

Liite I

**Maija Vidqvist, Teollisuuden Vesi Oy – loppuraportti:
TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden
valmistukseen**

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	AKTIIVIHIIILISUODATUS	50
6.1	Yleistä	50
6.2	Aktiivihiihliuodattimen mitoituksesta	54
6.3	Aktiivihiihliuodatin puhtaan veden valmistuksessa.....	58
6.4	Biologisesti aktiivinen aktiivihiihliuodatin (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 ionisoituihin ja ionisoitumattomiin.

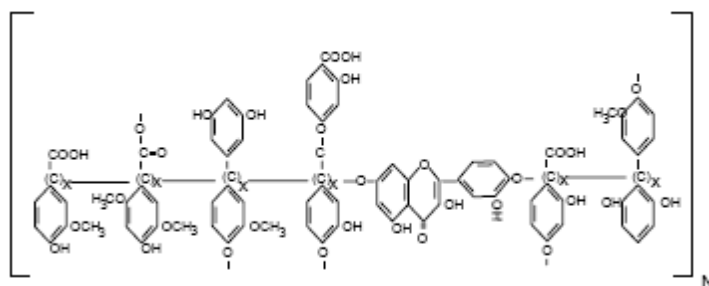
Vallitsevan käsityksen mukaan veden orgaanisen aineen pääluokat ovat (1):

- 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.

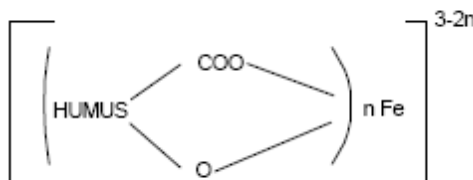
Polysakkaridit eivät pääsääntöisesti poistu ioninvaihdossa, vaan ne on erotettava vedestä muilla keinoin. Kemiallisella käsittelyllä, koaguloinnilla ja flokkuloinnilla on mahdollisuus päästä erittäin pieniin polysakkaridipitoisuuksiin. Biologisesti aktiivisilla suodattimilla on myös tietyissä tapauksissa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



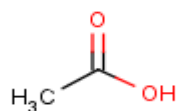
Kuva 2. Humuksen ja raudan välinen sidos – kompleksin muodostus (4)

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

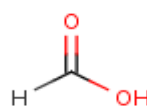
Humuksen hajoamistuotteet ovat luonnollinen seuraus humuksen läsnäolosta. Osa humuksesta hajoaa molekyylipainolta 300 – 450 g/mol painoisiksi yhdisteiksi. Nämä yhdisteet poistuvat varsin huonosti perinteisessä flokkausprosessissa. Tämä osa orgaanisesta aineesta on mahdollisuus poistaa ioninvaihdoilla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

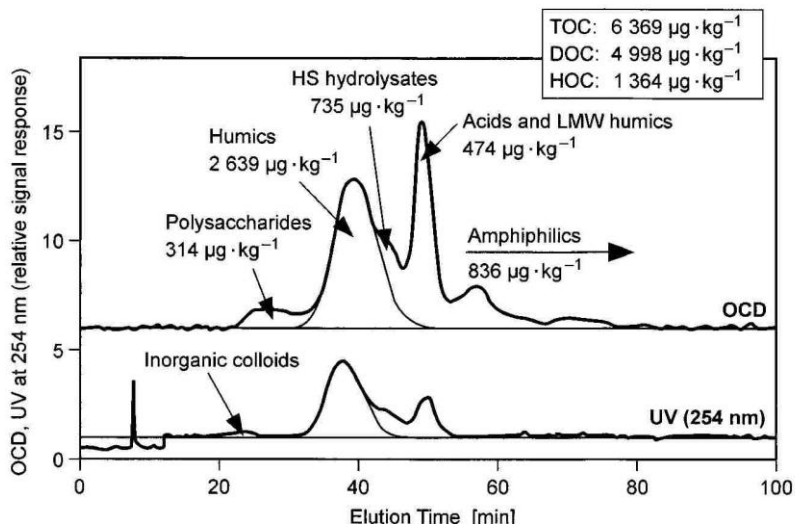
Kuva 3. Etikkahapon ja muurahaishapon rakennekaavat.

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.

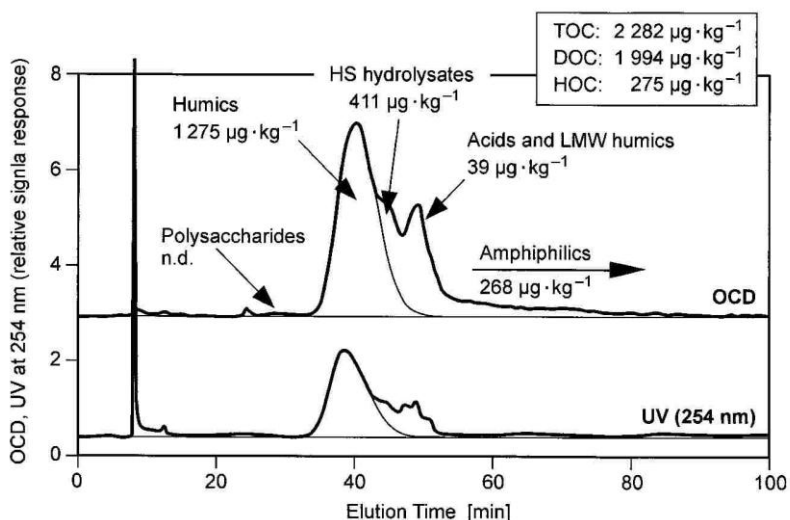
Lähes kaikki orgaaninen aines ioninvaihdon syöttövedessä on luonnon orgaanista ainesta. NOM on peräisin luonnon biologisista prosesseista ja täten raakavesilähde vaikuttaa sekä NOM:n laatuun, että määrään huomattavasti. Pohjavesillä ja pintavesillä on selkeitä laatueroja tarkasteltaessa niiden sisältämää 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 selektiivisyystaulukoita 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

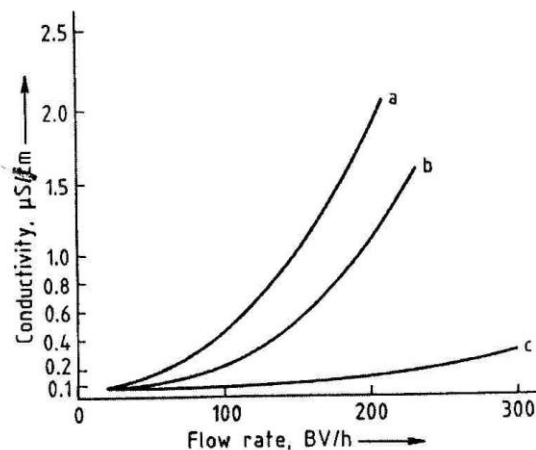
Ideaaltilanteessa ioninvaihtoreaktiot ovat tasapainoreaktioita jäljempänä esitettyjen reaktioyhtälöiden mukaisesti. Käytännön prosesseissa ioninvaihtotapahtuma on paljolti riippuvainen olosuhteista, joilla prosessia ajetaan esim. lämpötila, hartsipatjan paksuus, elvytysaste, käsiteltävän veden koostumus, 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.

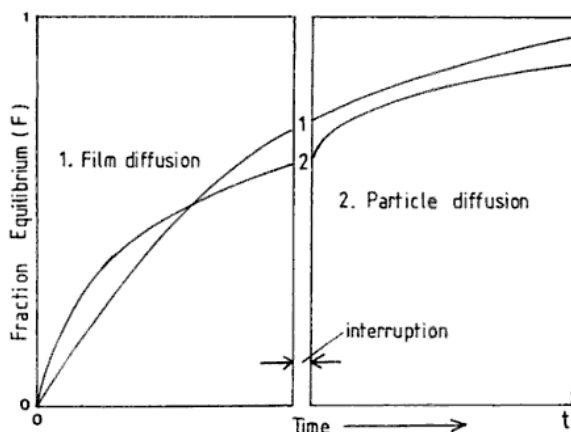
Virtausnopeuden kasvattaminen lisää aina ns. kineettistä vuotoa, joka on erotettava varsinaisesta ioninvaihtotapahtumasta ja filmidiffuusion nopeutumisesta virtausnopeuden kasvaessa. Kineettisellä vuodolla tarkoitetaan sitä osaa ioneista, joka ei kohtaa hartsia vaihtimen läpi mennessään. Kineettinen 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):

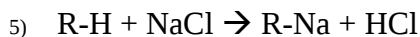
- 1) $2\text{RCOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 3) $\text{RCOOH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{ei reaktioita}$
- 4) $2\text{RCOOH} + \text{CaCl}_2 \leftarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl}$

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:

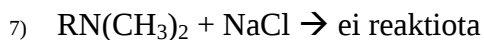


R = kiinteä hartsin runko

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 multivalettisen 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.

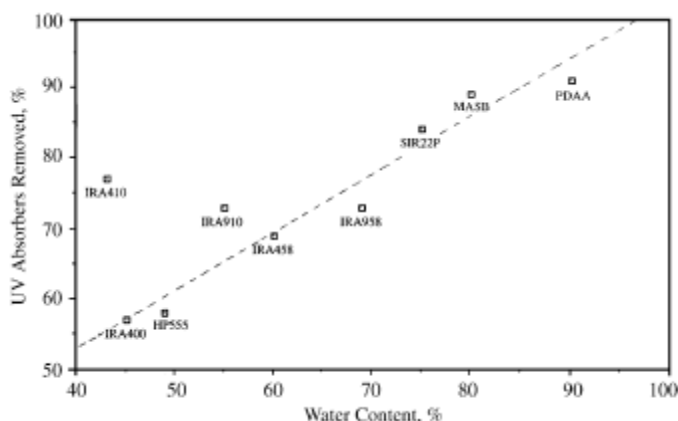
2.2 Ioninvaihtohartsit

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.

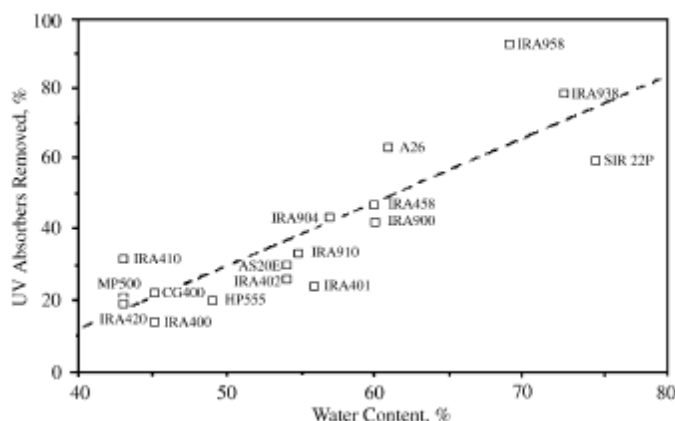
Styreeni ja akryyli hartseilla perusrungon valmistusaine on eri. Tästä seuraa ominaisuuseroja kuten:

- 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 SiO_2 poisto on keskeistä. On tärkeää, että anionihartsin elvytys voidaan tehdä yli 40 °C lämpötilassa. Korkea lämpötila edistää SiO_2 liukoisuutta ja nopeuttaa SiO_2 poistumista hartsista elvytyksen aikana. Hartsiin jäävä SiO_2 johtaa suurempaan SiO_2 vuotoon käyttöjakson aikana (11).

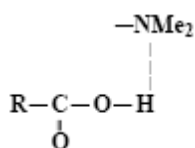
Funktionaalinen ryhmä voi anionihartsissa olla joko kvaternäärinen, tertiäärinen tai sekundäärinen. Kvaternäärinen ryhmä on hyvin emäksinen ja tällöin hartsi on ns. vahva anionihartsi. Vahvoja hartseja on tyyppiä I ja II. Tyypin I kvaternäärisyys syntyy kolmesta metyyli-ryhmästä ja tyypin II kahdesta metyyli-ryhmästä ja yhdestä etyyli-ryhmästä. 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.

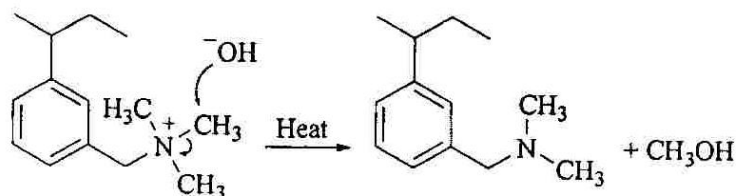
Stabiilisuus ja käyttöikä ovat keskeisiä tekijöitä hartsin käyttötaloudessa. Useiden vuosien käyttöiät ovat saavutettavissa oikealla käytöllä ja syöttöveden esikäsittelyllä. Uusista hartseista vapautuu käyttöönnoton jälkeen pieniä määriä valmistusprosessin jäljiltä siinä olevia aineita (10 – 50 ppb TOC). 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)

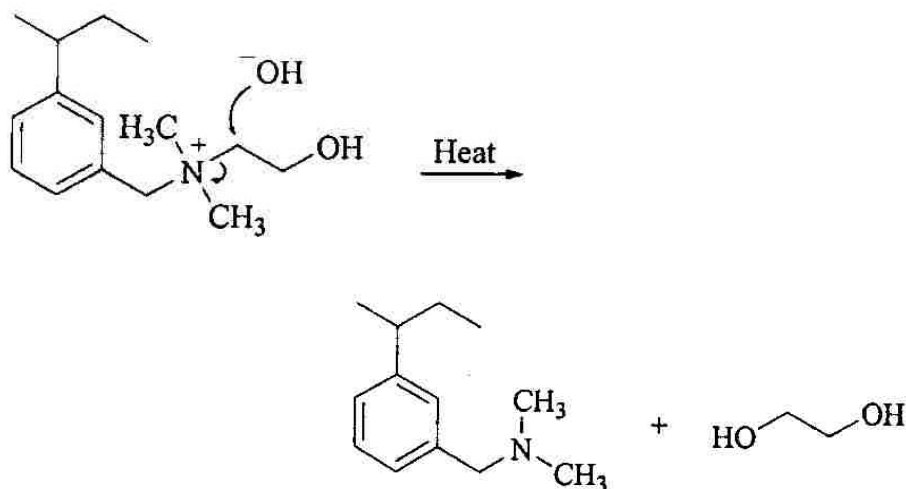
Feed Temperature °C (°F)	Gel, Standard Crosslink	Gel, High Crosslink	Macroporous
5-10 (40-50)	0.3	0.5	1.0
10-15 (50-60)	0.2	0.3	0.8
15-20 (60-70)	0.1	0.2	0.6
20-30 (70-85)	< 0.1	0.1	0.5
> 30 (> 85)	Absent	< 0.1	< 0.5

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).

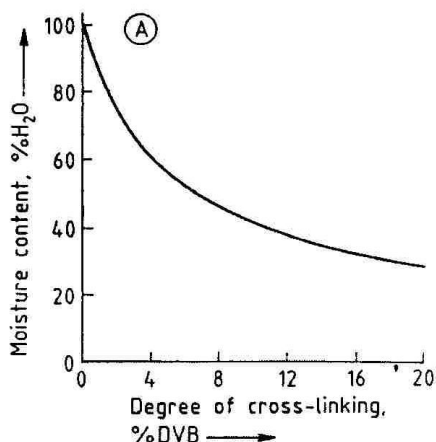
Partikkelikoko on kompromissi mahdollisimman nopean ioninvaihtotapahtuman ja kasvavan painehäviön välillä. Pienessä hartsipartikkelissa paranee nimenomaan partikkelidiffuusio, joka on orgaanisen aineen poiston kannalta määräävä. Nykyään myytävät hartsit ovat pääsääntöisesti laatua, joiden partikkelikokojakauma 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:

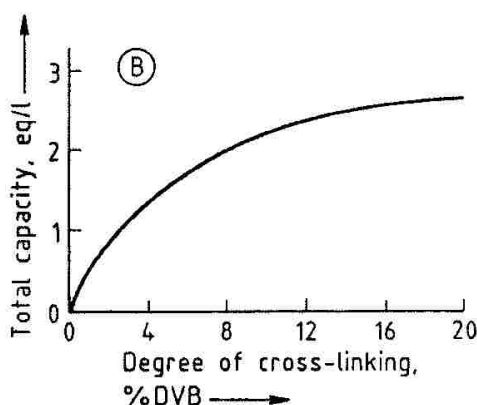
$$MHC = (P_{\text{kostea}} - P_{\text{kuiva}}) / P_{\text{kostea}}$$

$$MHC = \text{Moisture Holding Capacity}$$

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.

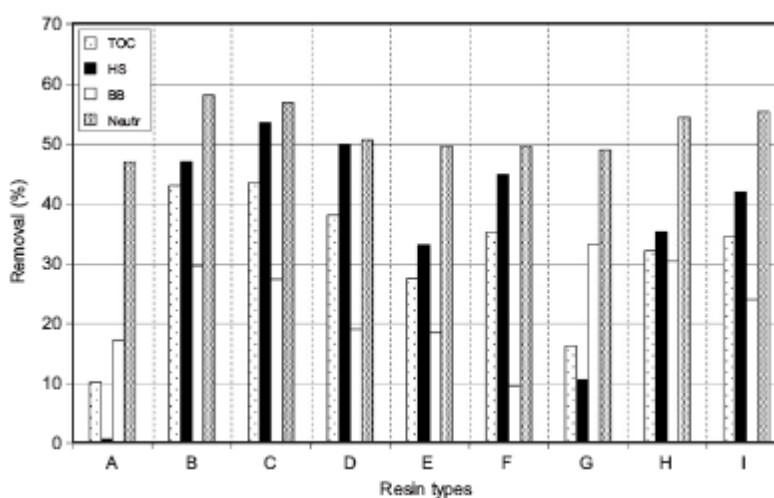
B. Bolton tutkimuksien tuloksia on käsitelty edellä. Alla taulukossa 5 ja kuvaajassa 15 sekä 16 esitetään tutkittujen hartsien ominaisuuksia sekä keskeisiä tuloksia *E.R.Cornelissenin* (5) tutkimuksesta. Esitetyssä tutkimuksessa määritettiin kaupallisten anionihartsien orgaanisen aineen tasapainokapasiteettia 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.

