettä.



Kuva 32. Raakaveden laadun vaikutus TOC-arvoon. Näytteet ovat: 1: ennen kationinvaihdinta, 2: kationinvaihtimen jälkeen, 3: anioninvaihtimen jälkeen, 4: sekavaihtimen jälkeen.

Ioninvaihdon pääsarjan ajovaiheen (anionin- ja kationinvaihtimen läpi ajetun veden määrän) vaikutus täyssuolapoistetun veden laatuun selvitettiin Stora Enson Oulun tehtailla 15.10.2009 klo 7.00 - 16.10. klo 14.00. Tulokset on esitetty kuvassa 33.

Anionivaihdetun veden TOC-pitoisuudessa nähdään nouseva trendi läpiajetun veden määrän kasvaessa. Täyssuolapoistetussa vedessä eli sekavaihtimen jälkeen otetuissa näytteissä ei ole selkeää trendiä, vaan taso pysyy koko jakson ajan välillä 240 - 280 ppb. Kationinvaihtimen jälkeen otettiin näytteet ajovaiheissa 2600 m³ ja 6600 m³. TOC-tulokset olivat 2,87 ppm ja 2,82 ppm. Tuloksista havaitaan kationinvaihtimelle tulevan veden olevan koejakson ajan samalla tasolla TOC-pitoisuuden suhteen.



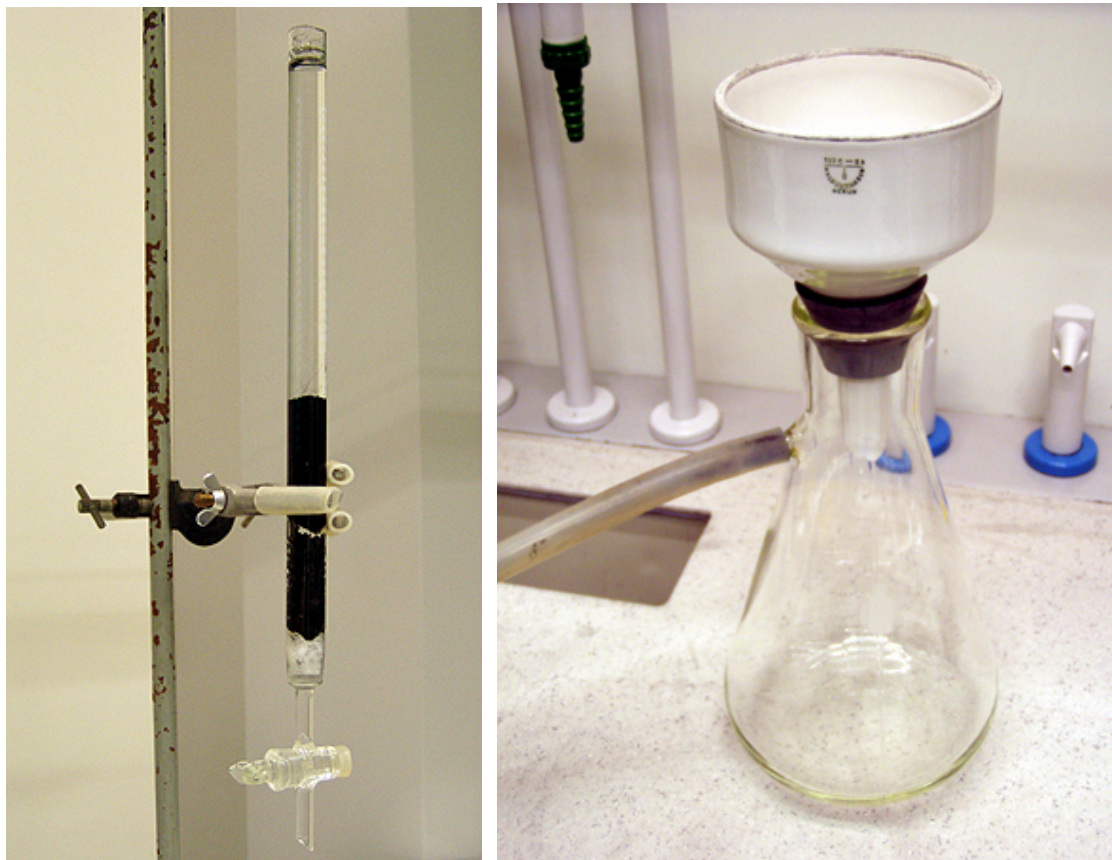
Kuva 33. Ioninvaihdon pääsarjan ajovaiheen, eli anionin- ja kationinvaihtimen läpi ajettun veden määrän, vaikutus täyssuolapoistetun veden TOC-pitoisuuteen suolanpoistosarja 4:llä.

10. Laboratoriomittakaavan aktiivihiihi- ja UV-kokeiden tulokset

Aktiivihiihen ja UV-valon käyttöä lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa kokeiltiin laboratoriokokeilla 5.11. - 8.12.2009. Tavoitteena oli tehdä esikokeita varsinaisia pilot-mittakaavan kokeita varten.

Aktiivihiihikokeissa käytettiin Oulun veden käyttämätöntä (ei kertaakaan regeneroitu) ja suodatusaltaasta otettua, käytössä ollutta aktiivihiihtä (tuotenimi FILTRASORB™ 400). FILTRASORB™ 400 valmistetaan bitumihiilestä ja aktivoidaan höyryllä. Valmistuksen jälkeen se jauhetaan ja agglomeroidaan, minkä ansiosta myös hiihiagglomeraatin sisäosat ovat aktiivisia.¹⁰⁷ Aktiivihiihen teknisiä tietoja on esitetty kappaleessa 10 (taulukko 14), jossa sitä verrataan pilot-kokeissa käytettyyn hiililaatuun.

Kokeita tehtiin ohuella byrettityyppisellä putkella (halkaisija 2 cm) sekä büchner-suppilolla (halkaisija 9,5 cm). Putken alaosassa oli sintterikerros sekä lasivillaa estämässä aktiivihiilipartikkelien läpipääsyä. Büchner-suppilossa käytettiin nopeaan suodatukseseen sopivaa suodatinpaperia. Aktiivihiilipatjan paksuus vaihteli 1,8 - 14,5 cm. Suodatuksessa pyrittiin noin samaan veden viipymään kuin Oulun veden Hintan laitoksella (20 - 30 min).



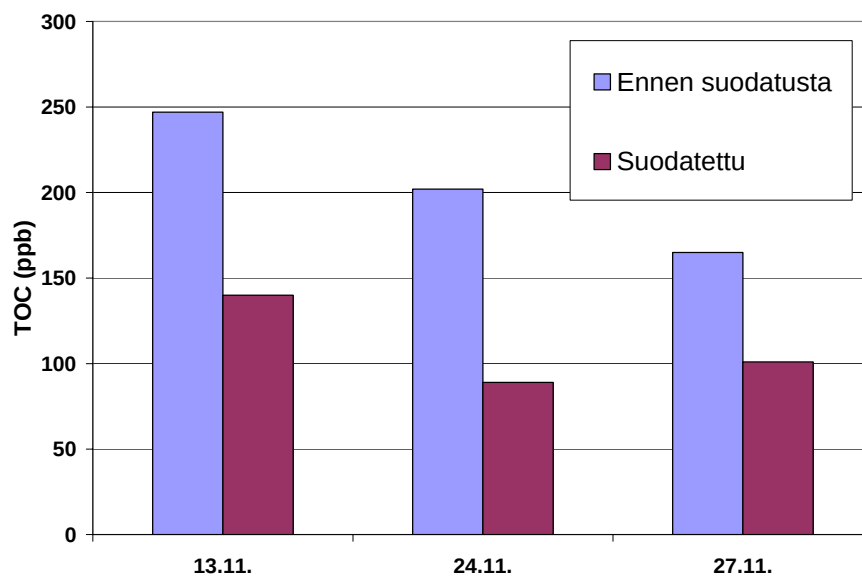
Kuva 34. Laboratoriomittakaavan aktiivihiilikokeissa käytetyt koejärjestelyt. Vasemmalla byrettityyppinen putki, jossa aktiivihiilipatja. Oikealla imusuodatusvälineet.

Kokeissa käytettyä aktiivihiiltä tulee pestä jatkuvatoimisesti noin kahden viikon ajan ennen käyttöönottoa. Laboratoriossa pesu toteutettiin tislatulla vedellä suuressa dekanterilasissa magneettisekoituksen ollessa päällä, 10.11. - 24.11. välisenä aikana. Pesuvesi vaihdettiin ja hiiliä huuhdeltiin tislatulla vedellä imusuodatuksen avulla muutamia kertoja päivässä. Mitattiin huuhteluveden TOC ennen ja jälkeen aktiivihiilipatjan. Kun huuhteluveden TOC ei enää noussut, hiilten oletettiin olevan

riittävän puhtaita. Pesu jäi kuitenkin todennäköisesti epätäydelliseksi, sillä hiilet luovuttivat joissakin kokeissa edelleen orgaanista ja epäorgaanista hiiltä.

Käytettäessä byrettityypistä putkea, veden virtausnopeus laski liian pieneksi (noin 1 ml/min). TOC-arvo kasvoi kaikkien suodatuskokeiden aikana selvästi, mikä saattoi johtua huonosta hiilen pesusta tai aktiivihiihtyyppin sopimattomuudesta erityisen puhtaiden vesien käsittelyyn.