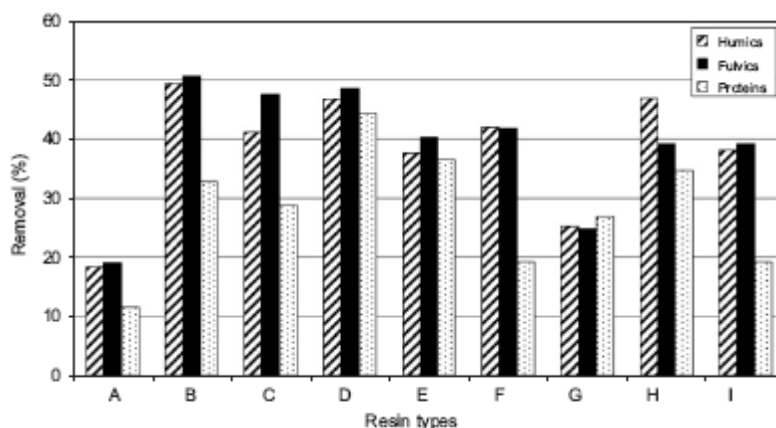
Taulukko 5. *E.R.Cornelissenin* tutkimuksessa käytettyjen hartsien ominaisuuksia (5).

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

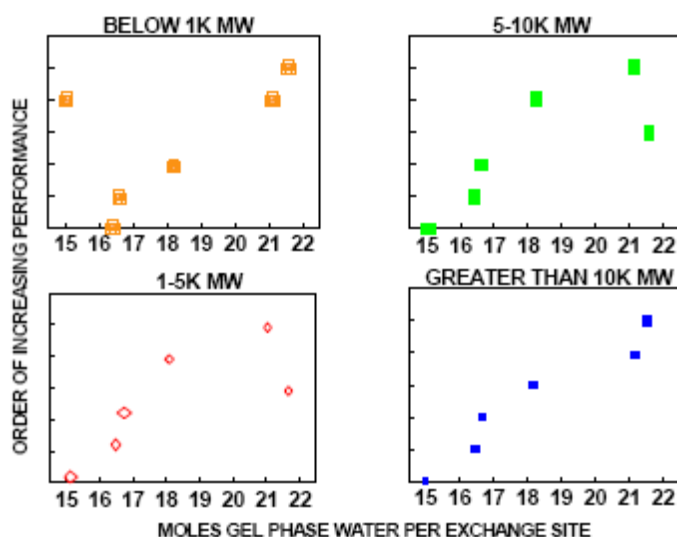
^a S = strong base; W = weak base.
^b MP = macroporous.



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:

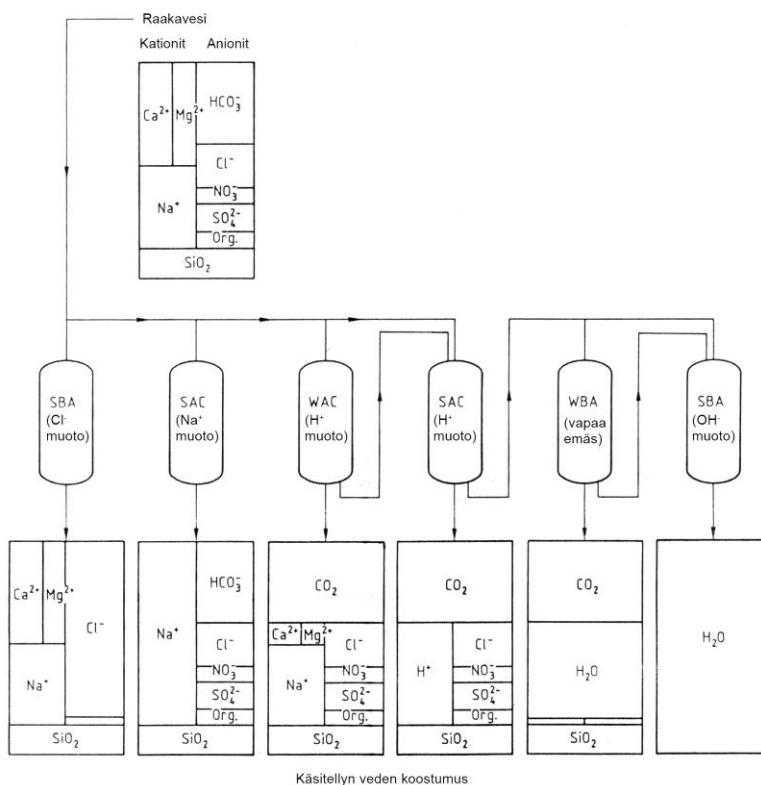
- Kaupallisten makrohuokoisten hartsien geelifaasin vesipitoisuus on usein niin pieni, että ne eivät toimi hyvin orgaanisen aineen poistossa. Makrohuokoisten hartsien kyky poistaa orgaanista ainetta paranee, kun geelifaasin huokoisuus kasvaa. Yhtä suuren geelifaasin vesipitoisuuden omaavista geeli- ja 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 CO₂-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 (H₂SO₄ 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 karboksyyliyhdyntöryhmien 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.

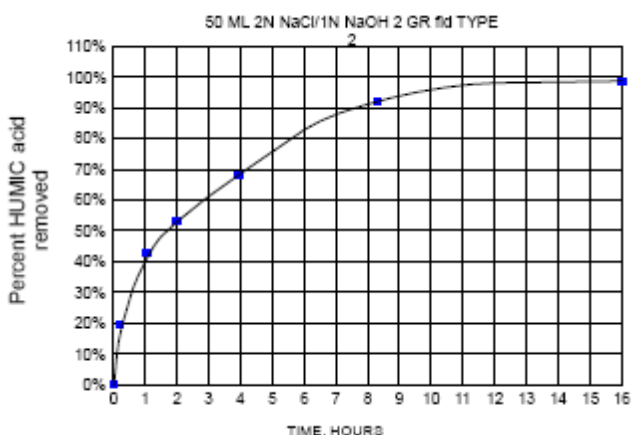
Humussuodattimen käyttöjakso etenee siten, että käyttöjakson alussa anioniharts poistaa muiden anionien lisäksi jonkin verran bikarbonaattia eli alkaliteettia (HCO_3^-). Jakson tässä vaiheessa tuoteveden pH putoaa. Jakso etenee niin, että korkeamman selektiivisyyden omaavat (mm. NO_3^- , SO_4^{2-} ja 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).

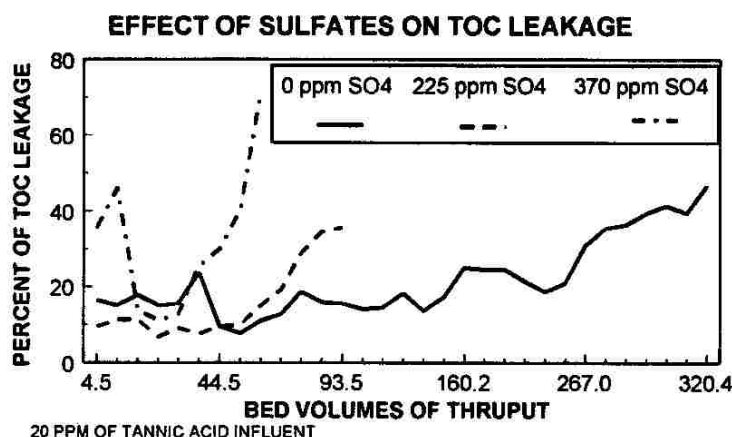
Korkea pH lisää orgaanisten aineiden liukoisuutta ja ionisoitumista. Humus happojen karboksyyliyhdyntien pK arvojen on määritetty olevan välillä 1 – 6 (10). Kun elvytykseen käytettävä suolaliuos alkaloidaan lipeällä (NaOH) pysyvät orgaaniset aineet ionisoituneena kunnes ehtivät ulos hartsista. Hartsin ulkopuolella orgaanisten aineiden pitoisuudet saattavat nousta liukoisuuden kannalta liian suuriksi ilman hydroksidi (OH^-) ylimäärää. Meyers jne. (10) tutkivat suolaliuoksen alkaloimisen vaikutusta elvytystulokseen ja huomasivat, että samassa ajotilanteessa ilman lipeää elvytetystä humussuodattimesta orgaaninen aine poistui keksimäärin 1,6 BV (*Bed Volume, pettilavuus*) elvytyskemikaalisyötön 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.

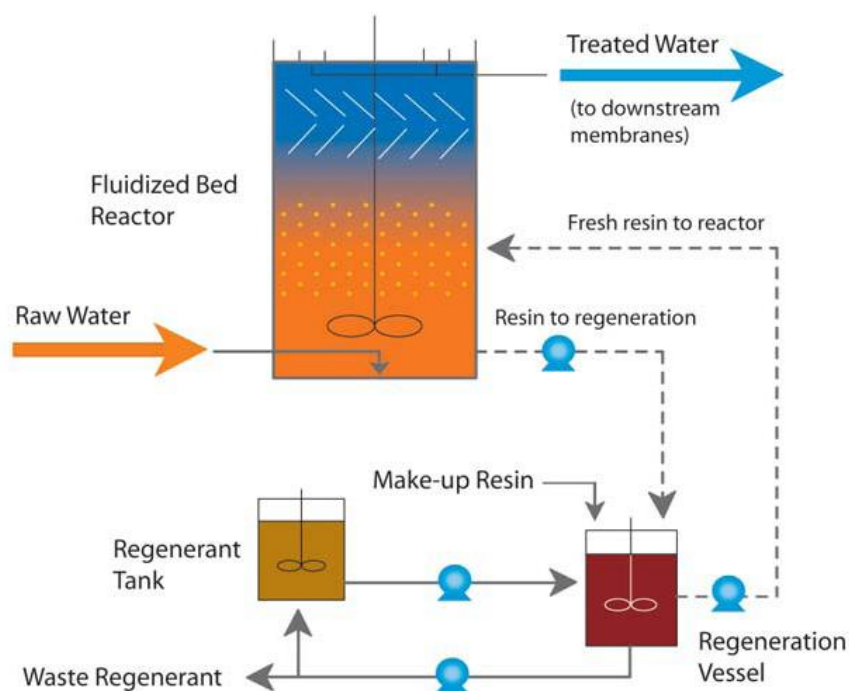
2.3.2 MIEX® prosessi

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. Jatkuvatoimisen 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).

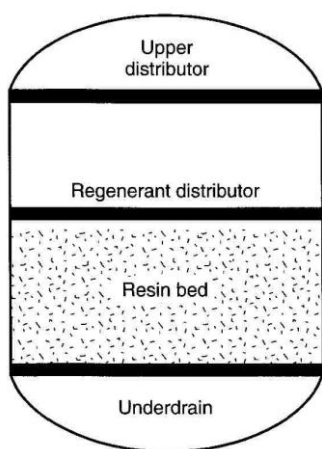
MIEX® prosessia on onnistuneesti käytetty esim. RO (*Reverse Osmosis*) laitosten esikäsittelynä perinteisen kemiallisen käsittelyn sijasta sekä korvamaan aktiivihiiliprosesseja (18). RO-kalvojen orgaanista likaantumista aiheuttaa ensisijaisesti liuennut ionisoitunut aines, eikä sameutena näkyvä niukkaliukoinen 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 varteenotettavan vaihtoehdon perinteiselle humussuodattimelle. Jatkuvatoimisen prosessin etuja ovat tehokkaampi tilan ja elvytysuolan käyttö sekä käsitellyn veden tasainen laatu.

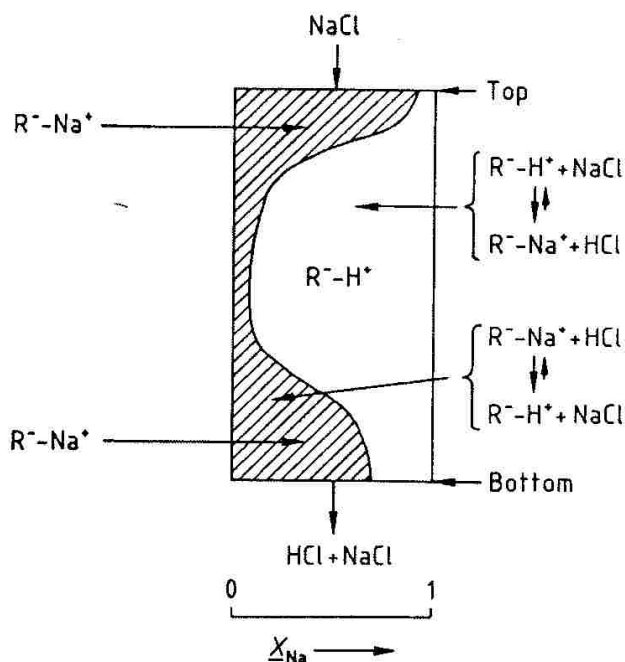
2.3.3 Myötävirta täyssuolanpoisto

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.



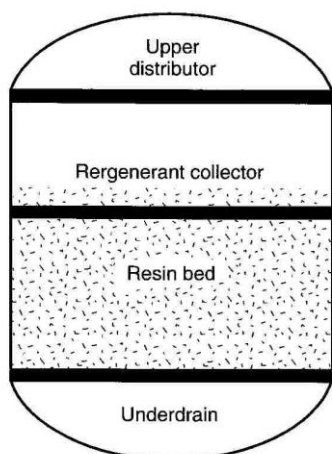
Kuva 23. Myötävirtaelvytteisessä kationinvaihtimessa tapahtuva "itse-elvytminen" (7).

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.

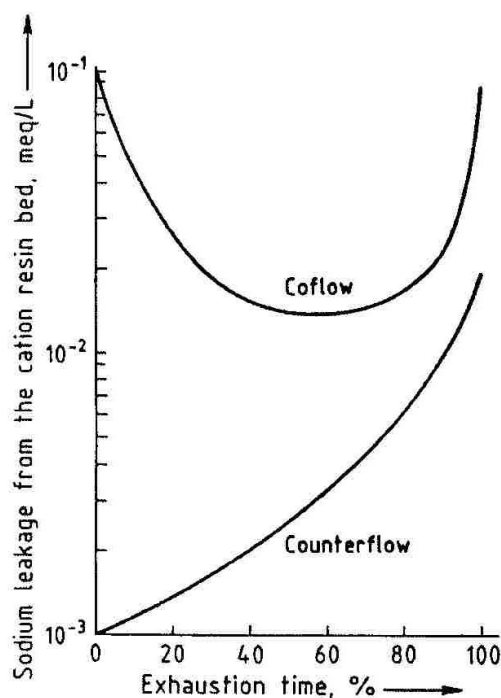
Puutteistaan johtuen myötävirtaprosessissa joudutaan käyttämään enemmän hartsia ja elvytyskemikaalia tuotettua vesimäärä kohden verrattuna muihin prosesseihin. Ylimäärät helpottavat orgaanisen aineen poistoa ja eritoten hartsin likaantumisen ehkäisyä.

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.



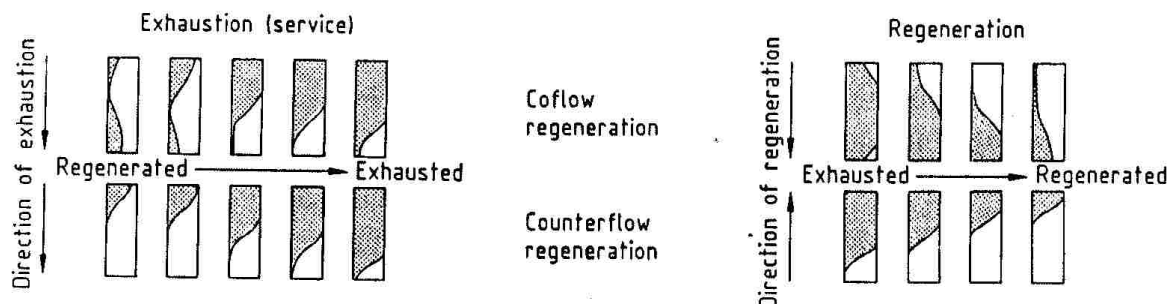
Kuva 24. Vastavirtaelvytteinen ioninvaihdin (12).



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 kemikaalisuuttimen 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

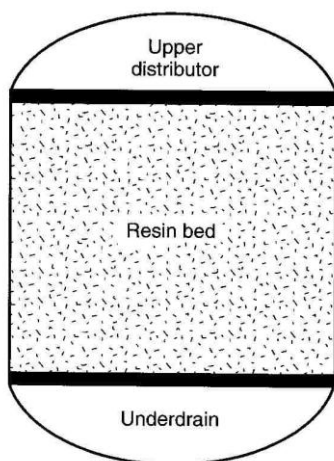
yläpuolelta huuhdellaan vastavirtaan jokaisen elvytyksen yhteydessä. Koko patjan vastavirtahuuhtelun yhteydessä suoritetaan 2 – 3 x elvytys normaalin nähden.



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 ioninvaihtohartsi 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 vastavirtahuuhdeltuun ja vaikka osa käyttöjakson aikana kertyneestä kiintoaineesta poistuukin elvytysten aikana kemikaalisuutuksen mukana (noin 7 %) (20), on hartsi säännöllisesti poistettava vaihtimesta erilliseen pesusäiliöön, jossa kiintoaineen erotus vastavirtahuuhdellalla 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.

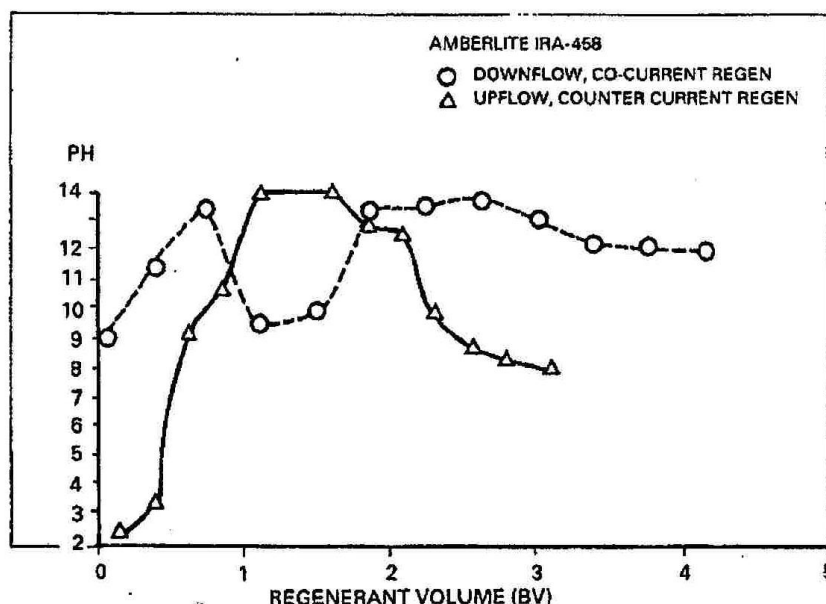
Taulukko 6. Myötävirta- ja UpCore prosessin vahvan anionin elvytyksen kemikaalisyöttö, esimerkki.

	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 %.

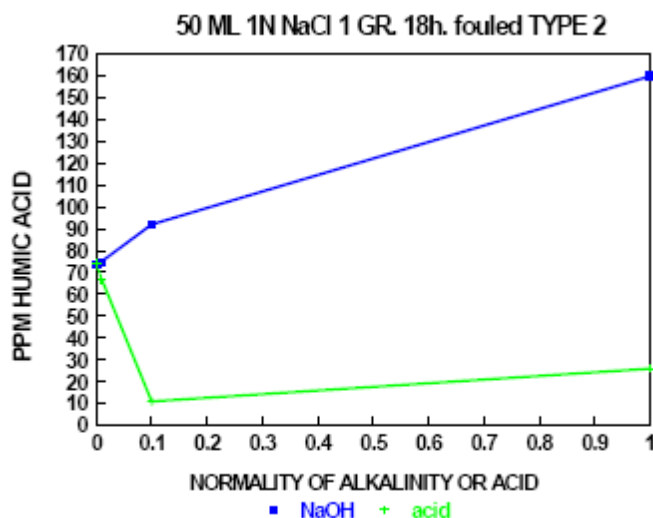
Elvytysvirtauksen suunta vaikuttaa pH:n käyttäytymiseen hartsipatjassa elvytyksen aikana. E. Zaganiaris ja G.H. Beasley (21) tutkivat elvytyssuunnan vaikutusta SiO₂ saostumiseen vahvassa anioninvaihtimessa natriumhydroksidielvytyksen aikana. Vaihdin oli ehdytetty kloridia (Cl⁻), bikarbonaattia (HCO₃⁻) 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 reductio heikossa anionissa		Alhaisempi TOC sisään ja korkea reductio 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 reductio		65 %		30 %		70 %	
syöttö vahvaan anioniin		1,12 mg/l		2,8 mg/l		0,61 mg/l	
vahvan anionin reductio		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 harts ei ole yhtä kuin tehokkaasti orgaanista ainetta poistava harts. 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 kuvatus 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 HARTSIKOEET 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.

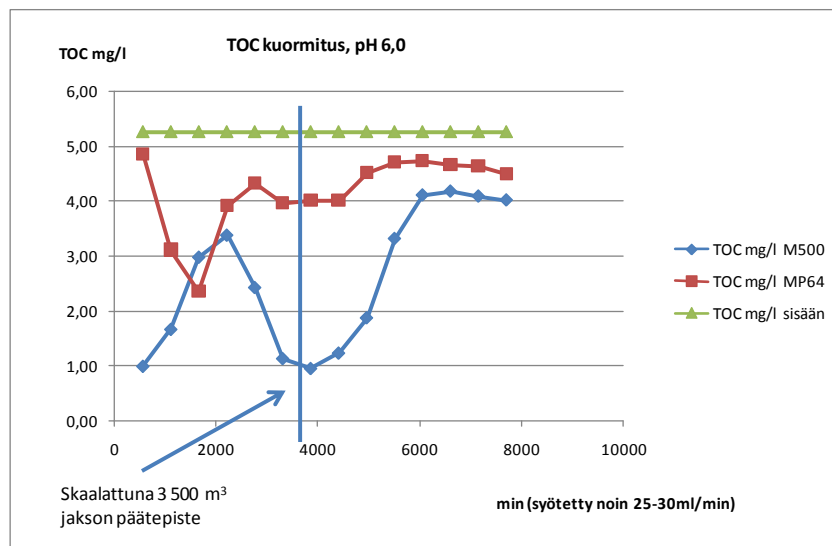
Taulukko 12. Likaantuneisuusluokitus, D-5042-90 ja kapasiteettimääritykset, Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins.

	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		

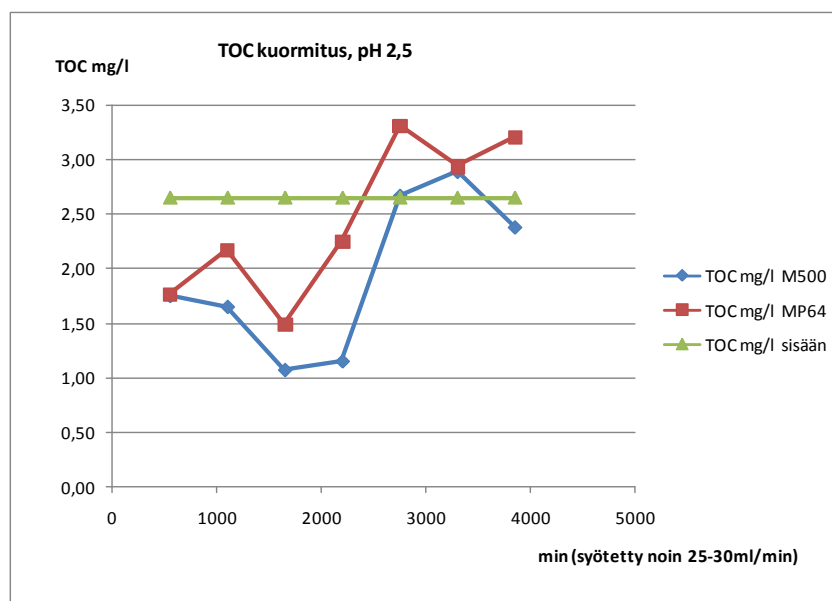
* = Kotkan vahvan anionin kapasiteetit orgaanisen likaantumisen poiston jälkeen.

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

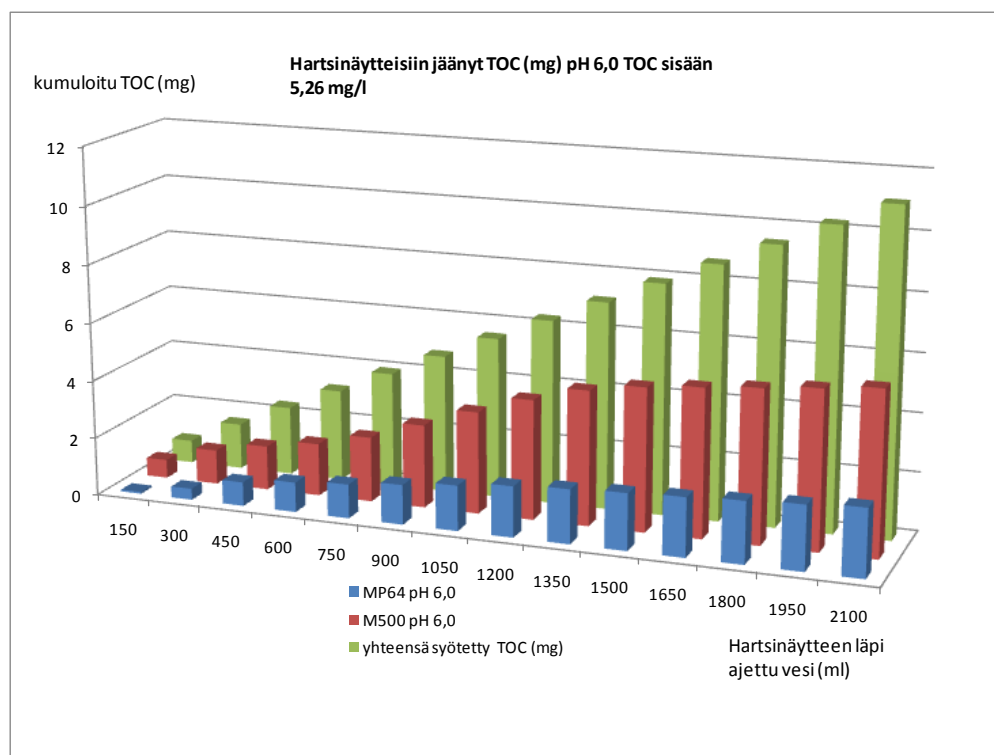
pois. Hartsit elvytettiin OH^- -muotoon. Virtausnopeudet läpivirtauskokeessa olivat M500 150 m/h ja MP64 93 m/h. Kokeiden tuloksia esitetään kuvaajissa 31 – 34.



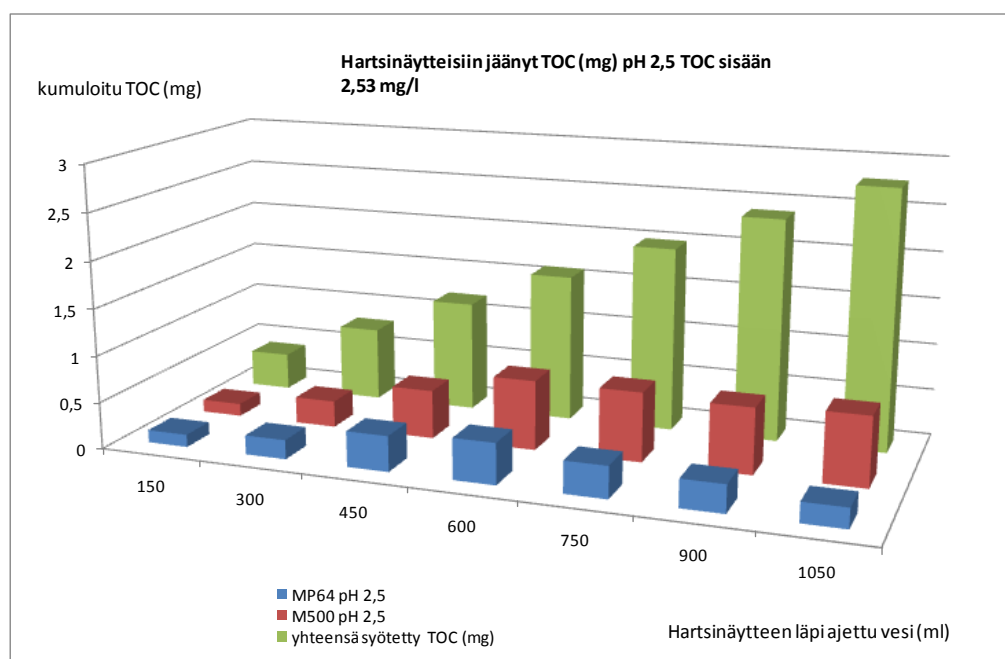
Kuva 31. Uusien hartsien TOC kuormitus pH 6,0 koetilanne.



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 m³) 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 m³ 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 orgaanisen 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 ((NH₂)₂CO), 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	Hydrofobinen DOC	Hydrofiilinen DOC	BIO-polymeerit	Humus	Hajoamistuotteet	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

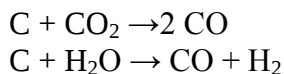
Aktiivihiiiltä käytetään erittäin usein kattilaveden käsittelyssä kloorin poistoon vedestä suojelemaan käänteisosmoosikalvoja tai ioninvaihtoa kloorilta (25). Sitä käytetään myös orgaanisen aineen poistoon vedestä, jolloin estetään mm. käänteisosmoosikalvojen ja ioninvaihtomassojen likaantumista. Käyttötarkoitus 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.

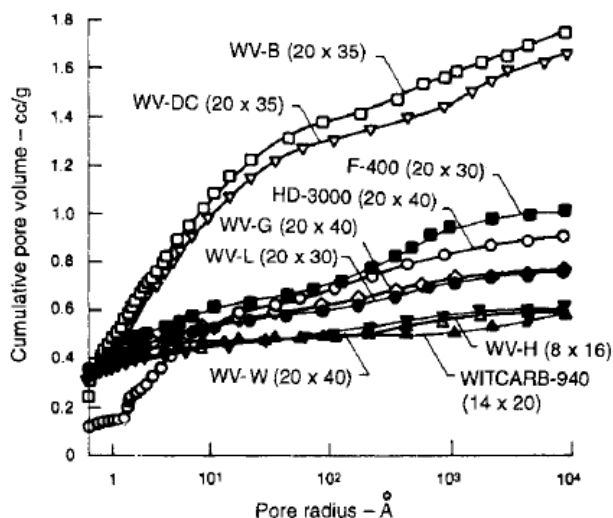


Kuva 35. Periaatekuva aktiivihiihliuodattimesta.

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 aktiivihiihen raaka-aineesta ja valmistusprosessista. Kuvassa 36 on annettu esimerkkejä, kuinka huokoskokojakauma voi suuresti vaihdella eri aktiivihiihen välillä.



Kuva 36. Esimerkkejä huokoskokojakaumasta eri aktiivihiihillä (26).

Yleisesti käytetty keino ilmaista aktiivihiihen 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 aktiivihiihi adsorboi. Vedenkäsittelyssä käytetään yleensä aktiivihiihtä, 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 aktiivihiihen adsorboituneen aineen suhde aktiivihiihen massa (mg/g),

C_e = adsorboitavan aineen pitoisuus tasapainotilassa (mg/l),

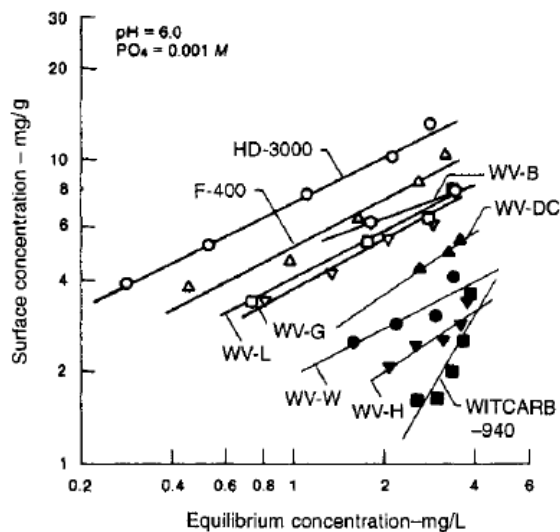
K = vakio (l/g) joka liittyy aktiivihiihen adsorptiokapasiteettiin ja

$1/n$ = 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 mitoituslaskentaan. 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.



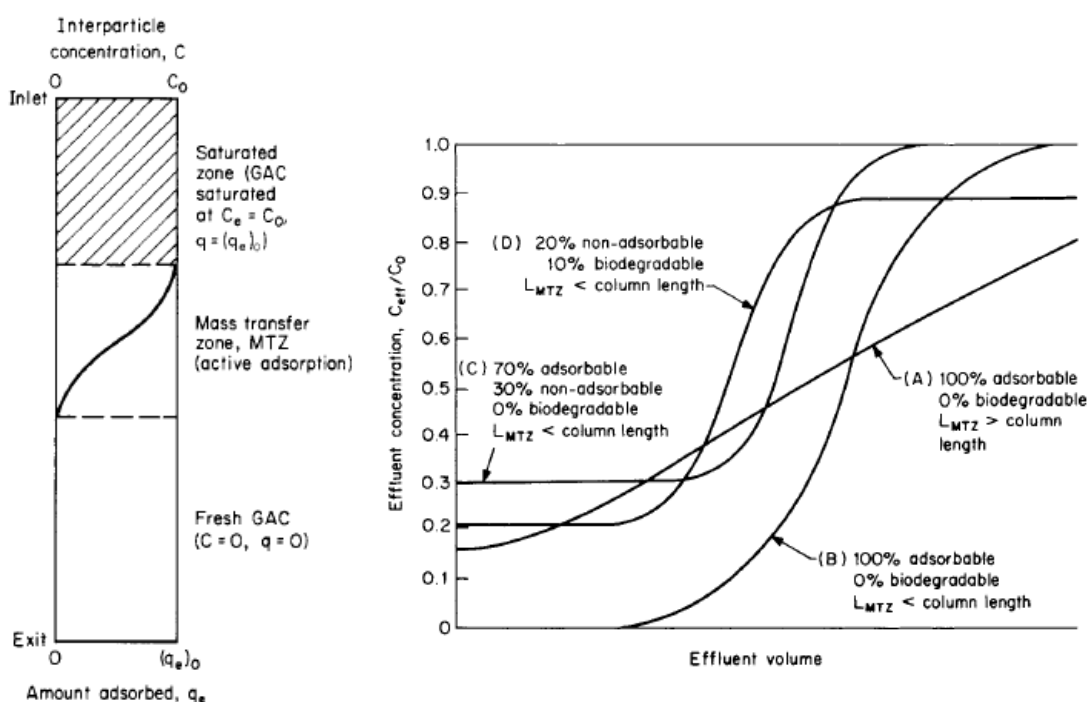
Kuva 37. Isotermejä turpeesta eristetylle fulvohapolle (26).