Imusuodatuskokeissa TOC-reduktio oli hyvä (kuva 35), vaikka veden viipymäaika suodattimessa oli lyhyt. Veden virtausnopeus oli noin 4,6 l/h, patjan tilavuus noin 128 cm³ ja veden viipymä noin 1,6 min. Veden sisältämä epäorgaanisen hiilen pitoisuus kasvoi myös imusuodatuskokeissa. Esimerkiksi 24.11. tehdyssä kokeessa IC kasvoi arvosta 150 ppb arvoon 1,13 ppm.



Kuva 35. Imusuodatuksella toteutettujen aktiivihiihlikokeiden tulokset. 13.11. ”raakavetenä” oli tislattu vesi ja 24.11. sekä 27.11. Stora Enson täyssuolapoistettu vesi.

Oulun veden käyttämättömän ja kerran regeneroidun aktiivihiihen ominaispinta-alat määritettiin BET-menetelmällä. Kokeen tarkoitus oli selvittää kuinka paljon aktiivinen ominaispinta-ala vähenee regeneroinnin aikana. Tulokset on esitetty taulukossa 16. Pinta-alan reduktio oli 16,3 %, mikä vastaa hyvin kirjallisuudessa ilmoitettuja vastaavia tuloksia.^{23,25}

Taulukko 16. Aktiivihiilen BET-mittaustuloksia. Tuloksista havaitaan 16,3 % alenema ominaispinta-alassa regeneroinnin aikana.

Näyte	Ominaispinta-ala (m ³ /g)
Käyttämätön aktiivihiili	972,85
Kerran regeneroitu aktiivihiili	814,13

UV-kokeissa käytettiin kahta 15 W:n, intensiteetiltään 1010 µW/cm² lamppua. Kokeissa lamput sijoitettiin käsiteltävää vettä sisältävän dekanterilasin päälle. Vedestä otettiin näytteet 30 min. ja 1,5 h aikojen jälkeen TOC-määrittystä varten. Näytteiden TOC ei alentunut UV-käsittelyn aikana.

11. Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeet

Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeet suoritettiin Stora Enson Oulun tehtaan suolanpoistosarja 4:ssä 18.12.2009 - 2.2.2010. Kokeissa käytettiin pilot-mittakaavan tutkimuksiin soveltuvaa Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta. Käytetty aktiivihiili (tuotenimi AQUACARB™ 607C 14X40) oli höyryaktivoitua, granulaarista, happopestyä ja hyvin puhdasta laatua. Aktiivihiilen tuhka- ja epäpuhtauspitoisuudet olivat alhaisia.¹⁰⁸ Taulukossa 17 on esitetty aktiivihiilen teknisiä tietoja. Vertailun vuoksi mukana ovat myös laboratoriokokeissa käytetyn aktiivihiilen vastaavat tiedot. Taulukon 17 tiedoista havaitaan, että ilmoitettujen tietojen osalta hiilet eivät poikkea merkittävästi toisistaan. Taulukossa 18 taas on esitetty koesuodattimen teknisiä tietoja.

Taulukko 17. Laboratorio- ja pilot-kokeissa käytettyjen aktiivihiilien teknisiä tietoja.

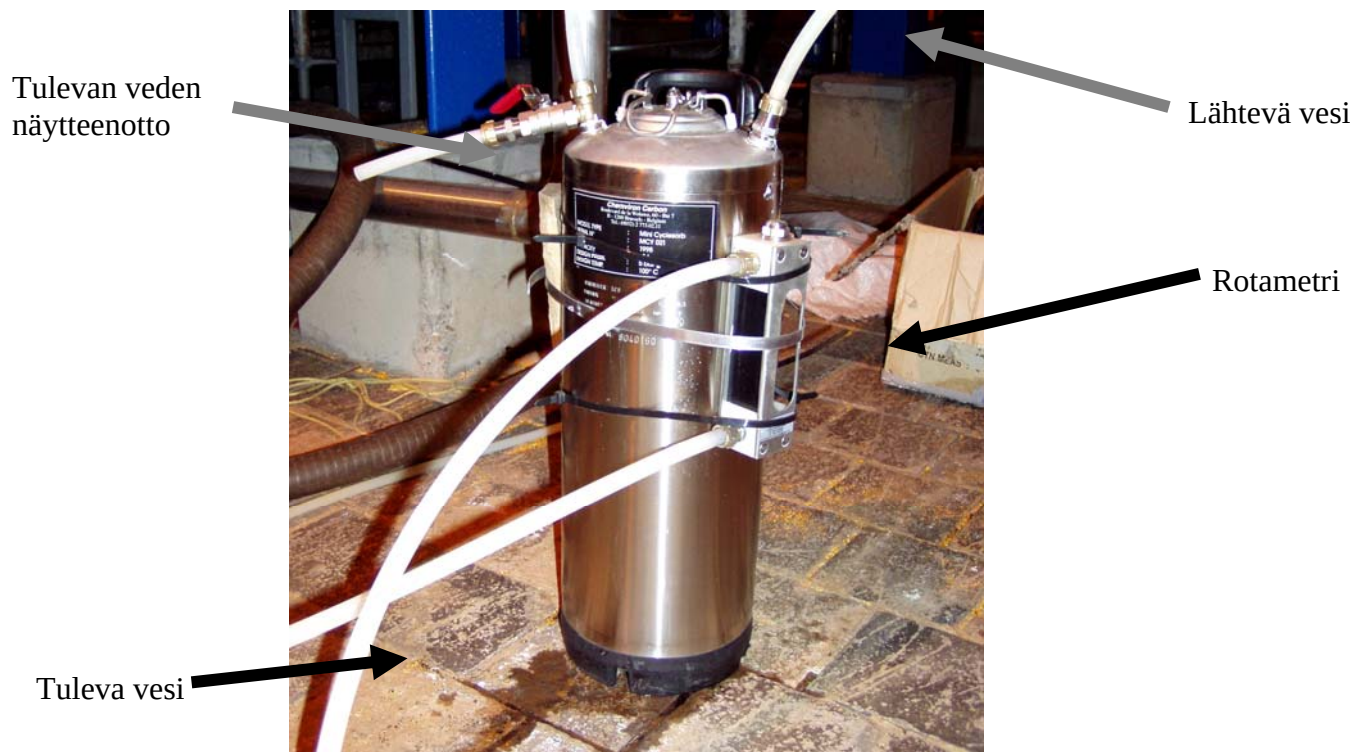
Ominaisuus	FILTRASORB™ 400	AQUACARB™ 14X40	607C
Ominaispinta-ala (N ₂ , BET)	1050 m ² /g	1100 m ² /g	
Keskimääräinen partikkelien halkaisija	1,0 mm	0,90 mm	
Jodiluku	1050 mg/g	1100 mg/g	
Metyyliisinenluku	260 mg/g	230 mg/g	
Huuhdellun hiilen tiheys	425 kg/m ³	450 kg/m ³	
Tuhkapitoisuus	ei ilmoitettu	1 m-%	

Taulukko 18. Mini Cyclesorb MS20 -suodattimen teknisiä tietoja.

Ominaisuus	Arvo
Suositeltu virtaama (prosessivedet)	36 - 100 l/h
Suositeltu virtaama (teollinen puhdistus)	5 - 18 l/h
Maksimikäyttöpaine	5 bar
Maksimivirtaama	200 l/h
Veden maksimilämpötila	90 °C

11.1. Kokeiden valmistelut ja rotametrin kalibrointi

Mini Cyclesorb MS20 -suodattimeen lisättiin noin 18 l aktiivihiiltä ja se täytettiin täyssuolapoistetulla vedellä. Veden annettiin imeytyä aktiivihiileen noin kolmen päivän ajan. Seuraavaksi hiiliä huuhdeltiin vastavirtahuuhtelulla (täyssuolapoistettua vettä, virtausnopeus n. 120 l/h) muutamien tuntien ajan. Tämän jälkeen suodattimeen kiinnitettiin tarvittavat letkut, liittimet sekä virtausmittari eli rotametri (kuva 36).



Kuva 36. Pilot mittakaavan kokeissa käytetty Mini-Cyclesorb MS20 -suodatin.



Kuva 37. Mini-Cyclesorb MS20-suodatin (oikealla alhaalla) suolanpoistosarjassa. Siniset säiliöt edestä taaksepäin ovat: sekavaihdin, anioninvaihdin ja kationinvaihdin.

Selvitettiin kuinka tarkasti käytetty rotametri eli virtaamamittari näyttää veden virtaaman. Virtaama mitattiin 1000 ml:n mittalasin ja sekundaattorin avulla. Mittauksia tehtiin kolmella eli virtaamalla. Mittauksia toistettiin kolme kertaa yhtä virtaamalukemaa kohti. Taulukossa 19 on esitetty rotametrin lukema ja kokeellisesti saatu tulos.

Taulukko 19. Rotametrin kalibrointituloksia.

Rotametrin lukema (l/min.)	Kokeellinen tulos (l/min.)
3,5	3,3
3	3
1,5	1,8

Tulosten perusteella rotametri näyttää riittävän tarkasti virtaaman tämän tutkimuksen tarkoituksiin. Jatkossa virtaamalukemat ovat rotametristä luettuja.

11.2. Stora Enson Oulun soodakattilan lisävesi

Aktiivihiihli-suodattimeen tulevan veden virtaus säädettiin rotametrin avulla lukemaan 1,5 l/min. (paitsi 8.2.2010 ja 15.2.2010 otetuissa näytteissä, jolloin se oli n. 3 l/min.). Suodatin sijaitsee kokeiden aikana suolanpoistosarjassa joko anionin- tai sekavaihtimen jälkeen. Mittausten tulokset, suodattimen sijainti ja virtausnopeudet on esitetty taulukossa 20.

Tuloksista nähdään, että kaikissa otetuissa näytteissä TOC-alenee suodatuksen aikana. TOC-reduktio kuitenkin laskee koejakson edetessä merkittävästi. Tämä ei kuitenkaan tarkoita todennäköisesti, että aktiivihiihlien adsorptiokapasiteetti täyttyisi, sillä suodatinta siirreltiin välillä (virtaus ei ollut täysin jatkuvaa), suodatinta kuormitettiin välillä pitkäköjä jaksoja suurilla virtaamilla (hiilen vaihdon yhteydessä todettiin hiilimassassa tapahtuneen mahdollisesti kanavoitumista), suodattimeen pääsi useita kertoja anioninvaihtimen elvytyksessä käytettävää lipeää ja suodattimella kokeiltiin kuumien lauhdeiden suodatusta (2.2.2010). Mainitut tekijät ovat voineet vaikuttaa suodattimen puhdistustehoon, varsinkin mikäli aktiivihiihli-suodatin on toiminut biologisesti.

Viimeinen mittaustulos (24.2.2010) on hiilen vaihtamisen jälkeen. Orgaanisen hiilen pitoisuus ei suodatuksessa laskenut yhtä alas kuin ensimmäisen hiilen lisäyksen jälkeen. Tähän voi olla syynä, että suodattimen (oletettu) biologinen toiminta ei ollut ehtinyt vielä käynnistyä.

Taulukko 20. Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeiden tulokset.

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppb)	Reduktio (%)	Virtaama (l/min.)
Sekavaihdettu vesi	21.12.2009	150	-	-
Suodatettu	21.12.2009	60	60,8	1,5
Anionivaihdettu vesi	4.1.2010	280	-	-
Suodatettu	4.1.2010	80	72,6	1,5
Anionivaihdettu vesi	8.1.2010	340	-	-
Suodatettu	8.1.2010	120	64,4	1,5
Sekavaihdettu vesi	26.1.2010	200	-	-
Suodatettu	26.1.2010	120	41,1	1,5
Anionivaihdettu vesi	27.1.2010	160	-	-
Suodatettu	27.1.2010	70	60,6	1,5
Anionivaihdettu vesi	8.2.2010	210	-	-
Suodatettu	8.2.2010	180	15,0	3,5
Anionivaihdettu vesi	15.2.2010	250	-	-
Suodatettu	15.2.2010	240	4,1	3
Sekavaihdettu vesi	19.2.2010	250	-	-
Suodatettu	19.2.2010	170	31,5	3
Sekavaihdettu vesi	24.2.2010	240	-	-
Suodatettu	24.2.2010	160	34,5	2

Aktiivihiihliisuodattimen läpi virrannutta vettä analysoitiin Stora Enson laboratorion toimesta päivittäin 28.-31.12.2009 (taulukko 21). Tällä varmistettiin muun muassa aktiivihiihlien huuhtelua, jonka voidaan katsoa tulosten perusteella olleen riittävää 29.12.2009.

Taulukko 21. Aktiivihiihliisuodattimen läpi virranneen veden analyysitietoja.

	28.12.	29.12.	30.12.	31.12.
pH	7	7	6	5,9
Johtokyky (mS/m)	1,19	0,04	0,04	0,03
Na (mg/l)	0,517	0,008	0,003	0,002
Kovuus (mmol/l)	0,036	ei määr.	ei määr.	ei määr.

11.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

Virtaaman vaikutusta aktiivihiihliisuodattimen puhdistustehoon tutkittiin seitsemällä eri virtaaman arvolla. Koe tehtiin 27.1.2010. Kokeessa aktiivihiihliisuodatin oli kytkettynä anioninvaihtimen jälkeen. Virtaaman muutoksen jälkeen odotettiin riittävä aika, jotta suodattimen vesi ehti vaihtua. Tulokset on esitetty taulukossa 22. Tuloksista havaitaan, että tutkituilla virtaamilla puhdistustulos on käytännössä vakio. Taulukon kaksi viimeistä tulosta (virtaamat 5 ja 6 l/min.) ovat poikkeavan suuria. Kaksi viimeistä tulosta eivät ole luotettavia, koska suodatinta oli välillä käytetty esim. kuumien lauhdeiden suodatukseen, mikä on mahdollisesti huonontanut puhdistustehoa.

Taulukko 22. Virtaaman vaikutus aktiivihiilen puhdistustulokseen.

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

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

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

11.4. UPM-Kymmenen Pietarsaaren soodakattilan lisävesi

Pietarsaaressa sijaitsevilta UPM-Kymmenen tehtailta tilattiin kuutiometri soodakattilan lisävetä, jotta voitiin arvioida aktiivihiilipuhdistuksen sopivuutta myös muille kuin Stora Enson Oulun soodakattilassa käytetylle lisävedelle. Pietarsaaressa lisäveden TOC-pitoisuudet ovat huomattavan korkeat verrattuna Ouluun, johtuen raakaveden huonosta laadusta.

Vesi lähetettiin Pietarsaaresta puhdistetussa kemikaalikontissa ja se saapui Ouluun 27.1.2010. Kemikaalikontti sijoitettiin noin metrin korkeuteen lattiantasosta, jotta veden hydrostaattinen paine olisi riittävä. Kemikaalikonttiin kytkettiin letku, josta vesi pääsi virtaamaan suodattimeen. Veden annettiin virrata omalla paineellaan (virtaama 1,4 l/h) noin 0,5 h ja otettiin näyte tulevasta ja suodatetusta vedestä.

Kemikaalikontti siirrettiin myöhemmin noin kolmen metrin korkeuteen lattiantasosta virtaaman kasvattamiseksi. Otettiin jälleen näytteet tulevasta vedestä ja suodatetusta vedestä.

Pietarsaaren soodakattilan lisävedellä tehtyjen kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 23.

Taulukko 23. Pietarsaaren soodakattilan lisäveden aktiivihiilikokeiden tulokset.

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

11.5. Vetyperoksidi-kokeet

Vetyperoksidikokeiden tarkoitus oli selvittää voiko aktiivihiilisuodatusta tehostaa lisäämällä vetyperoksidiliuosta suodattimeen tulevaan veteen. Vetyperoksidin oli tarkoitus toimia kokeessa orgaanisia yhdisteitä hapettavasti, hieman samoin kuin otsonoinnin ennen aktiivihiilisuodatusta. Georgi¹⁰⁹ *et al.* toteavat, että aktiivihiilipinta toimii heterogeenisenä elektroninsiirtokatalyyttinä vetyperoksidin läsnä ollessa reaktioyhtälöiden 33 ja 34 mukaisesti.



Kokeet suoritettiin lisäämällä 250 ml vetyperoksidiliuosta (pitoisuus 1,25 g/l) aiemmin mainittuun puoliksi vedellä täytettyyn kemikaalikonttiin, sekoittamalla puhdistetulla alumiinisauvalla ja johtamalla vesi kontista aktiivihiilisuodattimen läpi. Vetyperoksidin pitoisuus kontissa olevassa vedessä oli 1 mg/l. Vetyperoksidikokeita tehtiin Oulun ja Pietarsaaren lisävesillä. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 24.

Taulukko 24. Vetyperoksidikokeiden tulokset. Kokeet tehtiin 29.1.2010.

Näyte	TOC (ppm)
Anionivaihdettu vesi	0,37
Vetyperoksidi + aktiivihiilisuodatus	0,23
Pietarsaaren lisävesi	0,45
Lisävesi + vetyperoksidi	0,47
Vetyperoksidi + aktiivihiilisuodatus	0,23

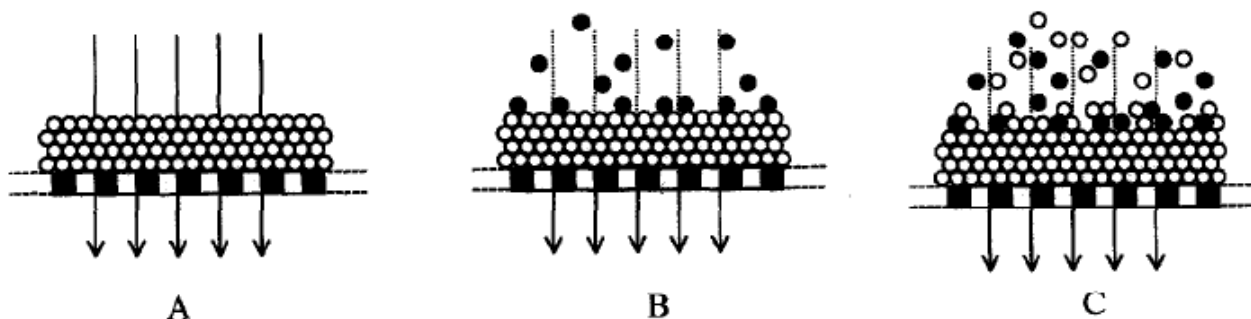
Koetuloksiin on syytä suhtautua hieman varauksellisesti, sillä näytteitä jouduttiin säilyttämään jääkaapissa noin viikko TOC-analysaattorin huollon vuoksi. Mikäli näytteet eivät kontaminoituneet säilytysaikana, vaikuttaisi siltä että vetyperoksidin lisääminen ei tehosta aktiivihiilisuodatusta. Projektin loppumisen vuoksi vetyperoksidikokeita ei ehditty toistaa.