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.

Aktiivihiilellä on rajoitettu kapasiteetti. Sitä ei voi regeneroida puhdistuslaitoksella samalla tavalla kuin ioninvaihtohartseja, joten kapasiteetin loputtua se on lähetettävä tehtaalte 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 aktiivihiilisuodattimen mitoitusarvo on viipymä (empty bed contact time – EBCT). Mitoitusarvoista oleelliset ovat pedin syvyys ja viipymä. Suunnitteluarvojen alittaminen johtaa huonolaatuihin veteen. Aktiivihiili 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 Aktiivihiilisuodattimen mitoituksesta

Aktiivihiilisuodattimen mitoitukseen vaikuttavat tekijät (28):

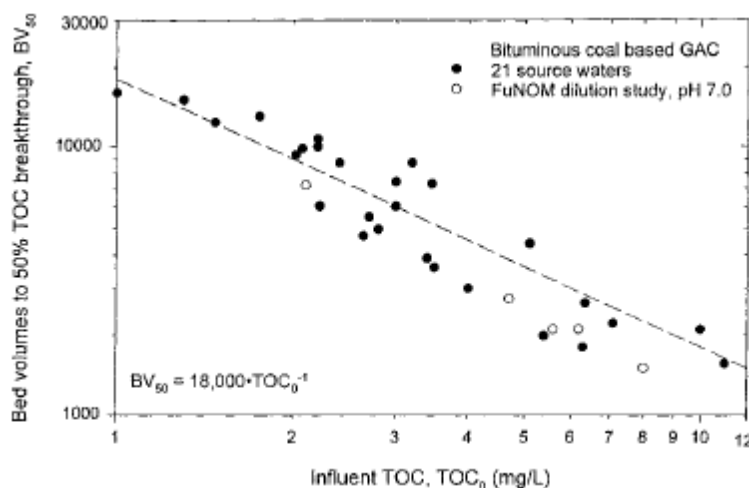
Aktiivihiilen raekoko: Yleisesti ottaen on totuus, että mitä pienempi raekoko, sitä parempi adsorptio ja sameuden (kiintoaineen) poisto. Toisaalta pienempi raekoko lisää painehäviötä suodattimessa ja myös painehäviön kasvunopeutta. Pienirakeinen aktiivihiili voi olla myös vaikea huuhdella. Aktiivihiili on kevyempää kuin hiekka tai antrasiitti ja riittävä vastavirtahuuhtelu voi olla hankala järjestää, sillä aktiivihiili 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 aktiivihiilipedin kokonaistilavuutta ilman hiiltä ns. ”empty bed contact time” (EBCT). Teoriassa, kun EBCT kasvaa (tai pedin korkeus), aktiivihiilen 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 mitoitus tekijä, 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).

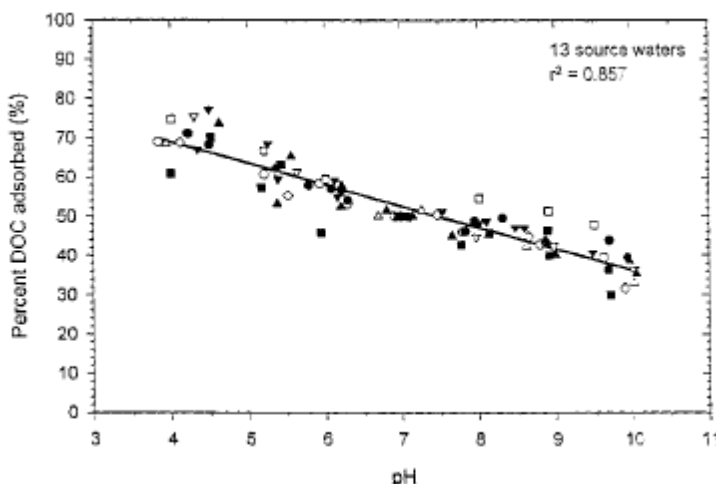
Parametri	Keskiarvo	vaihteluväli	Tyypilliset arvot
Viipymä (min)	10	3-34	5-24
Pedin syvyys (m)	1	0,2-8	0,5-4
Hydraulinen kuorma (m/h)	6	1,9-20	2,6-17
Syöttöveden TOC (mg/l)	3,5	1-16	2-6

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).

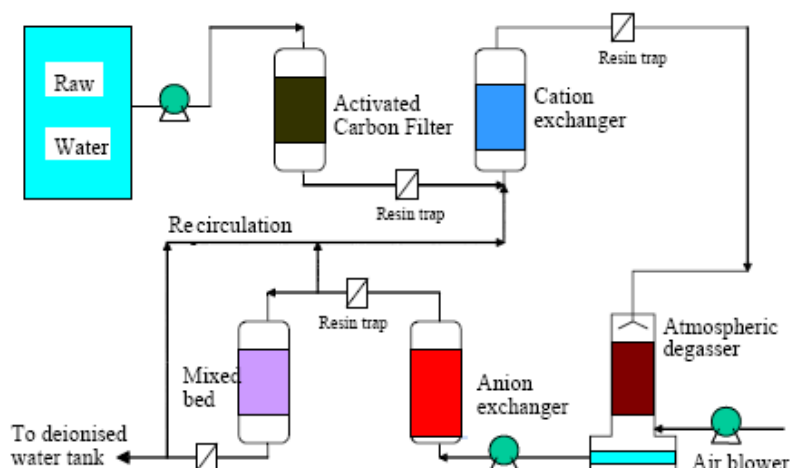
Total Suspended Solids Removed, ppm	Backwash Interval, Days Assumes Maximum Activated Carbon Suspended Solids Loading Of 1.6 lbs/ft ³ (7.3 kg/m ³)			
	1 gpm/ft ² (2.4 m/h)	2 gpm/ft ² (4.9 m/h)	3 gpm/ft ² (7.3 m/h)	4 gpm/ft ² (9.8 m/h)
50	2.5	1.3	0.8	0.6
25	5	2.5	1.7	1.3
20	6.3	3.1	2.1	1.6
15	8.3	4.2	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 vied 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 vied 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 steriloimiseksi.

6.3 Aktiivihiihlu suodatin puhtaan vied 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 multimodisuolettimien jälkeen ennen ioninvaihtoa ja käänteisosoosia. 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 aktiivihiilityyppiä.

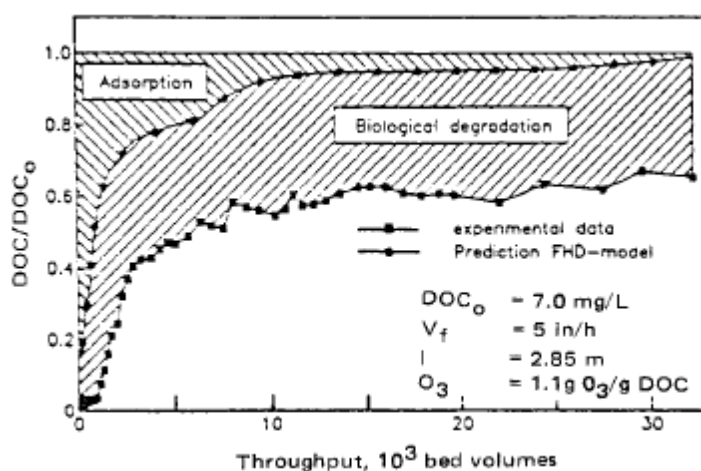
Taulukko 18. Regeneroinnin aiheuttama parannus (%) orgaanisen hiilen poistoon kahdella eri aktiivihieillä (37).

	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 muutamaan 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.



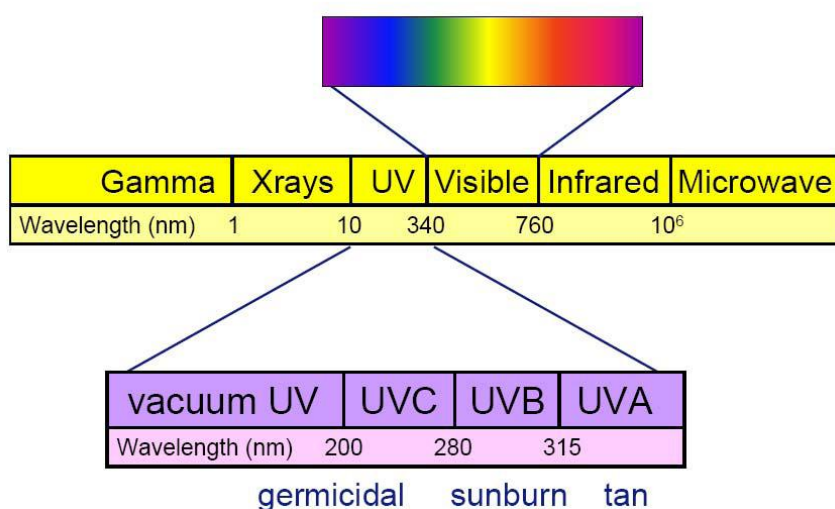
Kuva 42. Orgaanisen aineen (DOC) poistuma aktiivihielessä sallittaessa biologinen kasvu (39).

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

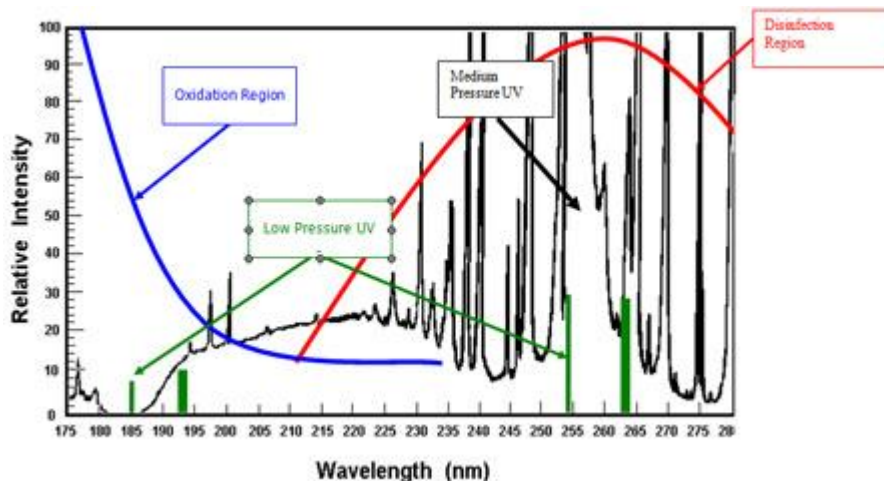
Aluetta 100-200 nm kutsutaan myös tyhjö-UV:ksi, koska ilma absorboi sitä voimakkaasti ja sitä käytetään yleensä tyhjöolosuhteissa. Veden puhdistuksessa käytetään UV-C alueella olevaa säteilyä.

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).

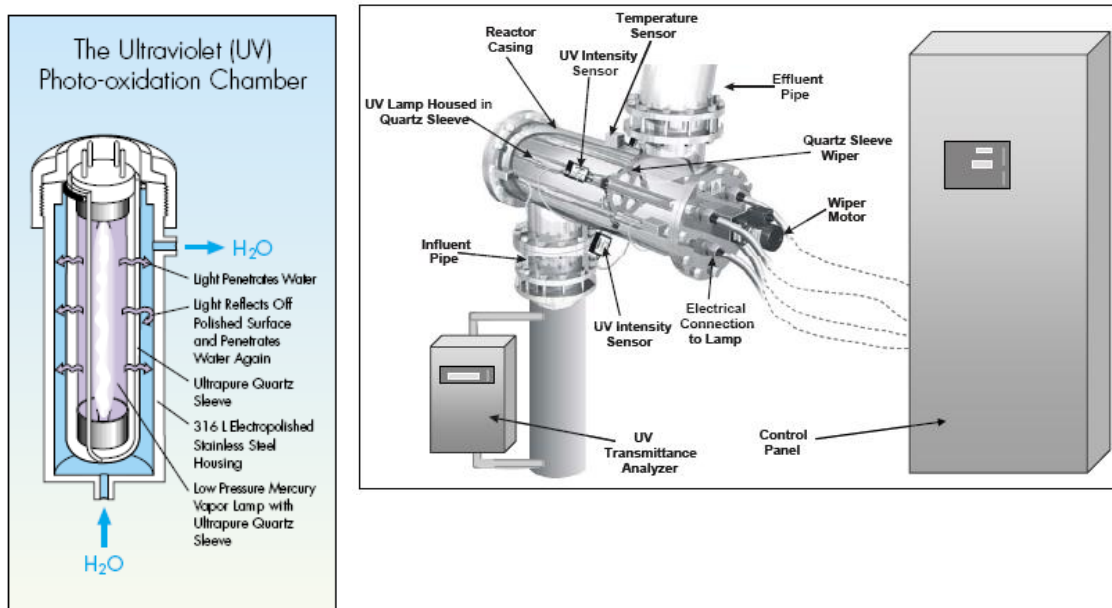
Taulukko 19 antaa esimerkkejä eri lampputyypin ominaisuuksista. LP-lampuilla on suhteellisen pieni tehon tarve, mutta ne muuttavat käyttämänsä sähkön tehokkaammin UV-säteilyksi kuin MP-lamput ja ovat täten sähkönkulutuksen kannalta edullisempia. Lisäksi niiden elinikä on pidempi. Toisaalta MP-lamppujen 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

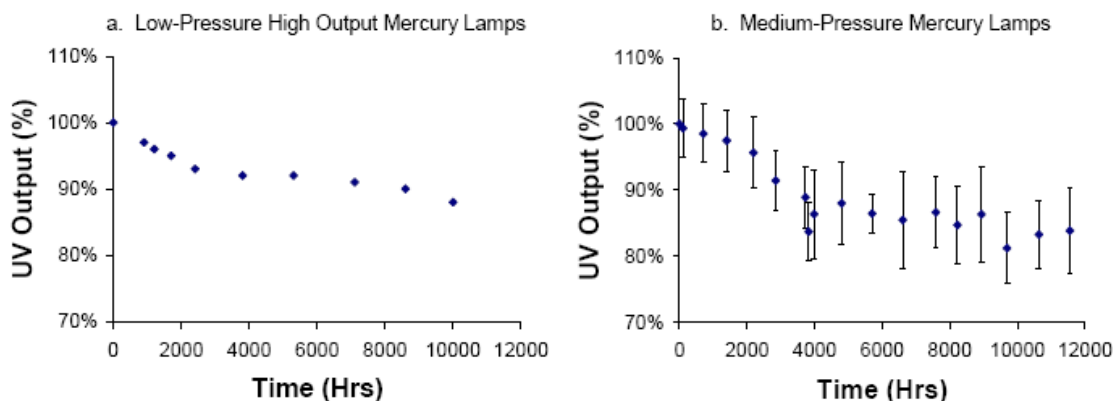
UV-lamppua sytytettäessä (kytkettäessä elektrodeihin jännite), lähtee lampun elektrodeista elektroneja, jotka törmäävät inertin kaasun atomeihin ja nämä ionisoituvat. Tämä muodostaa plasmaa, joka johtaa sähköä, mikä puolestaan lämmittää kaasun. Lampuissa oleva elohopea höyrystyy inertin kaasun lämmöntuoton 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 rikkoutumisen 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. esikäsittelynä 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:

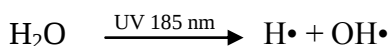
- molekyylien sidosten dissosioituminen molekyylin absorboidessa UV-säteilyä (energiaa)
- Hydroksyyliiradikaalien muodostus

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.

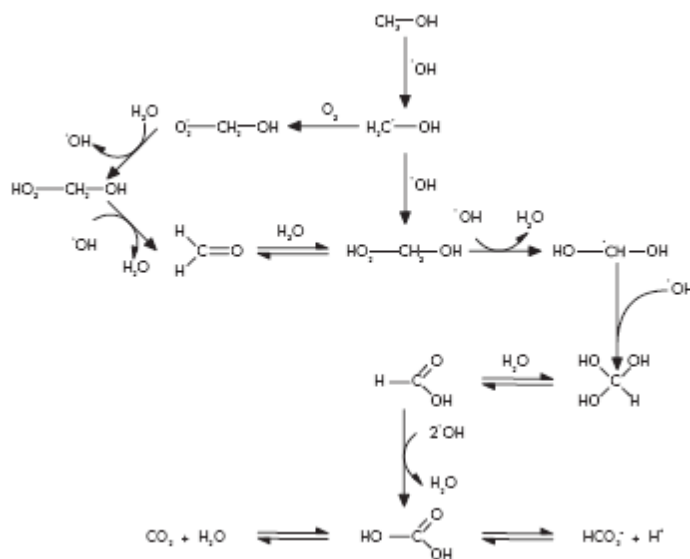
Taulukko 20. Dissosiaatioenergioita atomien välisille sidoksille orgaanisilla yhdisteillä.

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:

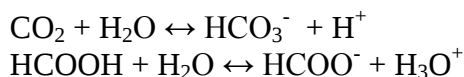


Hydroksyyliiradikaali on yksi voimakkaimmista tunnetuista hapettavista yhdisteistä. Hydroksyyliiradikaalin reaktiot ovat varsin monimutkaisia ja monet eri reaktiotiet kilpailevat keskenään. Kuva 47 esittää esimerkkinä hydroksyyliiradikaalin ja metanolin välisiä reaktioita johtaen aineen hapettumiseen vedeksi ja hiilidioksidiksi.