11.6. Lauhdekokeet

Aktiivihiilisuodatuksen soveltuvuutta lauhteiden puhdistukseen kokeiltiin 2.2.2010. Mahdollinen ongelma soodakattilan lauhteiden puhdistuksessa aktiivihiilisuodatuksella on niiden korkea lämpötila (lähes 100 °C), mikäli hiili toimii biologisesti. Lämpötilan vuoksi esimerkiksi ioninvaihdon käyttö lauhteiden puhdistuksessa ei onnistu (ioninvaihtomassat hajoavat).

11.6.1. Lauhteiden puhdistus precoat-suodattimella

Precoat-suodatin koostuu varsinaisesta suodatinmateriaalista ja sen pinnalle sopivalla apuaineella muodostettavasta kerroksesta. Tämän ns. precoat-kerroksen on tarkoitus pidättää suodatettavassa lauhteessa olevaa kiintoainesta, suojata varsinaista suodatinmateriaalia tukkeutumiselta ja helpottaa suodattimen puhdistusta. Mikäli suodatettava vesi sisältää runsaasti kiintoainesta tai limaa (harvinaista lauhteiden puhdistuksessa), voidaan käyttää lisäapuaaineita (engl. *body feed*), jotka kasvattavat suodatinkakun kokoa. Precoat-suodattimen toiminta on esitetty kuvassa 38.¹¹⁰

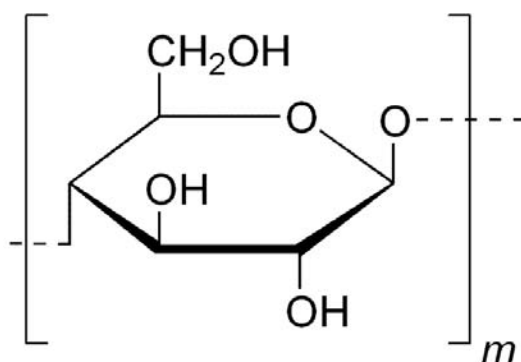


Kuva 38. Precoat-suodattimen toimintaperiaate: A-kohdassa on esitetty precoat-kerros suodatinmateriaalin päällä, B-kohdassa itse suodatustapahtuma ja C-kohdassa lisäapuaineen (engl. *body feed*) käyttö suodatuksen tehostamiseksi.¹¹⁰

Precoat-kerros voidaan muodostaa joko epäorgaanisesta (esim. piimaa ja perliitti) tai orgaanisesta (esim. selluloosa, puu- ja kasvikuidut) materiaalista. Orgaanisten precoat-materiaalien etuja verrattuna epäorgaanisiin ovat:¹¹⁰

- alhaisempi suodatinkakun tiheys, mistä seuraa pienempi precoat-materiaalin tarve,
- huokoisen rakenteen vuoksi suuremmat virtausnopeudet ovat mahdollisia,
- pidempi käyttöikä,
- käytetty suodatinmateriaali voidaan hävittää helpommin.

Orgaanisen precoat-materiaalin ongelma saattaa kuitenkin olla siitä irtoavat orgaaniset yhdisteet (esim. materiaalin kuluessa), jotka nostavat lauhdeiden TOC-pitoisuutta. Stora Enson Oulun tehtailla lauhdeiden puhdistukseen käytettävissä precoat-suodattimissa on selluloosapohjaista precoat-materiaalia (tuotenimi Solka-Floc). Solka-Flocin kemiallinen rakenne on esitetty kuvassa 39.



Kuva 39. Solka-Flocin kemiallinen rakenne: β -1,4-glukaani-yksikkö.¹¹¹

11.6.2. Lauhdekokeiden tulokset

Lauhdekokeissa koesuodatin asennettiin precoat-suodattimen jälkeen. Virtaama kokeessa oli noin 3,5 l/min. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 25.

Taulukko 25. Lauhdekokeiden tulokset.

Näyte	TOC
Lauhde precoat-suodattimen jälkeen	0,25 ppm
Aktiivihiilisuodatettu lauhde	0,24 ppm

Kokeen perusteella aktiivihiili ei käytännössä puhdistaa lauhdetta. Lauhteen TOC-pitoisuus on toisaalta huomattavan suuri verrattuna TOC-taseen yhteydessä tehtyihin lauhteen mittauksiin. On myös huomioitava, että kyseessä on yksittäinen mittaustulos: koe tulisi toistaa, jotta tuloksista voisi sanoa varmasti mitään.

12. TOC-tase

Taseilla tarkoitetaan energian ja materian säilymlakeihin perustuvia laskuja, jotka esittävät esimerkiksi virtauksia, koostumuksia tai lämpötiloja eri osissa prosessia.¹¹² TOC-tase määritettiin tässä työssä, jotta saataisiin selville kulkeutuuko orgaaninen aines vesi-höyrykierrossa.

TOC-taseen määrittämistä varten kerättiin 12 näytettä Stora Enson Oulun tehtaan soodakattilan sekä leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta. Näytteitä kerättiin kaksi sarjaa, 14.12.2009 klo 13.30 ja 4.1.2010 klo 8.00. Sarjojen mittaustulokset on esitetty taulukossa 26 ja tulosten pohjalta laadittu TOC-tase on esitetty liitteellä 2.

Taulukko 26. Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n TOC-tasemittausten tulokset.

Näyte	TOC (ppm), 14.12.2009	TOC (ppm), 4.1.2010
lisävesi	0,19	0,23
K3 syöttövesi	0,14	0,16
K3 kattilavesi	0,61	0,76
K3 korkeapainehöyry	0,14	0,12
SK syöttövesi	0,18	0,15
SK kattilavesi	0,71	0,75
SK korkeapainehöyry	0,13	0,14
SK jatkuva ulospuhallus	1,14	0,95
Lauhde ennen precoat-suodinta	-	0,14
Lauhde precoat-suotimen jälkeen	0,13	0,15
Paperitehtaan haihduttamon lauhde	0,12	0,12
Paperikoneen lauhde	0,14	0,13

TOC-taseesta voidaan havaita, että kaikki vesi-höyrykierrosta otetut näytteet sisältävät orgaanisia yhdisteitä. Koska myös korkeapainehöyry sisältää TOC:ia, orgaanisten yhdisteiden täytyy olla höyrystyviä. Boildec Oy:n tekemän tutkimuksen¹¹³ perusteella korkeapainehöyryn sisältämät orgaaniset yhdisteet ovat asetaatteja ja formiaatteja.

Precoat-suodatin, joka sisältää selluloosapohjaista suodatinmateriaalia, ei näyttäisi lisäävän veden TOC-arvoa merkittävästi. Myös paperikoneen ja paperitehtaan haihduttamon lauhdeet olivat TOC-arvoltaan odotettua puhtaampia.

Tutkimuksen loppupuolella tehtiin joitain lisämittauksia korkeapainehöyryistä ja lauhdeesta, koska pitoisuudet vaikuttivat korkeilta. Näiden lisämittausten tulokset on esitetty taulukossa 27.

Taulukko 27. Vesi-höyrykierron lisämittausten tuloksia.

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppm)
Lauhde ennen precoat-suodinta	8.2.2010	0,22
Soodakattilan korkeapainehöyry	15.2.2010	0,21
K3:n korkeapainehöyry	15.2.2010	0,21
Soodakattilan korkeapainehöyry	19.2.2010	0,22
K3:n korkeapainehöyry	24.2.2010	0,20
Soodakattilan korkeapainehöyry	24.2.2010	0,20

13. Mittaustulosten luotettavuuden arviointi

Tutkittujen vesinäytteiden orgaanisen hiilen pitoisuudet olivat paikoin erittäin matalia ja tällöin kontaminaatoriski on suuri. Todennäköisesti merkittävin virhelähde TOC-analyyseissä oli näytteenotosta sekä näyteastioista aiheutunut kontaminaatio. Kontaminaatiota torjuttiin huolellisella astioiden pesulla sekä näytevedellä huuhtelulla ennen varsinaista näytteenottoa.

Mittauksissa käytettiin glukoosista valmistettua tunnetun TOC-pitoisuuden liuosta (5 ppm ja laimennos 500 ppb). Mittauksia tehtiin, mikäli mahdollista, useita kertoja ja mitattiin rinnakkaisnäytteitä. Näin pystyttiin arvioimaan systemaattista ja satunnaista virhettä

TOC-analysaattorin valmistajan ilmoittama tarkkuus on $\pm 2 \%$ tai $\pm 0,5$ ppb (näistä suurempi). Tulokset on pyöristetty kymmenen ppb:n tarkkuuteen.

14. Johtopäätökset, suositukset ja mahdolliset jatkosuunnitelmat

14.1. Johtopäätökset

Johtopäätökset on jaettu selvyiden vuoksi alaotsikoihin tutkimusvaiheiden perusteella.

14.1.1. Vedenkäsittelylaitosten vertailu

Vedenkäsittelylaitosten vertailusarjoista voidaan arvioida hyvin laitosten erilaisten koagulanttikemikaalien vaikutusta (taulukon 13 perusteella se on ainoa merkittävä ero laitosten välillä koagulaatiovaiheessa). Oulun veden käyttämä rautapohjainen koagulanttikemikaali (rauta(III)sulfaatti) toimii tulosten perusteella noin 7 % tehokkaammin orgaanisten yhdisteiden poistossa kuin Stora Enson ja Kemiran alumiinipohjaiset kemikaalit (polyalumiinikloridi ja alumiinisulfaatti). Alumiinipohjaisten koagulaatiokemikaalien TOC-poistotehossa ei havaittu eroja.

Oulun veden Hintan laitoksen aktiivihiilisuodatus (patja nro 9) alentaa orgaanisen hiilen määrää keskimäärin 0,36 ppm (17,4 %). Yllättävän alhainen reduktio selittyy Oulun veden pitkällä hiilen käyttöjaksoilla (ks. kuva 29). Oulun veden aktiivihiilisuodatuksen TOC-reduktio pysyy yli 70 %:ssa noin neljä kuukautta, minkä jälkeen se laskee voimakkaasti. Kurkelanrannan mittausarjan perusteella kahden peräkkäisen aktiivihiilisuodattimen käyttö ei tehosta merkittävästi puhdistustulosta TOC:n osalta.

Täyssuolanpoistoon käytettävistä ioninvaihtosarjoista voidaan tehdä johtopäätös, että varmuusvaihdin eli toinen sekavaihdin (Kemiralla) tai humussuodin (Veitsiluodossa) eivät tehosta orgaanisten yhdisteiden poistoa. Tämä selittyy todennäköisesti täyssuolanpoiston läpäisevien orgaanisten yhdisteiden ei-ionisella luonteella: ne eivät poistu ioninvaihdolla, vaikka ioninvaihto koostuisi useista peräkkäisistä yksiköistä. Kemiran anioninvaihdin näyttäisi päästävän orgaanista ainesta melko paljon läpi, jolloin sekavaihdin kuormittuu runsaasti verrattuna Stora Enson sekavaihtimeen.

Kurkelanrannassa käytössä oleva UV-käsittely ei vaikuta TOC-pitoisuuteen, kuten oli odotettavissa. Tämä selittyy käytetyn UV-säteilyn aallonpituudella: desinfiointiin soveltuva 254 nm ei hajota orgaanisia yhdisteitä.

14.1.2. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus TOC-poistotehoon

Täyssuolanpoistoon tulevan veden (Oulun veden talousvesi tai Stora Enson kemiallisesti puhdistettu vesi) laatu ei vaikuta tehdyn yksittäiskokeen perusteella lopullisen

täyssuolapoistetun veden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuteen (ks. kuva 32). Edelleen voisi päätellä, että Oulun veden käyttämä prosessi ei poista ioninvaihdolle ongelmallisia NOM-jakeita. Mutta mittauksia tulisi uusia ja karakterisoida vedessä olevat orgaaniset yhdisteet, jotta asiasta voisi varmasti sanoa mitään.

Ioninvaihdon ajovaiheen vaikutusta selvittävästä yksittäisestä mittaussarjasta (ks. kuva 33) voidaan päätellä, että ajovaihe vaikuttaa anionivaihdetun veden laatuun, mutta varsinainen täyssuolapoistettu vesi pysyy tasalaatuisena TOC:n osalta. Jotta johtopäätöksen voisi varmentaa, mittaussarjoja tulisi tehdä useampia.

14.1.3. Laboratoriomittakaavan aktiivihili- ja UV-kokeet

Laboratoriomittakaavan aktiivihilikokeissa saatiin hyviä puhdistustuloksia käyttämällä aktiivihilen kanssa imusuodatusta. Painovoimaan perustunut suodatus lisäsi veden TOC-pitoisuutta. Jälkimmäisessä veden viipymä aktiivihilipatjassa oli erittäin pitkä. Tulokset saattavat selittyä joko käytetyn aktiivihilen (FILTRASORB™ 400) huonolla soveltuvuudella erittäin puhtaiden vesien käsittelyyn tai huonolla hiilen pesutuloksella.

UV-käsittely ei vaikuttanut veden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuteen. Tämä johtuu todennäköisesti kahdesta tekijästä:

- Säteilyn aallonpituus oli liian suuri (energia liian pieni), jolloin pelkkä UV-säteily ei riitä pilkkomaan orgaanisia molekyylejä. Tarvittaisiin lisäksi hapetin.
- Mikäli orgaaniset molekyylit hajosivat, niiden hajoamistuotteet (pienemmät orgaanisen molekyylit) pitäisi poistaa jollakin menetelmällä (esim. sopivalla membraanisuodatuksella tai ioninvaihdolla), jotta TOC-arvo alenisi.

14.1.4. Pilot-mittakaavan aktiivihilikokeet

14.1.4.1. Oulun lisävesi

Aktiivihilisuodatusta kokeiltiin suolanpoistosarjassa anionin- ja sekavaihtimen jälkeen. Aktiivihilisuodatuksella päästiin alimmillaan noin 50 ppb:n TOC-tasolle, joka täyttää kansainväliset suositukset syöttövedelle. Virtaaman ei havaittu vaikuttavan suodatustulokseen välillä 1 – 3,5 l/min. Koejakson loppua kohti aktiivihilisuodatuksen

puhdistusteho huononi. Tämä voi johtua suodattimen siirtelystä (ei-jatkuvasta virtauksesta), kuumien lauhteiden suodatksesta tai anioninvaihtimen regenerointiin käytettävän lipeän joutumisesta suodattimeen. Lisäsi hiilien vaihdon yhteydessä huomattiin hiilimassan mahdollisesti kanavoituneen, johtuen suurilla virtausnopeuksilla tehdyistä kokeista. Ensin mainituilla tekijöillä voi olla vaikutusta varsinkin mikäli aktiivihiiilen toimintatapa on biologinen.

Yhteenvedona voidaan sanoa, että aktiivihiiლისუodatus vaikuttaa erittäin lupaavalta lisäveden puhdistustavalta, mutta lisätutkimuksia tarvitaan ja esiintyneiden poikkeamien syyt tulee selvittää.

14.1.4.2. Pietarsaaren lisävesi

Pietarsaaressa sijaitsevalta soodakattilalta tilattu lisävesinäyte puhdistui aktiivihiiლისუodatuksessa, mutta orgaanisten yhdisteiden pitoisuus ei laskenut yhtä alas kuin suodatettaessa Oulun vettä. Toisaalta Pietarsaaren lisäveden TOC-pitoisuus oli paljon suurempi verrattuna suodatettuihin Oulun vesiin. Syitä huonompaan puhdistustulokseen on vaikea sanoa, koska mittauksia ei pystytty toistamaan tämä projektin puitteissa. Olisi jälleen hyvä suorittaa veden kvalitatiivisia analyysejä.

14.1.4.3. Lauhteet

Lauhteet eivät puhdistuneet aktiivihiiლისუodatuksella tehdyissä kokeissa. Mikäli aktiivihiiლისუodatin toimii biologisesti, lauhteiden korkea lämpötila (lähes +100 °C) estää mikrobiologisen toiminnan. Lauhekokeiden jälkeen suodattimen teho laski suodatettaessa muitakin vesiä, mikä tukee mainittua teoriaa.

14.1.4.4. Vetyperoksidikokeet

Vetyperoksidin lisääminen ei näyttänyt tehostavan aktiivihiiლისუodatusta, mutta koska näytteitä oli mahdollista ottaa tämän projektin puitteissa vain kaksi, tuloksien tulkinta on hyvin epävarmaa.

14.1.4.5. TOC-tase

Kaikki TOC-tasetta varten otetut näytteet, myös korkeapainehöyry, sisälsivät orgaanisia yhdisteitä. Yhdisteiden täytyy olla siis höyrystyviä. Kirjallisuuden perusteella niiden voidaan olettaa olevan asetaatteja ja formiaatteja. TOC-taseesta havaitaan, että orgaanista suodatinmateriaalia sisältävä precoat-suodatin ei lisää lauhteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia. Myöskään paperikoneelta tai paperitehtaan haihduttamolta tulevat lauhteet eivät sisällä erityisen paljon TOC:ia. Yhteenvetona voidaan sanoa, että merkittävin TOC-lähde Stora Enson Oulun soodakattilan vesi-höyrykiertoon on, kuten oletettua, itse lisävesi.

Koejakson loppupuolella mitattiin uudestaan soodakattilan ja K3:n korkeapainehöyryä. Niiden pitoisuudet olivat noin kaksinkertaiset verrattuna aiempiin. Online-mittauksissa näkyi vastaavana ajankohtana kylläisen höyryn kationivaihdetussa johtokyvyssä selvää nousua. Projektin loppumisen vuoksi tätä asiaa ei ehditty selvittää enempää.

14.2. Suositukset

Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeiden tuloksista voidaan yleisesti todeta, että aktiivihiilisuodatuksen käyttö höyrykattilalaitoksen lisäveden käsittelyyn osana suolanpoistosarjaa vaikuttaa hyvin lupaavalta ja kustannustehokkaalta vaihtoehdolta. Tarvitaan kuitenkin lisätutkimuksia, jotta havaitut poikkeavuudet voidaan selittää ja arvioida täysimittakaavaisen aktiivihiilisuodattimen toimivuutta.