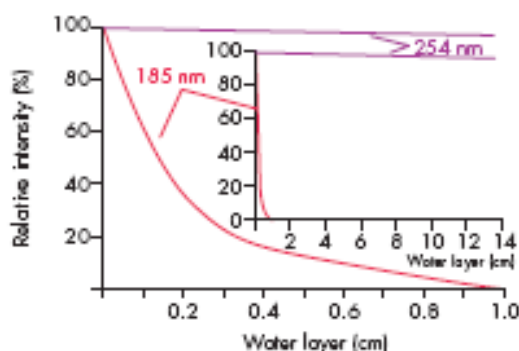


Kuva 47. Esimerkki metanolin ja hydroksyyliiradikaalin välisistä reaktioista (45).

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:

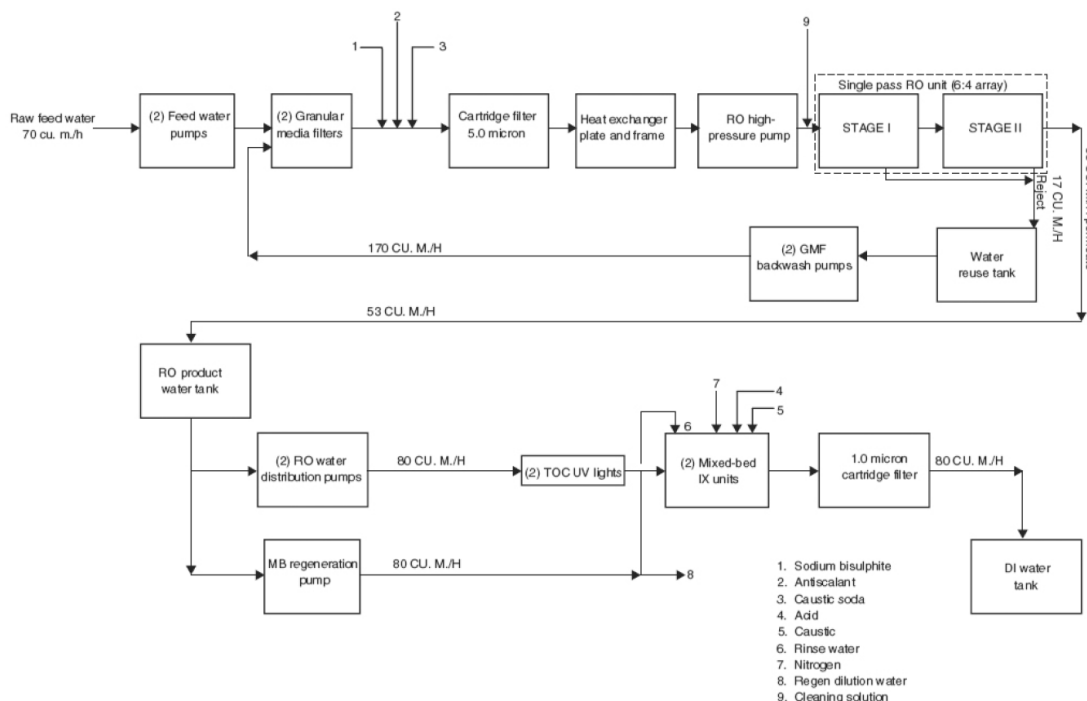


Yksi haasteista käytettäessä UV-säteilyä TOC:n poistoon on, että 185 nm UV-säteilyn intensiteetti vähenee hyvin nopeasti vedessä verrattuna esim. 254 nm säteilyyn. Jos vedessä on hyvin vähän UV-adsorboivia orgaanisia molekyylejä, läpäisee 254 nm säteily veden varsin hyvin. Vesimolekyylit absorboivat 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 mitoitus 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 poisto 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

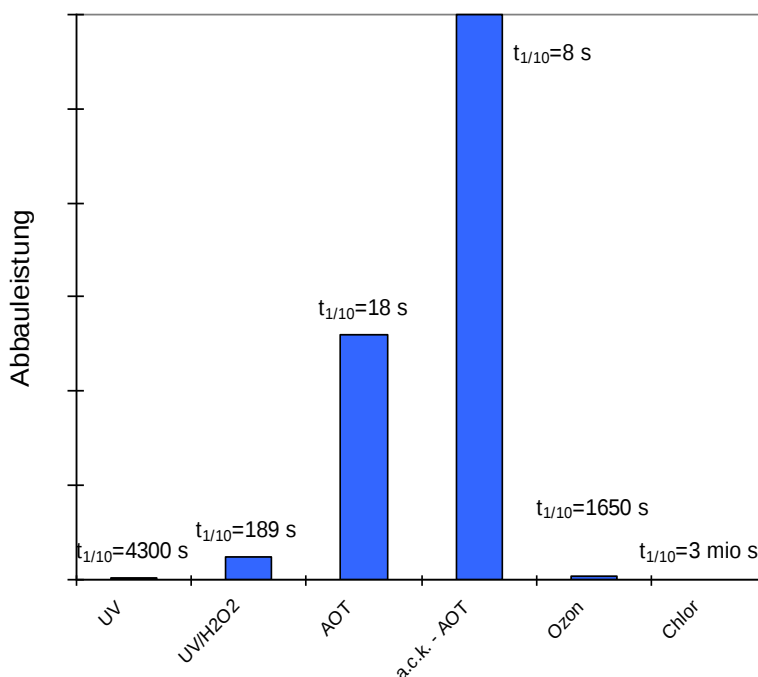
Paljon klooria sisältävät orgaaniset yhdisteet eivät hajoa helposti UV-käsittelyllä. Esim. annoksilla 470.000-1003.000 $\mu\text{W}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ väheni kloroformin pitoisuus 25-46% (27). Bromia sisältävät trihalometaanit hajoivat alle määrittystason. Kloorattujen yhdisteiden poistamiseen 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-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
- $H_2O_2/O_3/UV$
- titaani-dioksidi TiO_2/UV

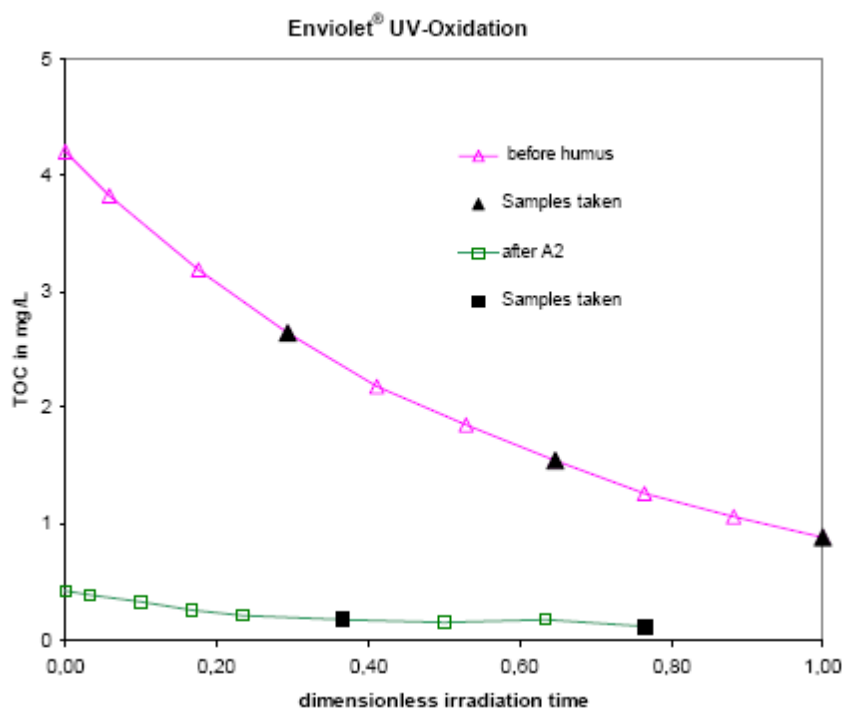
Viimeksi mainittu prosessi eroaa muista siinä, että TiO_2 on kiinteä aine ja toimii katalyyttinä hydroksyyli-radikaalien synnyssä. Tässä tapauksessa prosessiin ei tarvitse lisätä erillistä hapettavaa kemikaalia eikä katalyytti kulu reaktioissa. Tällainen fotokatalyyttinen prosessi on houkutteleva, mutta 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 muuttui 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)

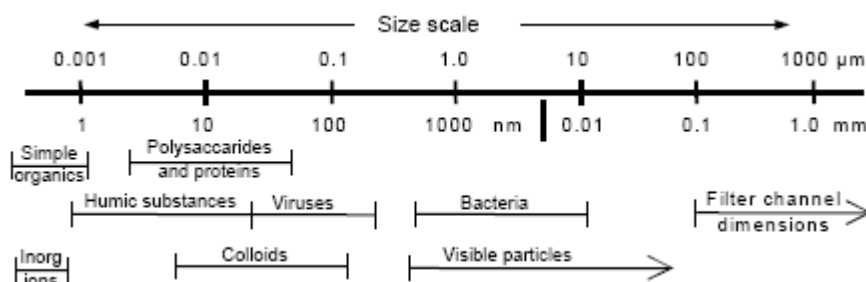
Näyte	Ennen humusta	A2 jälkeen
Hydrofob. HOC		
Ennen käsittelyä	94 ppb	62 ppb
Käsittelyn jälkeen	52...79 ppb	4...17 ppb
Poistuma	20...40 %	70...90 %
Biopolymeerit		
Ennen käsittelyä	138 ppb	72 ppb
Käsittelyn jälkeen	2...6 ppb	< 2 ppb
Poistuma	> 95 %	> 95 %
Neutraalit pienet molekyylit		
Ennen käsittelyä	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 mikrosuodatuksesta, ultrasuodatuksesta, nanosuodatuksesta 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 kalvosuodatustekniikkaa, on suodatuksessa hyväksi käytetty ”ajava voima” (driving force). Taulukosta 23 voidaan havaita, että ajavan voiman ollessa eri, vaihtuu myös suodatustekniikka.



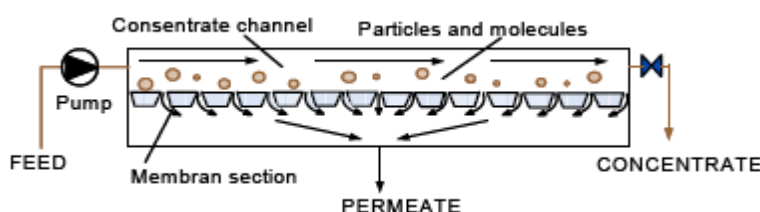
Kuva 53. Poistettavien komponenttien koko ratkaisee käytettävän kalvon huokoskoon

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 tangentiaalinen 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	$J_w = A(P - \pi) \quad [L/m^2h]$
Suolojen ym. läpäisy	$J_s = B (c_c - c_p) \quad [g/m^2h]$
Poistuma (Rejekti)	$R = (c_c - c_p) / c_c [\% \text{-osuus}]$

A = veden läpäisevyys $[L/m^2h \cdot bar]$

P = paine

π = osmoottinen paine

B = liuenneen aineen läpäisevyys $[L/m^2h]$

c_p = pitoisuus permeaatissa $[g/L]$

c_c = pitoisuus konsentraatissa $[g/L]$

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.

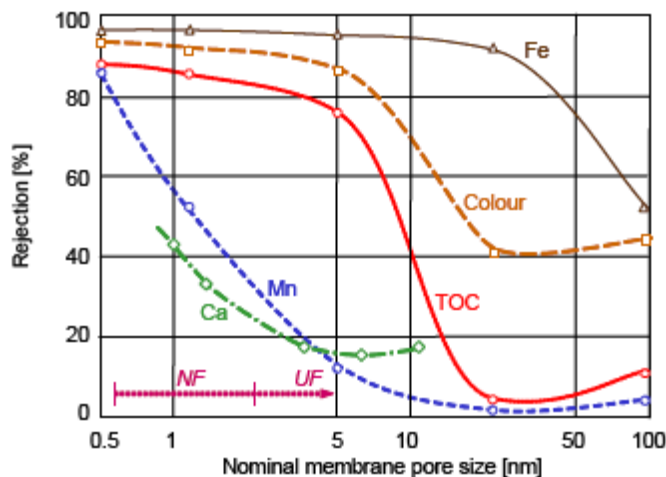
Tarkasteltaessa liitteistä raakaveden orgaanisen aineen jakaumatuloksia nähdään, että riippuen komponentista luonnon vesien orgaanisen aineen moolimassa vaihtelee alueella 20 000 g/mol aina tasoon 100 g/mol. Kalvotekniikalle tämä asettaa omat vaatimuksensa, sillä ison huokoskoon mikro- ja ultrasuodatuskalvot 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.



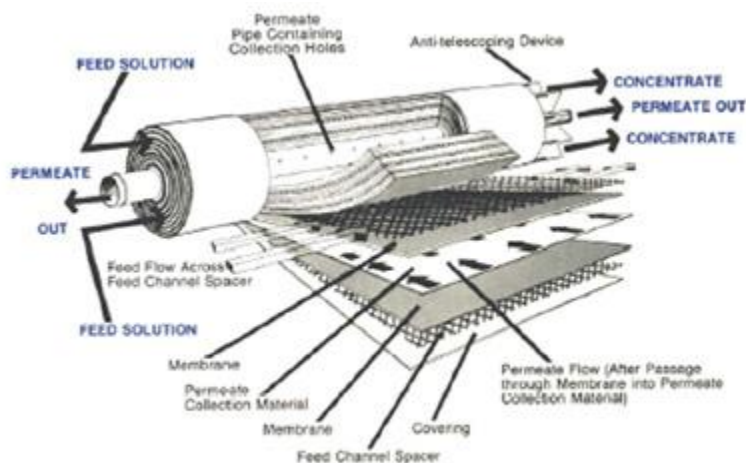
Kuva 55. Eri parametrien rejektio Norjan vesillä riippuen kalvon huokoskoosta

Käytettäessä nanosuodatusta esim. Norjassa puhutaan suorasta nanosuodattuksesta 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.

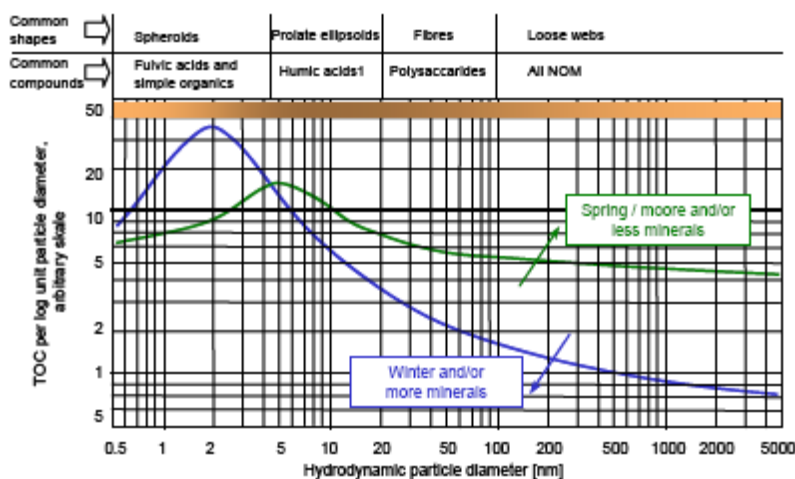
Nanosuodatuslaitteistoissa käytettävät kalvot ovat niin sanottuja spiraalikalvoja (kuva 56). Niitä ei voi vastavirtahuuhdella ja niinpä tärkeintä on hallita kalvojen likaantuminen. Kaksi tekijää tekee tästä haastavaa:

- 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.

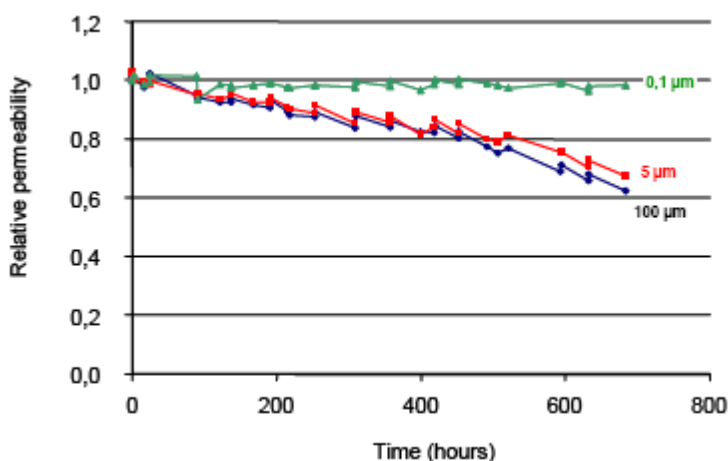


Kuva 57. Partikkelikokojakauma ja NOM

Likaantumisen hallitsemiseksi on löydetty useita keinoja:

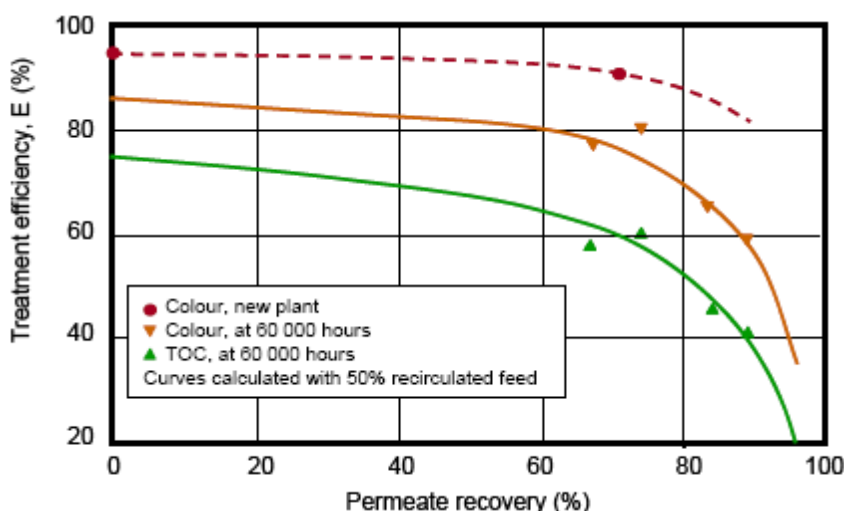
- Vuoarvo tulee pitää riittävän pienenä, jotta likaantuminen ei ole liian nopeaa, normaalisti noin 20 l/m²/h tai alle.
- Kalvomateriaaleilla on eroja keskenään ja sen valinnalla voidaan vaikuttaa likaantumiseen. Esim. selluloosa-asettaatti-kalvoja (CA-) käytetään yleisesti Norjassa orgaanisen aineen poistoon. Muut vähiten likaantumiselle herکت kalvomateriaalit ovat tutkimuksissa olleet eri polyamidikalvot sekä modifioidut 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 maanviljelysaluella 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.



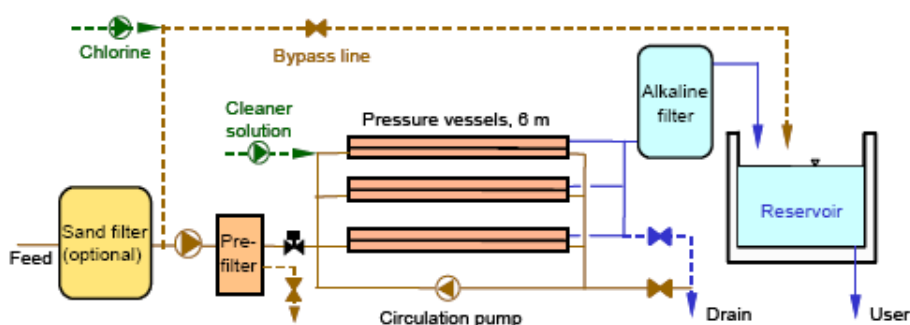
Kuva 58. Partikkelikoon vaikutus likaantumiseen

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 kalvotyypistä 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.

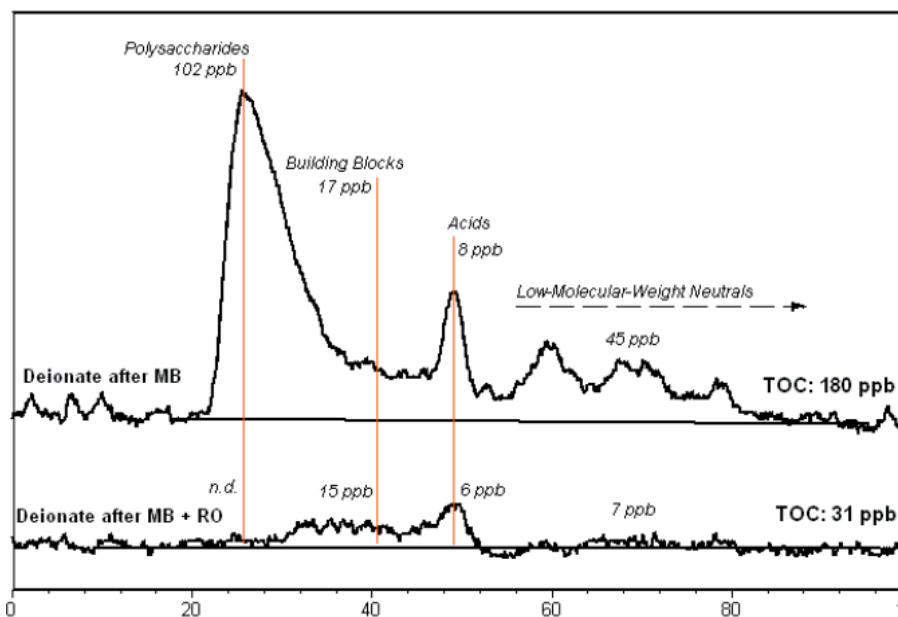
Kirjallisuudessa on esitetty syöttöveden laadulle seuraavia laatuvaatimuksia (53):

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".

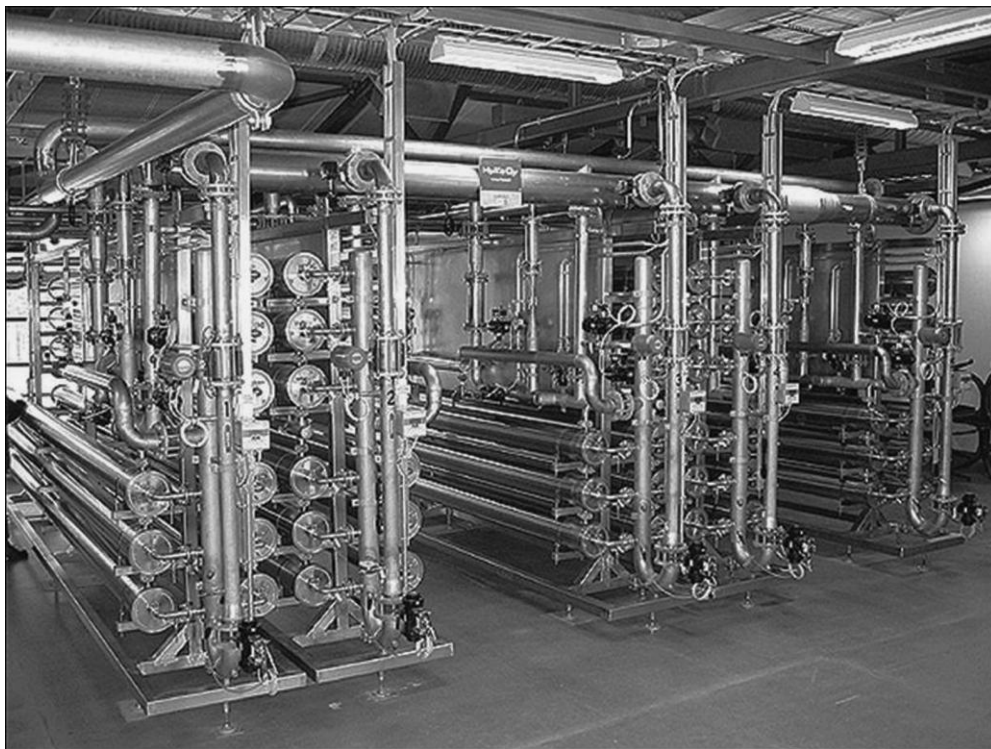


Kuva 62. Orgaanisen aineen poistuma sekavaihtimen jälkeen käänteisosmoosilla

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 suolatonta lisävetä 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 vastakohdat. 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
Project Partner/ contact: jani.vuorinen@teollisuudenvesi.fi/maiya.vidquist@teollisuudenvesi.fi
and type of samples: Jani Vuorinen / Maija Vidquist
Measuring conditions: 7 (6?) (water)
 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. These 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.		SUVA					
					DON (Norg)				N/C				Aromaticity (SUVA-HS)				Mol-Weight (Mn)				Position in HS diagram							
					ppb-N				µg/µg				L/(mg*m)				g/mol											
					µg/µg				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											
					%				%				%				%											

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

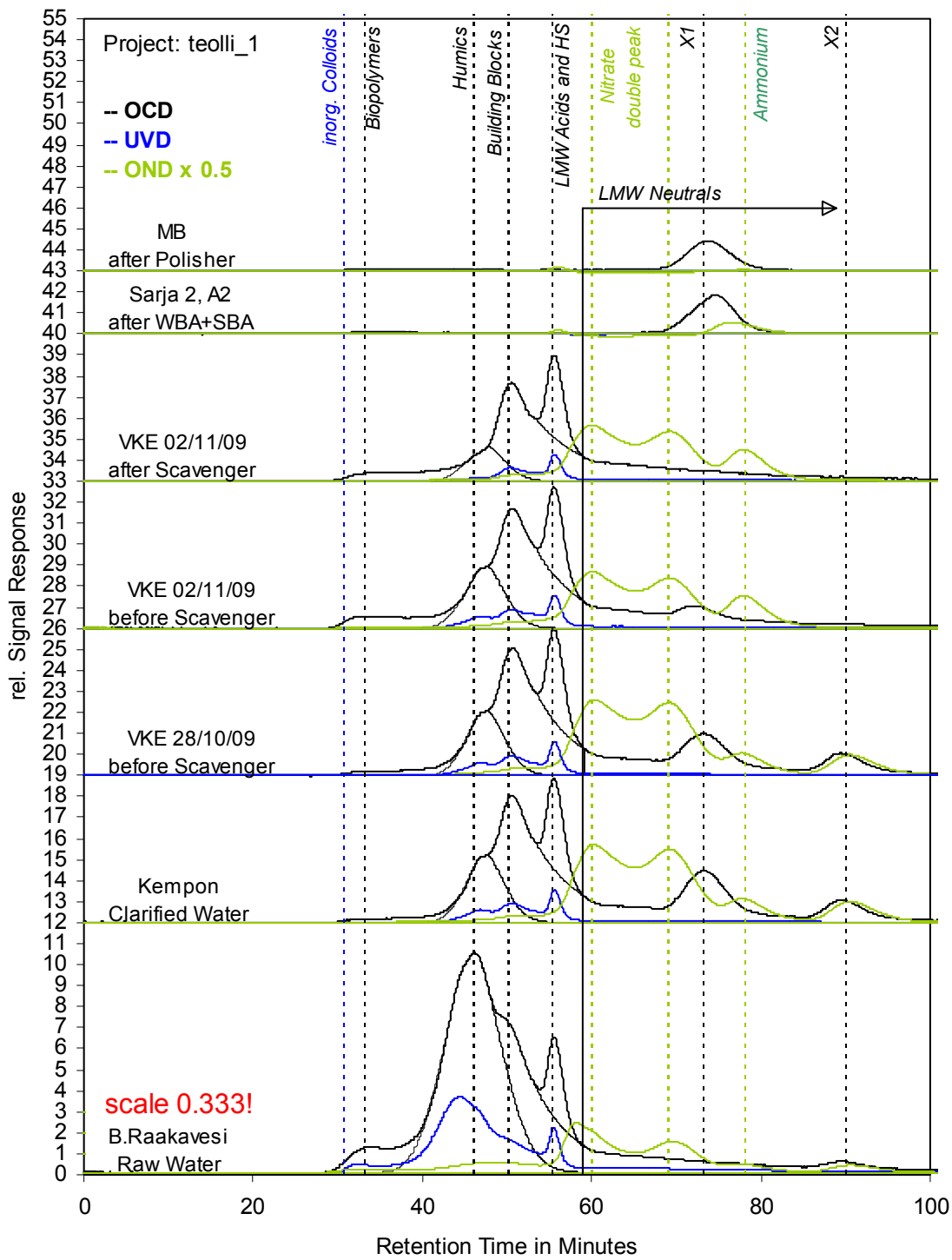


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

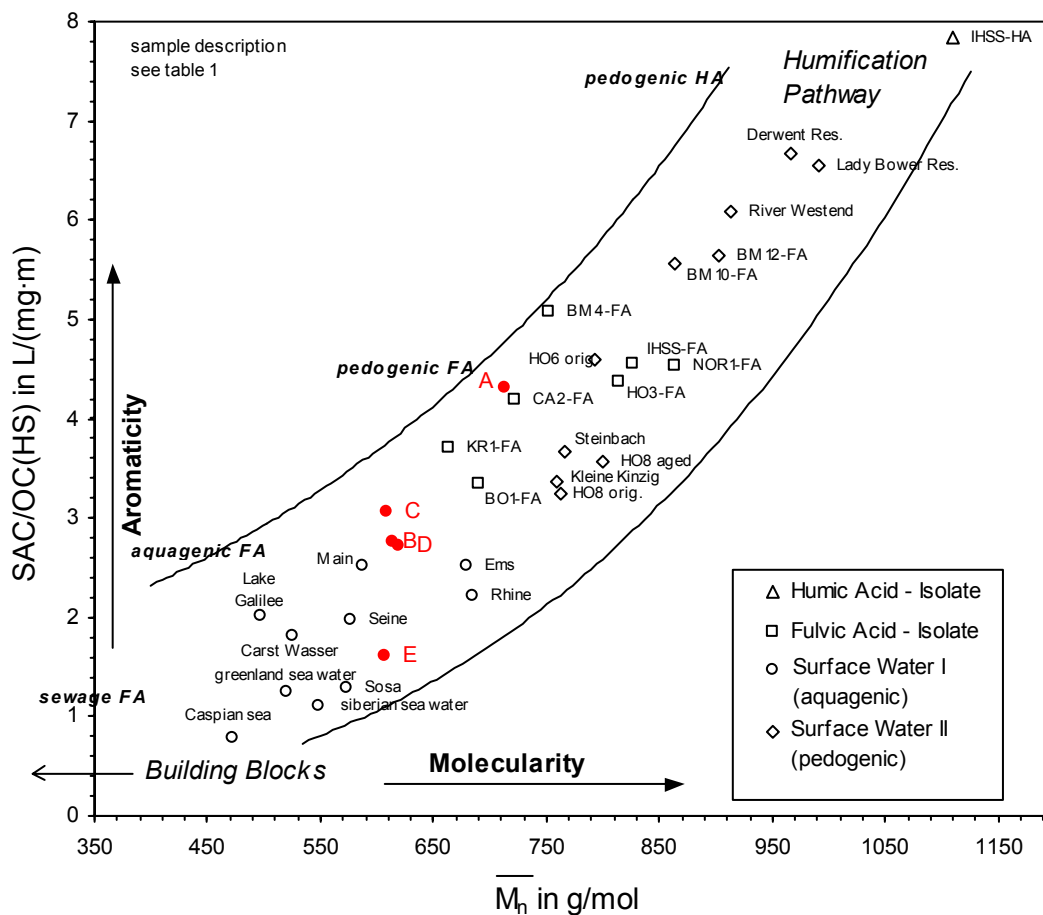


Fig. 2: Humic substances diagram

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.