14.3. Jatkotutkimuskohteita

Aktiivihiilisuodatuksen liittyviä lisä- ja jatkotutkimuskohteita ovat:

- aktiivihiilen käyttöjakson (kuinka nopeasti TOC-poisteho laskee) selvitys
- aktiivihiilisuodattimen pääasiallisen toimintatavan selvittäminen (biologinen vai adsorptioon perustuva)
- aktiivihiilisuodatuksen jälkeisen desinfiointitarpeen selvitys
- lauhde- ja vetyperoksidikokeiden uusiminen

Jatkotutkimuksia tulisi ehdottomasti tehdä veden kvalitatiivisesta koostumuksesta. Tulisi selvittää mitä luonnon orgaanisen aineen jakeita mikäkin prosessivaihe poistaa. Erityisen tärkeää olisi tietää vesi-höyrykierron näytteiden tarkka koostumus.

Kun vesinäytteiden koostumus on tunnettu, löydettyjen orgaanisten yhdisteiden hajoamista korkeassa paineessa ja lämpötilassa voisi simuloida esimerkiksi autoklaavikokeilla. Kirjallisuuden perusteella orgaanisten yhdisteiden hajoaminen vesi-höyrykierrossa tunnetaan suhteellisen huonosti.

Rautapohjaisen koagulaatiokemikaalin käyttö tulisi tutkia, sillä tunnetusti ne ovat tehokkaampia orgaanisten yhdisteiden poistossa kuin yleisesti käytetyt rautapohjaiset kemikaalit. Perinteisesti rautapohjaisia koagulaatiokemikaaleja on vältetty niiden korroosio- ja likaamisvaaran vuoksi, erityisesti teollisuudessa.

Jatkotutkimusta voisi tehdä myös UV-säteilyn käytön osalta, sillä kokeissa käytetyt lamput olivat käyttötarkoitukseen (orgaanisten yhdisteiden hajotukseen) sopimattomia.

15. Lähteet

1. Huber, S.A. *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 105-116.
2. Passell, T.O. *Power Eng.* **1993**, 97, 19-23.
3. Sadler, M.A.; Shields, K.J. *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 95-104.
4. Bödeker, J.; Gray, R.; Gare, S. *VGB PowerTech* **2002**, 9, 89-96.
5. Karttunen, E. (toim.), *RIL 124-2 Vesihuolto II*, Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, Vammala, **2004**, ss. 53-226.
6. Crawford, H.B. (toim.), *Water Quality and Treatment*, 4. painos, McGraw-Hill, New York, **1990**, ss. 269-366.
7. Spellman, F.R. *Handbook of Water and Wastewater Plant Operations*, 2. painos, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2009**, ss. 72-73.
8. Berger, M. *Flokkauksen anatomia*, Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi, **1985**, ss. 75-76.
9. Salmela, T.; Sillanpää, M. *Vesitekniikan kemialliset prosessit*, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Oulu, **2001**, ss. 5-41.

10. Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, 8. painos, Oxford University Press, Oxford, **2005**, ss. 704-706, ss. 920-921.
11. Benjamin, M.M. *Water Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **2002**, s. 590.
12. Daintith, J. (toim.), *Oxford Dictionary of Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2004**, s. 205.
13. Benefield, L.D.; Judkins, J.F.; Weand, B.L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1982**.
14. Shaw, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co., Sussex, **1966**, ss. 137-152.
15. Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.T.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer*, Elsevier, Amsterdam, **1948**, s. 205.
16. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Inorganic Chemistry*, 4. painos, Oxford University Press, Oxford, **2006**, ss. 123-124.
17. Aromaa, A. *Comparing alum and ferric salt in surface water treatment*, diplomityö, Oulun yliopisto, Oulu, **2000**.
18. Jiang, J.; Graham, N.; André, C.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. *Water Res.* **2002**, 36, 4064-4078.
19. Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, ss. 6.31-13.24.
20. Stumm, W.; Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry*, 2. painos, John Wiley & Sons, New York, **1981**.
21. Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. *J. Environ. Manage.* **2007**, 85, 833-846.
22. Aktaş, Ö.; Çeçen, F. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2007**, 59, 257-272.
23. Yuen, F.K.; Hameed, B.H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 149, 19-27.
24. Lim, J.; Okada, M. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, 12, 277-282.
25. Sheintuch, M.; Matatov-Meytal, Y.I. *Catal. Today* **1999**, 53, 73-80.
26. Nakano, Y.; Hua, L.Q.; Nishijima, W.; Shoto, E.; Okada, M. *Water Res.* **2000**, 34, 4139-4142.

27. Crittenden, J.C.; Trussell, R.R.; Hand, D.W.; Howe, K.J.; Tchobanoglous, G. *Water Treatment Principles and Theory*, 2. painos, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2005**, ss. 248-1034.
28. Rautenbach, R.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
29. Thorsen, T. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 105-122.
30. Fedorenko, V.I. *Pharm. Chem. J.* **2003**, 37, 157-160.
31. Tiyarov, M.A.; Konstantinova, N.A.; Sharov, Y.V.; Sobolev, G.V. *Chemical & Petroleum Engineering* **2004**, 40, 379-383.
32. Sincero, A.P.; Sincero, G.A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*, IWA Publishing, cop., London, **2003**, ss. 467-733.
33. Fukuzaki, S. *Biocontrol Sci.* **2006**, 4, 147-157.
34. Wattie, E.; Butterfield, C. *Public Health Reports* **1944**, 59, 1661-1671.
35. Gates, D.J. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1998**, 90, 8-10.
36. Hoehn, R.C.; Ellenberger, C.S.; Gallagher, D.L.; Wiseman, E.V., Jr *J. - Am. Water Works Assoc.* **2003**, 95, 141.
37. Hoehn, R.C.; Dietrich, A.M.; Farmer, W.S.; Orr, M.P.; Lee, R.G.; Aieta, E.M.; Wood, D.W.; Gordon, G. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1990**, 82, 166-172.
38. Langlais, B.; Reckhow, D.A.; Brink, D.R. (toim.), *Ozone in water treatment: applications and engineering*, Lewis Publishers, Chelsea, **1991**, ss. 2-19.
39. Kusakabe, K.; Aso, S.; Hayashi, J.; Isomura, K.; Morooka, S. *Water Res.* **1990**, 24, 781-785.
40. Camel, V.; Bermond, A. *Water Res.* **1998**, 32, 3208-3222.
41. Singer, P.C. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 25-30.
42. Reckhow, D.A.; Singer, P.C. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1990**, 82, 173-180.
43. U.S. Environmental Protection Agency, *Disinfectants and disinfection byproducts: final rule*, www-sivusto. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2006/January/Day-04/w03.pdf> (haettu 27.10.2009).

44. EU-direktiivi 98/83/EC: On the quality of water intended for human consumption, www.sivusto. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF> (haettu 27.10.2009).
45. Krasner, S.W.; McGuire, M.J.; Jacangelo, J.G.; Patania, N.I.; Reagan, K.M.; Aieta, E.M. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1989**, *81*, 41-53.
46. Fedorenko, V.I. *Pharm. Chem. J.* **2004**, *38*, 35-40.
47. Huhtinen, M. *Höyrykattilateknikka*, Edita, Helsinki, **2000**.
48. Leinonen, H. *Removal of Harmful Metals from Metal Plating Waste Waters Using Selective Ion Exchangers*, Helsingin yliopisto, Helsinki, **1992**, ss. 6-7.
49. Bourke, M.; Wright, P.; Dunn, M.; Blattman, J. *Use of a magnetic ion exchange resin for the removal of dissolved organic carbon to allow compliance with the EPA's D/DBP rule at the NETMWD WTP*, Texas AWWA Conference, **2004**.
50. Bolto, B.A. *Desalination* **1996**, *106*, 137-143.
51. Singer, P.; Boyer, T.; Holmquist, A.; Morran, J.; Bourke, M. *J. - Am. Water Works Assoc.* **2009**, *101*, 65-75.
52. Cornelissen, E.R.; Moreau, N.; Siegers, W.G.; Abrahamse, A.J.; Rietveld, L.C.; Grefte, A.; Dignum, M.; Amy, G.; Wessels, L.P. *Water Res.* **2008**, *42*, 413-423.
53. Eriksson, J.; Kostamo, V.; Pikku-Pyhältö, R.; Perttala, T.; Huhtinen, M.; Sjöholm, P.; Tolvanen, A. *Höyryopas*, Valtion painatuskeskus, Espoo, **1989**, ss. 11-24.
54. Salmi, V.; Mäkelä, A.; Kalvas, A.; Tolvanen, T. (toim.), *Vesikirja*, 5. painos, Amer-yhtymä Oy Weilin+Göös, Helsinki, **1988**, ss. 118-130.
55. Vakkilainen, E.; teoksessa *Chemical Pulping*, Gullichsen J.; Fogelholm C. (toim.), Fabet Oy, Helsinki, **1999**, ss. 96-130.
56. Vakkilainen, E. K. *Development of recovery boiler technology*; Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification, **2003**, ss. 1-23.
57. vanLoon, G.W.; Duffy, S.J. *Environmental Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2000**, ss. 237-255.
58. Jones, M.N.; Bryan, N.D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *78*, 1-48.
59. Grasso, D.; Chin, Y.P.; Weber, W.J. *Chemosphere* **1990**, *21*, 1181-1197.
60. Huber, S.A.; Frimmel, F.H. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2122-2130.