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

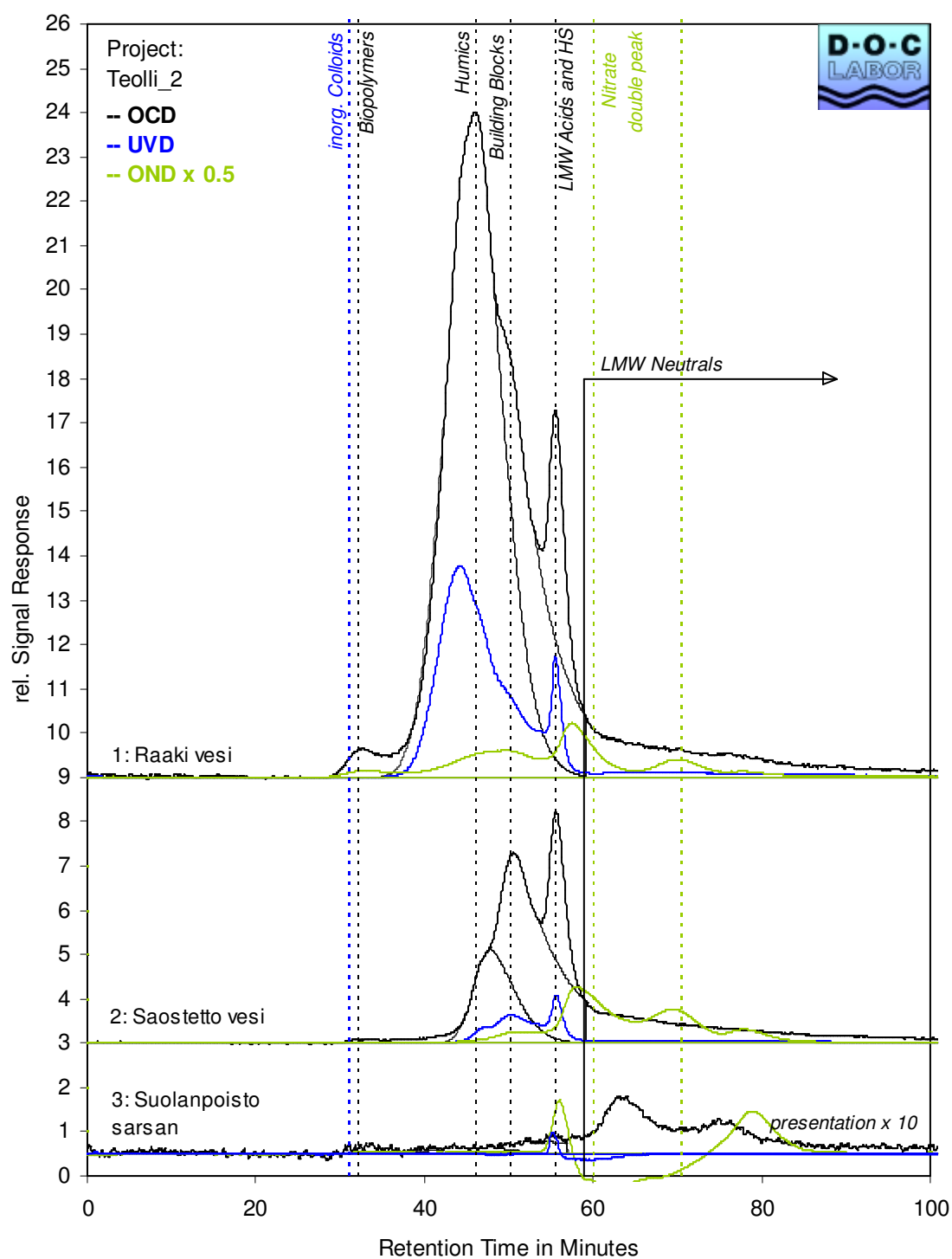


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

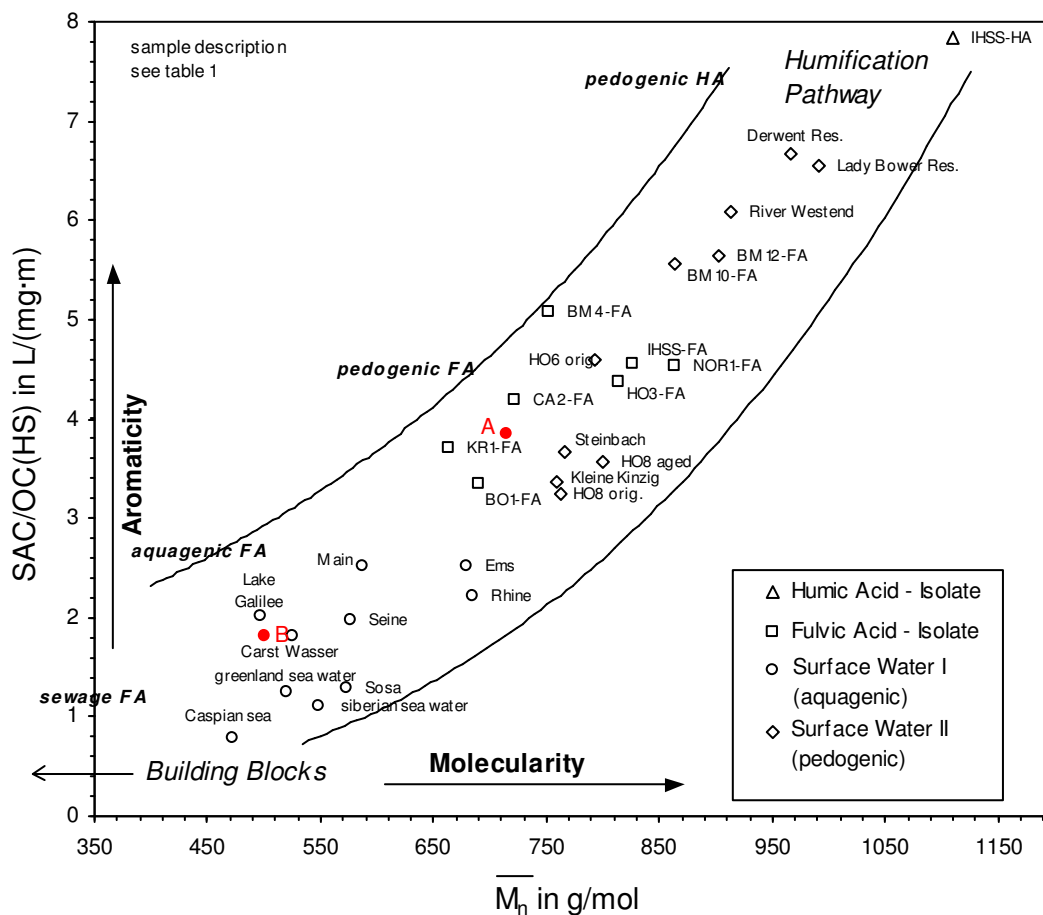


Fig. 2: Humic substances diagram

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. These are sub-units of HS with molecular weights of 300-450 g/mol. Building Blocks are considered to be natural breakdown products of humics. They cannot be removed in flocculation processes.

BOM = Biogenic Organic Matter:

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

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

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

SOM = Synthetic Organic Matter

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

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

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

Results

Table 1

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:														
					>>20.000	~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350	<350						
					BIO-				Humic						Building	LMW	LMW	Inorg.	SUVA
					polymers	DON	N/C	% Proteins	Subst.	DON	N/C	Aromaticity	Mol-Weight	Position in	Blocks	Neutrals	Acids	Colloid.	
		Dissolved	Hydrophob.	Hydrophil.		(Norg)	µg/µg	in BIOpol.*	(HS)	(Norg)	µg/µg	(SUVA-HS)	(Mn)	HS diagram				SAC	(SAC/DOC)
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	(m ⁻¹)	L/(mg*m)
		% 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

"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	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

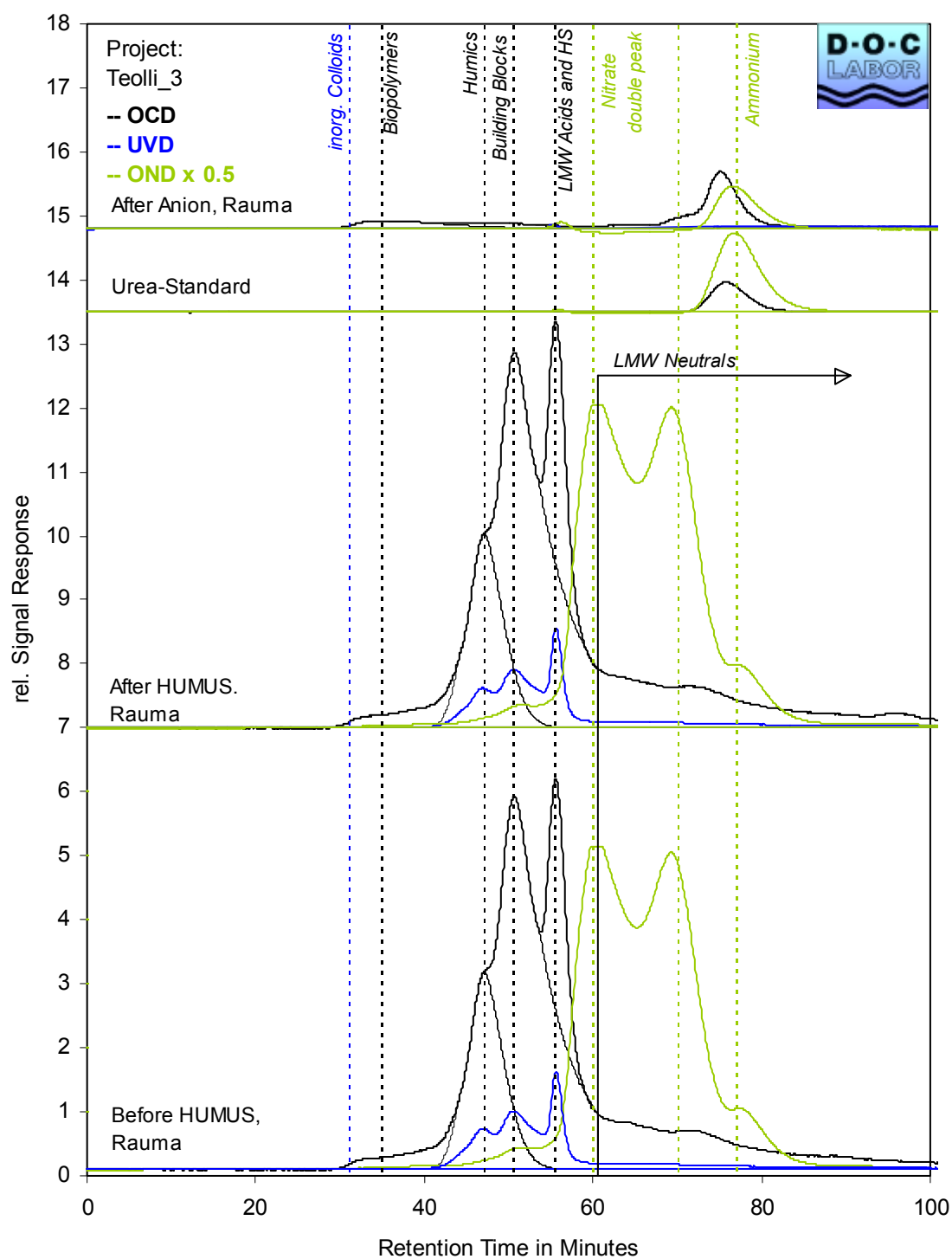
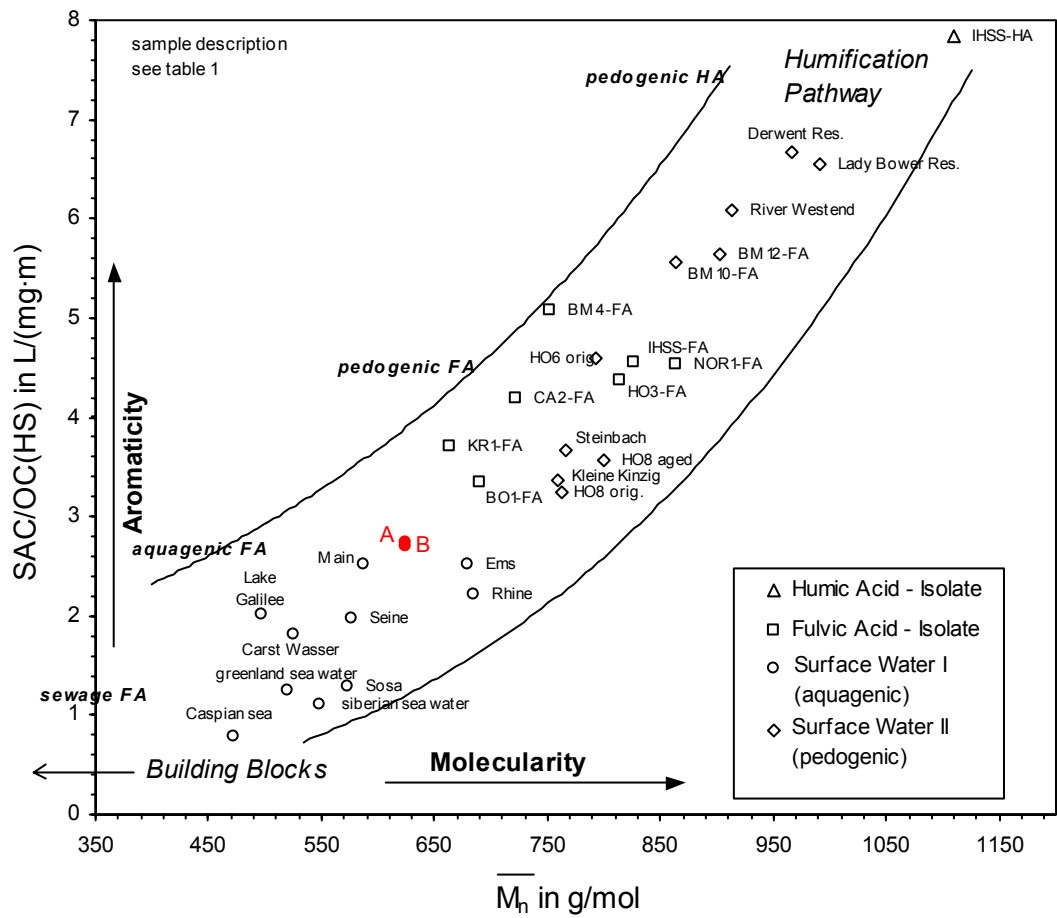


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

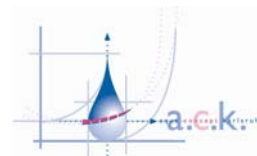


Humic substances diagram

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

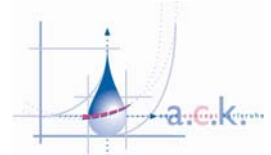
TOC	total organic carbon (Teledyne Tekmar Phönix 8000)
H ₂ O ₂	concentration of Hydrogenperoxide (titrimetric, a.c.k. method)
T	temperature



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

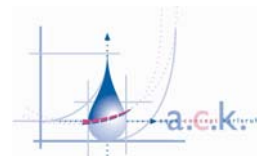
In the diagram the “dimensionless treatment time” is used as a universal parameter for lay-out. This is an operating parameter determined by all lab investigation and related to our central data base. As soon as all necessary information for the commercial plant are known, like charge volume, amount 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

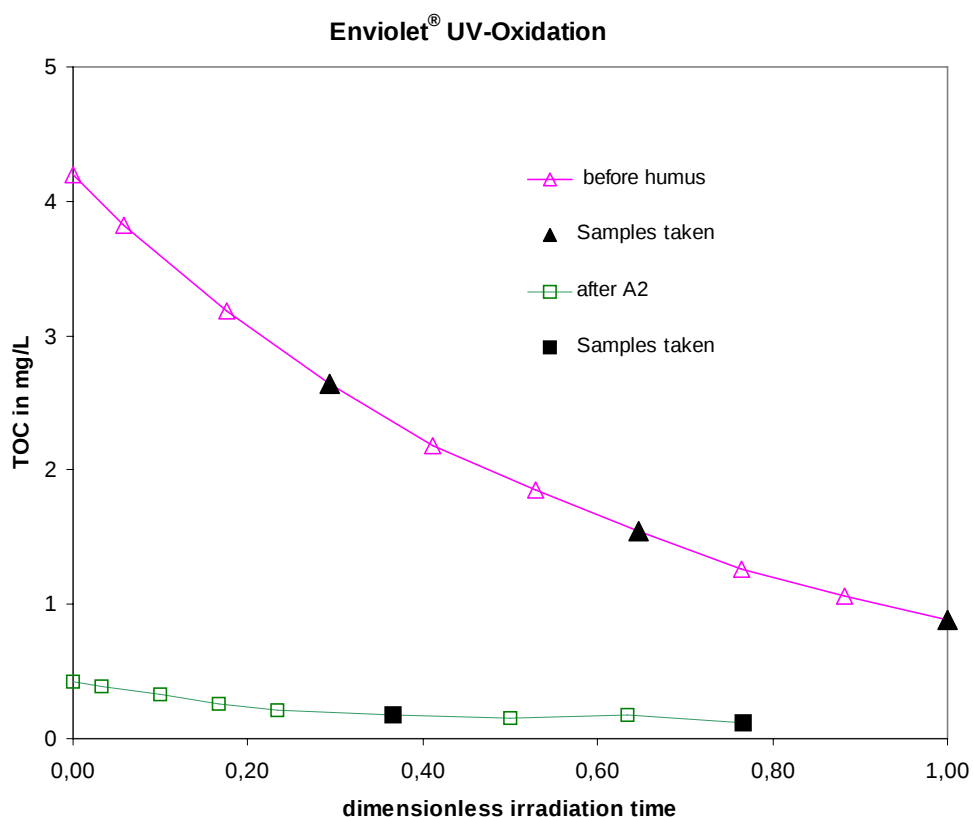


Diagram 1: Degradation of TOC during both UV-treatments. Samples sent to DOC-Huber Lab are marked.

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

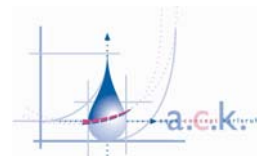
www.aquaconcept.de

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
		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_3b	% 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%	--	--	--
		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%	--	--
		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%	--	--
		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%	--	--
		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%	--	--
	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 (< 1 ppb; 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 re-moved	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