61. Hesse, S.; Kleiser, G.; Frimmel, F.H. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 1-7.
62. Leenheer, J.A.; Croué, J. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 18A-26A.
63. Heijboer, R.; van Deelen-Bremer, M.H.; Butter, L.M.; Zeijseink, A.G.L. *PowerPlant Chemistry* **2006**, *8*, 197-202.
64. Vidqvist, M. *Promaint* **2008**, *2*, 26-29.
65. Vidqvist, M. *Kunnossapito* **2007**, *3*, 50-52.
66. Daniels, D.G. *Power* **2002**, *146*, 55.
67. Daniels, D.G. *Power* **2006**, *150*, 54.
68. Lépine, L.; Gilbert, R. In *In Physical Chemistry of Aqueous Systems*; Proceeding of 12th International Conference on the Properties of Steam; Begell House: New York, 1995; .
69. Hussey, D.F.; Foutch, G.L.; Ward, M.A.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., New York, **2009**, ss. 1-20.
70. Chow, C.W.K.; van Leeuwen, J.A.; Drikas, M.; Fabris, R.; Spark, K.M.; Page, D.W. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 97-104.
71. Hubel, R.E.; Edzwald, J.K. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1987**, *79*, 98-106.
72. Budd, G.C.; Hess, A.F.; Shorney-Darby, H.; Neemann, J.F.; Spencer, C.M.; Bellamy, J.D.; Hargette, P.H. *J. - Am. Water Works Assoc.* **2004**, *96*, 102-113.
73. Gregor, J.E.; Nokes, C.J.; Fenton, E. *Water Res.* **1997**, *31*, 2949-2958.
74. Aguiar, A.; Lefebvre, E.; Rahni, M.; Legube, B. *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 381-389.
75. Croue, J.P.; Violleau, D.; Bodaire, C.; Legube, B. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 207-214.
76. Ender, V.; Schumann, T.; Sachs, S.; Bernhard, G. *PowerPlant Chemistry* **2006**, *8*, 541-549.
77. Ender, V.; Kettner, B.; Schumann, T.; Hajdamowicz, S. *PowerPlant Chemistry* **2006**, *8*, 117-125.
78. Hilden, J. *Kunnossapito* **2005**, *6*, 72-77.

79. Park, N.; Kwon, B.; Sun, M.; Ahn, H.; Kim, C.; Kwoak, C.; Lee, D.; Chae, S.; Hyung, H.; Cho, J. *Desalination* **2005**, *178*, 161-169.
80. Tran, T.; Gray, S.; Bolto, B.; Farmer, T.D.; Collings, T.F. *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 1091-1096.
81. Siddiqui, M.; Amy, G.; Ryan, J.; Odem, W. *Water Res.* **2000**, *34*, 3355-3370.
82. Cho, J.; Amy, G.; Pellegrino, J. *Water Res.* **1999**, *33*, 2517-2526.
83. Fan, L.; Harris, J.L.; Roddick, F.A.; Booker, N.A. *Water Res.* **2001**, *35*, 4455-4463.
84. Farahbakhsh, K.; Svrcek, C.; Guest, R.K.; Smith, D.W. *Environ. Eng. Sci.* **2004**, *3*, 237-253.
85. Humbert, H.; Gallard, H.; Jacquemet, V.; Croué, J. *Water Res.* **2007**, *41*, 3803-3811.
86. Buecker, B. *Power Eng.* **2005**, *109*, 26-30.
87. Wang, J.; Wang, S.; Jin, M. *Desalination* **2000**, *132*, 349-352.
88. Wood, J. *Power Eng.* **2008**, *112*, 62.
89. Siyanytsya, V.; Kochkodan, V.; Goncharuk, V. *Desalination* **2008**, *223*, 91-96.
90. Glaze, W.H.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
91. Graham, N.J.D. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 141-148.
92. *Filtration and Separation* **2009**, *46*, 40-41.
93. Saitoh, T.; Nagai, H.; Imai, M.; Nakajima, K.; Tujimura, M. *Desalination* **1994**, *98*, 249-255.
94. Valtion säädöstietopankki, *Valtioneuvoston päätös juomaveden valmistamiseen tarkoitetun pintaveden laatuvaatimuksista ja tarkkailusta (366/1994)*, www-sivusto. <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1994/19940366> (haettu 1.10.2009).
95. Matilainen, A.; Iivari, P.; Sallanko, J.; Heiska, E.; Tuhkanen, T. *Environ. Technol.* **2006**, *27*, 1171-1180.
96. Oulun vesi, *Oulun vesi vuosikertomus 2008*, Viestintäkeskus, Oulu, **2009**, ss. 18-22.
97. Oulun veden käyttölaboratorio, julkaisematonta mittausdataa, **2009**.

98. Oulun vesi, *Oulun veden vedenpuhdistus*, www-sivusto.
http://www.oulunvesi.fi/veden_puhdistus.htm (haettu 24.8.2009).
99. Rohm and Haas Company, *Amberlite IRA96*, www-sivusto.
http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail.page?product=1120838 (haettu 23.2.2010).
100. Rohm and Haas Company, *Product Data Sheet: AMBERLITE IRA402 CL Resin*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, **2008**.
101. Rohm and Haas Company, *Product Data Sheet: AMBERLITE IR120 NA Resin*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, **2008**.
102. Valtion säädöstietopankki, *Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (461/2000)*, www-sivusto.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/kokoelma/2000/20000060.pdf> (haettu 1.10.2009).
103. Visco, G.; Campanella, L.; Nobili, V. *Microchemical Journal* **2005**, 79, 185-191.
104. GE Analytical Instruments *Sievers 900 Portable Carbon Analyzer: Operation and Maintenance Manual*, **2006**.
105. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
106. Campos, M.L.A.M.; Nogueira, R.F.P.; Dametto, P.R.; Francisco, J.G.; Coelho, C.H. *Atmos. Environ.* **2007**, 41, 8924-8931.
107. Chemviron Carbon *FILTRASORB 300 and 400 -esite*, Calcon Carbon Corporation, **2004**.
108. Chemviron Carbon *AQUACARB™ 607C 14X40 -esite*, Calcon Carbon Corporation, **2004**.
109. Georgi, A.; Kopinke, F.-. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 58, 9-18.
110. Gerdes, E. *Filtr. Sep.* **1997**, 34, 1040-1043.
111. International Fiber Corporation, *Solka-Floc®*, www-sivusto.
<http://www.ifcfiber.com/products/solkafloc.php> (haettu 15.2.2010).
112. Reklaitis, G.V. *Introduction to Material and Energy Balances*, John Wiley & Sons, New York, **1983**, ss. 7-8.
113. Karjunen, T. *Voimalaitosten vesivertailun yhteenveto 2009*, Boildec Oy, **2009**, ss. 14-16.

Liite 1. TOC-mittausdata laitosten vertailussa

TOC = Total Organic Carbon (ppm)

IC = Inorganic Carbon (ppm)

TC = Total Carbon (ppm)

Stora Enso

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,9	1,88	12,8	0,071	0,65 %
Flotaation jälkeen	3,58	1,62	5,21	0,092	2,56 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,68	1,43	4,11	0,000	0 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,58	0,891	3,47	0,000	0 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 2)	0,365	0,867	1,23	0,001	0,19 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,19	0,136	0,326	0,004	1,87 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,162	0,125	0,287	0,004	2,18 %

8.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12	2,03	14	0,000	0
Flotaation jälkeen	3,96	1,66	5,61	0,078	1,97 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,94	1,55	4,5	0,000	0
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,96	0,932	3,88	0,007	0,24 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 1)	0,387	0,832	1,22	0,003	0,73 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,477	0,354	0,83	0,003	0,59 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,327	0,893	0,416	0,001	0,22 %

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	1,91	14,7	0,141	1,11 %
Flotaation jälkeen	3,29	1,41	4,7	0,000	0,00 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,71	1,56	4,27	0,007	0,26 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,56	0,761	3,33	0,007	0,28 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 3)	0,64	1,26	1,9	0,001	0,18 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,176	0,186	0,362	0,001	0,40 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,19	0,119	0,309	0,001	0,76 %

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,6	1,87	13,5	0,000	0
Flotaation jälkeen	3,29	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,79	1,6	4,39	0,007	2,50 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,75	1,19	3,94	0,007	0,26 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,176	0,161	0,335	0,004	2,04 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	1,6	0,183	0,342	0,001	0,44 %

Kemira

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,9	1,89	12,8	0,071	0,65 %
Flotaation jälkeen	3,24	1,6	4,84	0,028	0,87 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,4	1,46	3,86	0,014	0,59 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,39	1,18	3,56	0,000	0 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,463	3,05	3,52	0,018	3,97 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,143	0,065	0,207	0,009	6,45 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,125	0,067	0,192	0,002	1,69 %
Kirkasvesisäiliö	0,13	0,137	0,267	0,004	3,26 %

8.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	2,08	14,8	0,000	0 %
Flotaation jälkeen	3,39	1,6	4,99	0,028	0,83 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,73	1,31	4,05	0,007	0,26 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,71	1,58	4,29	0,007	0,26 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,518	3,42	3,94	0,016	3 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,179	0,073	0,252	0,008	4,33 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,167	0,070	0,237	0,012	7,35%*
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,6	1,88	14,5	0,000	0 %
Flotaation jälkeen	3,53	1,48	5	0,000	0,00 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,85	1,52	4,37	0,007	0,25 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,76	0,647	3,41	0,000	0,00 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,438	0,085	0,522	0,004	0,81 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,144	0,070	0,213	0,002	1,48 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,188	0,145	0,333	0,005	2,63 %
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,5	1,83	13,3	0,141	1,23 %
Flotaation jälkeen	-	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,44	1,56	4	0,021	0,87 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,41	1,21	3,62	0,000	0,00 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,495	2,09	2,58	0,003	0,57 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,128	0,071	0,2	0,002	1,65 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,155	0,107	0,263	0,005	3,18 %
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

Oulun vesi (Hintta)

24.9.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11	1,94	12,9	0,071	0,64 %
Flotaation jälkeen	3,58	0,821	4,39	0,007	0,74 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,25	1,74	4	0,007	0,20 %
Otsonoinnin jälkeen	2,18	1,695	3,88	0,021	0,98 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,79	2,1	3,89	0,000	0 %
Akt.hiilis. (10) jälkeen	1,79	2,07	3,87	0,007	0,39 %
Akt.hiilis. (11) jälkeen	1,73	2,2	3,93	0,028	1,63 %
Akt.hiilis. (12) jälkeen	1,41	1,98	3,38	0,028	2,01 %
Lähtevä vesi	2	7,96	9,96	0,050	2,48 %

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,8	1,88	12,7	0,141	1,31 %
Flotaation jälkeen	2,31	1,52	3,83	0,007	0,31 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,13	1,41	3,54	0,014	0,66 %
Otsonoinnin jälkeen	2,04	1,51	3,56	0,000	0 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,68	1,99	3,66	0,007	0,42 %
Lähtevä vesi	1,83	7,74	9,57	0,021	1,16 %

8.10.

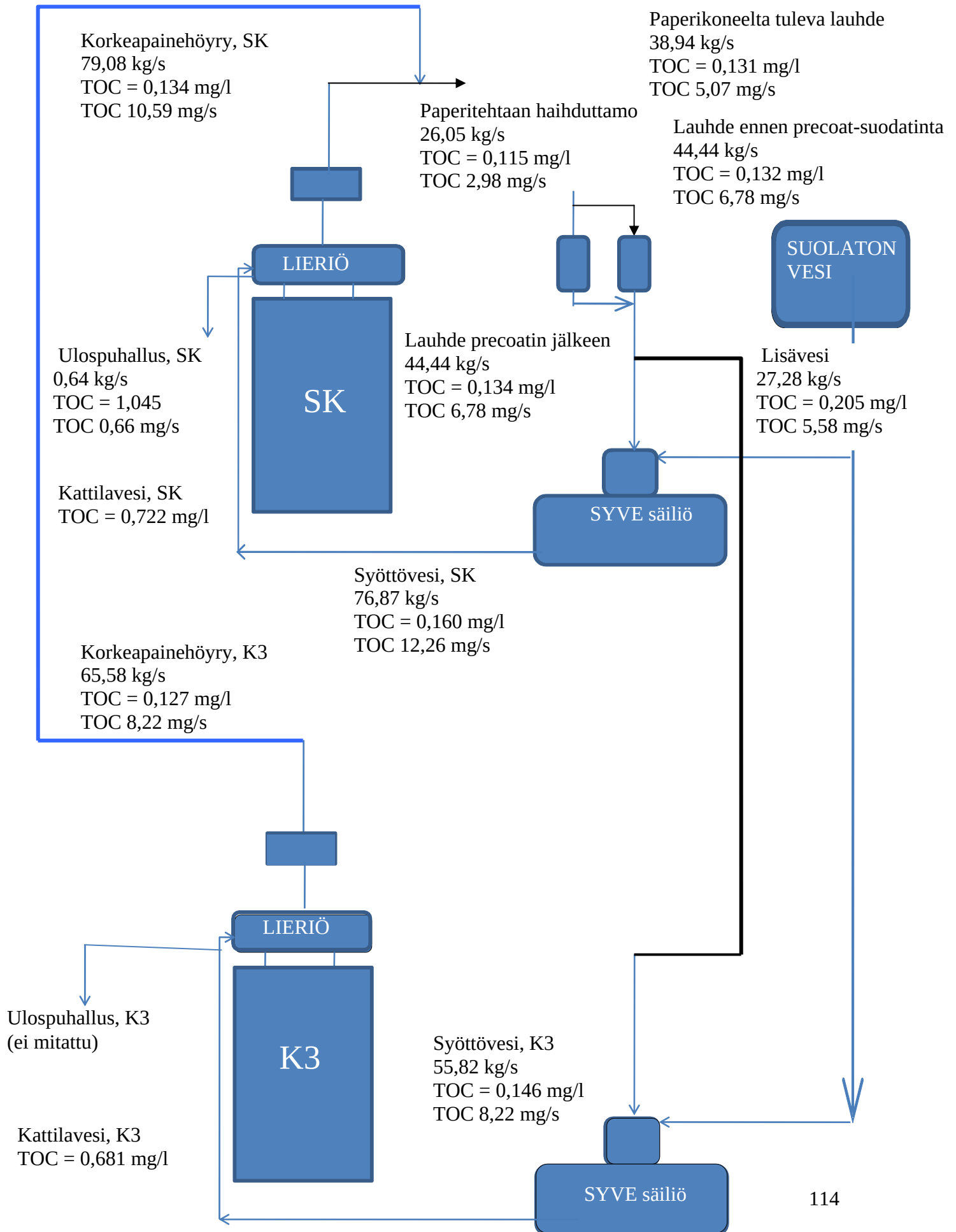
Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,6	2,15	14,7	0,071	0,56 %
Flotaation jälkeen	2,34	1,73	4,07	0,007	0,30 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,12	1,86	3,98	0,007	0,33 %
Otsonoinnin jälkeen	2,06	1,62	3,69	0,007	0,34 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,75	5,05	6,8	0,021	1,22 %
Lähtevä vesi	1,76	7,67	9,44	0,021	1,20 %

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	1,88	14,6	0,000	0,00 %
Flotaation jälkeen	2,33	1,62	3,96	0,028	1,21 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,09	1,97	4,06	0,000	0,00 %
Otsonoinnin jälkeen	2,04	1,81	3,86	0,007	0,35 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,65	1,75	3,39	0,007	0,43 %
Lähtevä vesi	1,8	7,95	9,76	0,035	1,96 %

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,6	-	-	-	-
Flotaation jälkeen	2,42	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,14	-	-	-	-
Otsonoinnin jälkeen	2,05	-	-	-	-
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,7	-	-	-	-
Lähtevä vesi	1,94	-	-	-	-



APPENDIX XV

**Oulu University,
Reduction of TOC from recovery boiler make-up water –
Further research 12.3.2010**

Aktiivihiihisiuodatuksen soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa

1 Tausta

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle - projektia ja sen Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Projekti on jatkotutkimus Oulun yliopiston kemian laitoksella tehtyyn pro gradu -tutkimukseen "Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) alentaminen".

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Tutkimuksessa selvitetään aktiivihiihisiuodatuksen liittyen seuraavia asioita:

- integrointi suolanpoistolaitoksen osaksi:
 - Suolanpoistolaitoksessa pääosan orgaanisesta aineesta (TOC) poistavat anioninvaihtimet. Tutkimuksessa totesimme että aktiivihiihisiuodatuksella voitiin poistaa merkittävä ja tärkeäosa jäljelle jääneestä orgaanisesta aineesta. Saimme myös viitteitä että poistoprosessi oli noin 50 %:sesti biologista. Jatkossa on tarve tutkia onko tarvetta käynnistää ja avustaa biologista prosessia aktiivihiihisiuodattimessa.
 - Aktiivihiihisiuodatuksen lopputuotteita ei ole tunnistettu tunnetta ja on selvitettävä kuinka paljon jo aktiivihiihisiuodatuksessa alentunutta TOC-tasoa voidaan vielä mahdollisesti lisäalentaa sitä seuraavalla suolanpoistolla (MB – peti). On ajatuksia että aktiivihiihisi pilkkoesaan orgaanista ainetta aikaansaa sen muutumisen varaukselliseksi yhdisteiksi jotka voitaisiin poistaa MB vaihtimessa. Tässä suunnitellussa kytkennässä aktiivihiihisi suodatus on kytkennässä K – A1 – A2 – AC – MB. Tutkimus toteutetaan liittämällä kokeilukäytössä olevan aktiivihiihisiuodattimen jälkeen vastaavan kokoinen ioninvaihto (MB) suodin ja suorittamalla riittävät ja kattavat mittaukset.
- mitoitukseen liittyviä kysymyksiä.
- käyttöjakson pituus suodatettaessa vesiä, joiden TOC-pitoisuus on n. 200 - 400 ppb
- veden ja siinä olevan orgaanisen aineen koostumusten analyysseja ennen ja jälkeen suodatuksen

Tehdyssä tutkimuksessa todettiin laitosvertailun avulla rauta (III) kemikaaleilla saavutettavan vedenpuhtauden suhteen merkittävästi parempia tuloksia verrattuna Al- kemikaaleihin. Tarkoitus on selvittää teknillis- taloudellisia kysymykset siirtäessä rauta(III)-pohjaisten koagulointikemikaalien käytöstä Al- pohjaisista kemikaaleihin. Toteusvaihtoehdot tämän vaiheen osalta ovat vielä suunnittelussa.

Raakavesi- vedenpuhdistusprosessin /Vesi-höyrykierron eri näytteiden koostumus analysoidaan.

Veden kvalitatiiviset analyysit toteutetaan tilaustyönä sopivassa laboratoriossa.

3 Organisointi