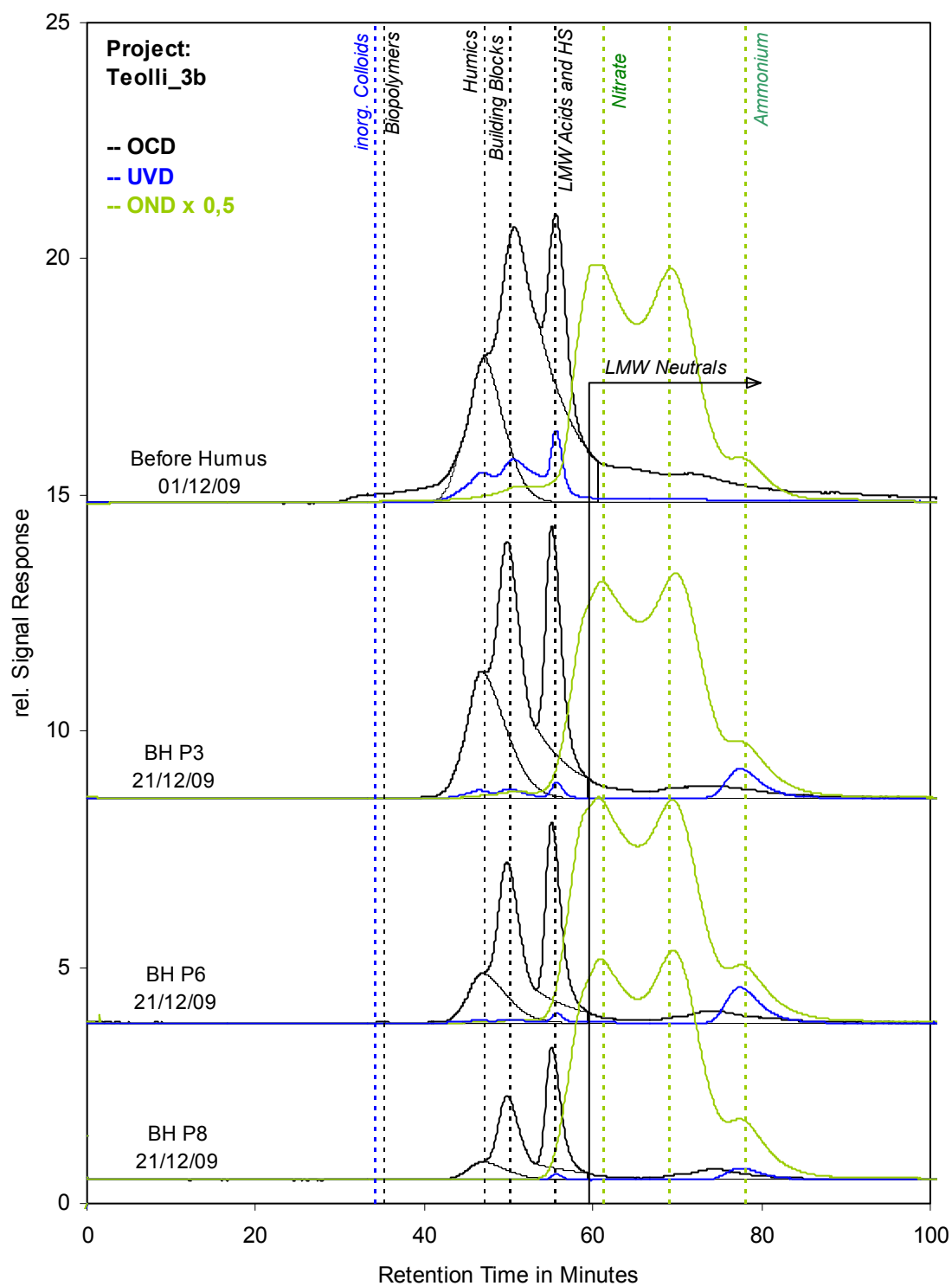


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

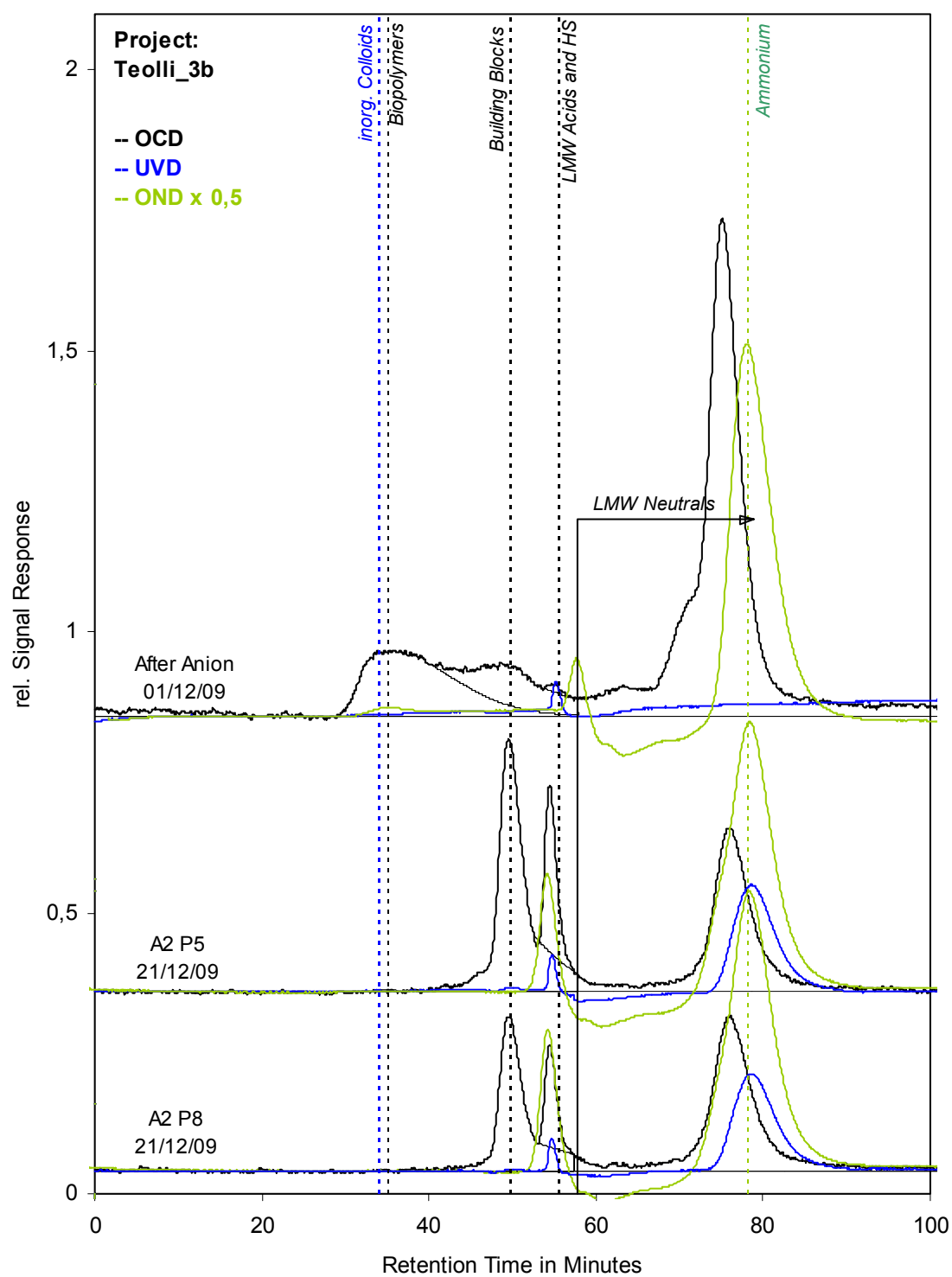


Fig. 2: LC-OCD chromatograms

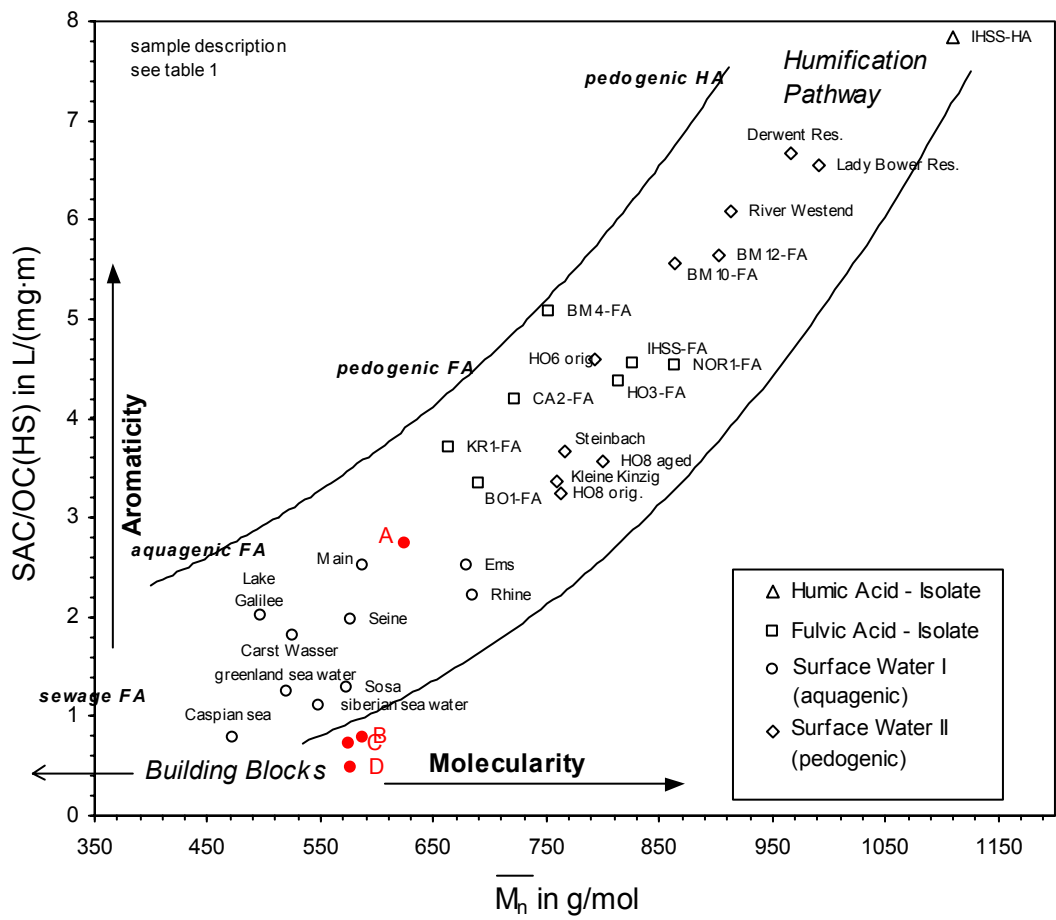


Fig. 3: HS diagram

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.

Liite II

**Esa Vakkilainen, LUT – final report:
Once-through and reheater recovery boiler concepts**



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.

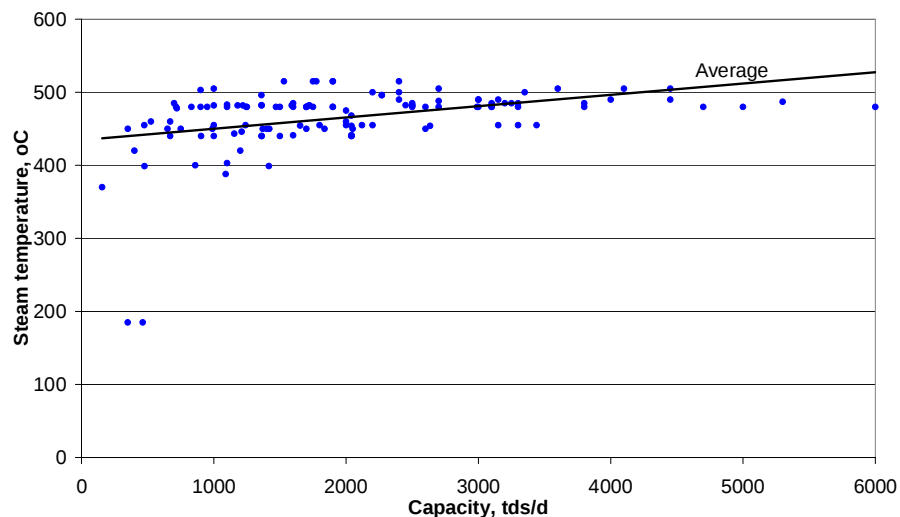


Figure 2-1, Main steam temperature as a function of recovery boiler capacity.

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

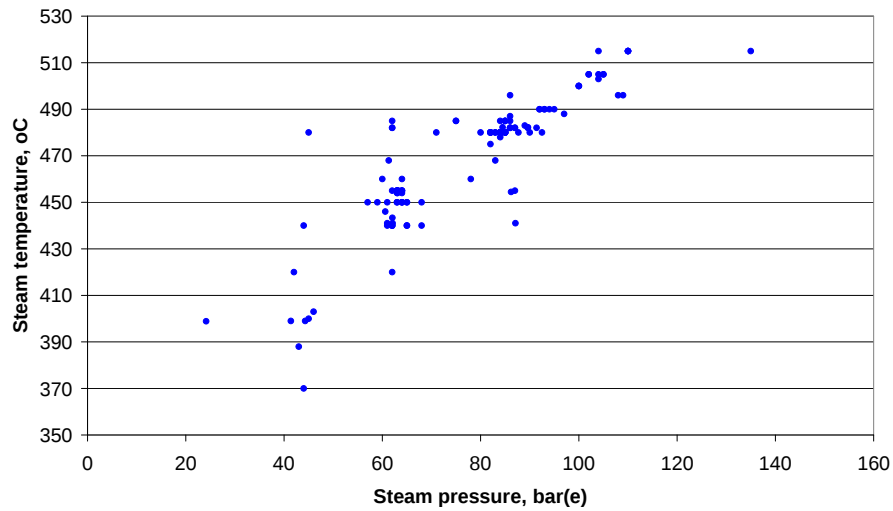


Figure 2-2, Main steam temperature as a function of recovery boiler main steam pressure.

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

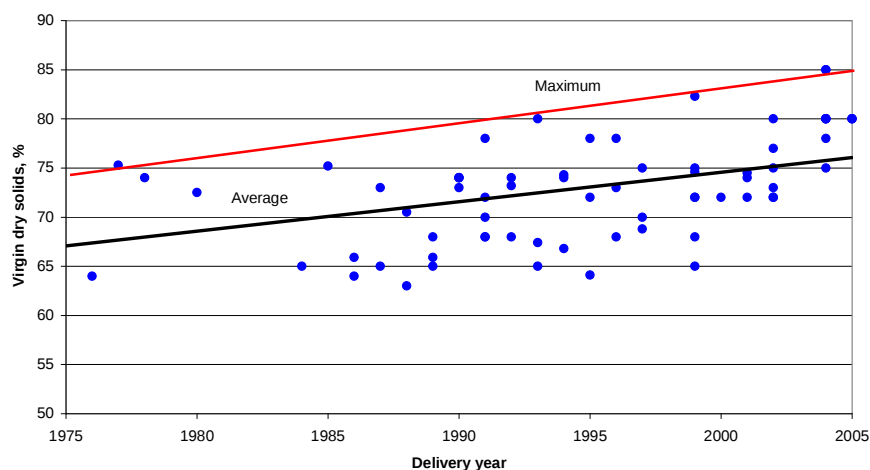


Figure 2-3, Virgin black liquor dry solids as a function of purchase year of the recovery boiler.

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.

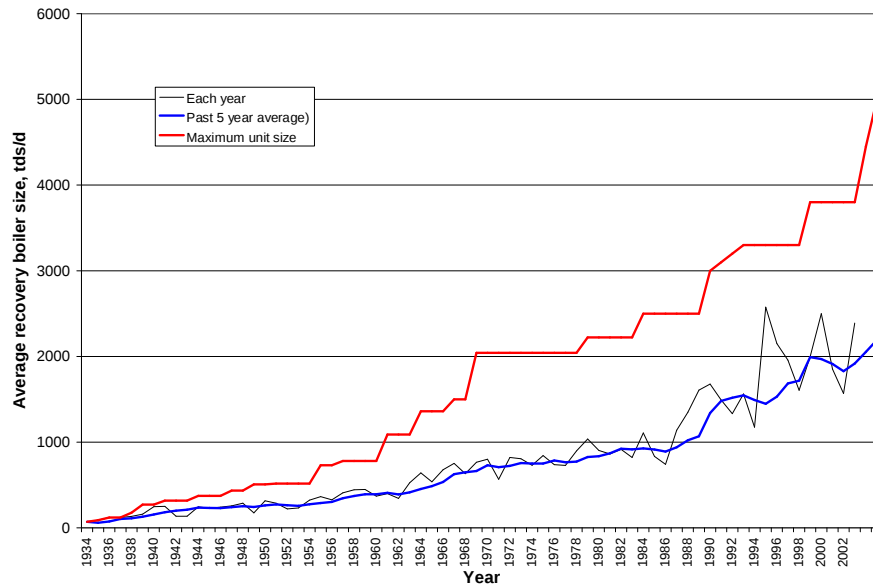


Figure 2-4, Size of the recovery boiler as a function of purchase year.

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)

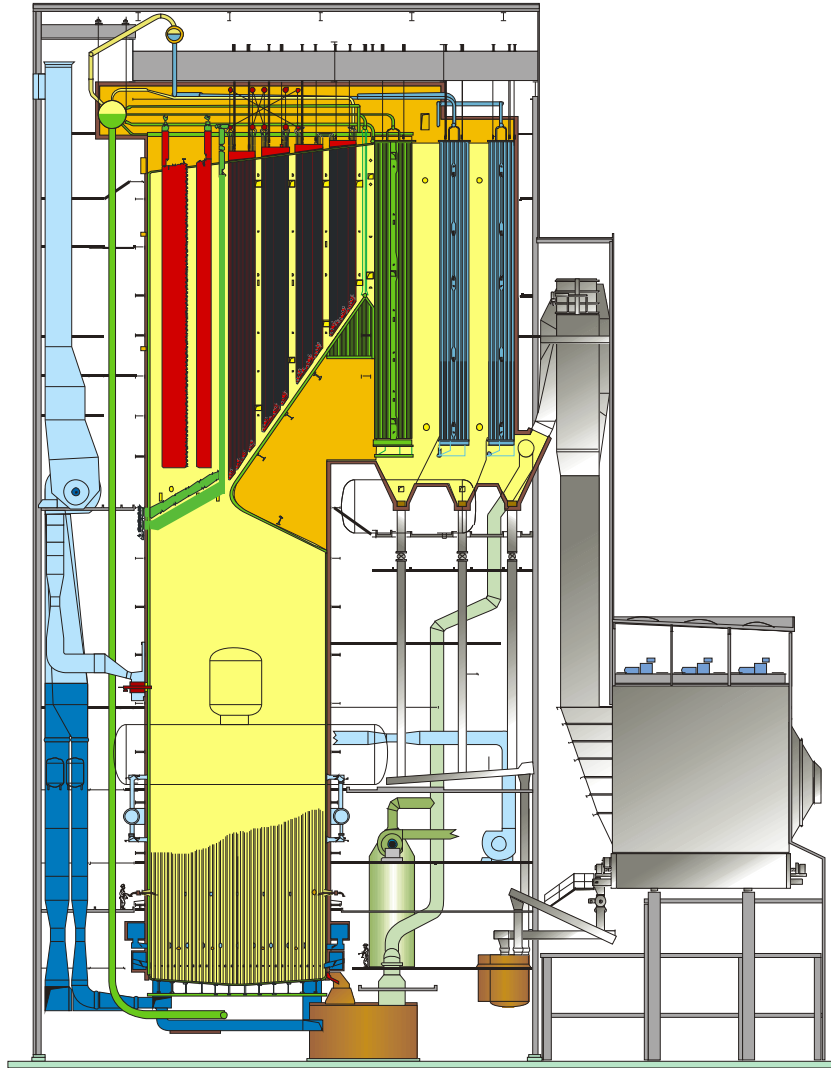


Figure 3-1, Modern recovery boiler, Vendor Andritz Oy, Capacity 3500 t ds/24h, Black liquor ds 82,3 % (80 %) Main steam 130 kg/s 93 bar(a) 490 °C.

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).

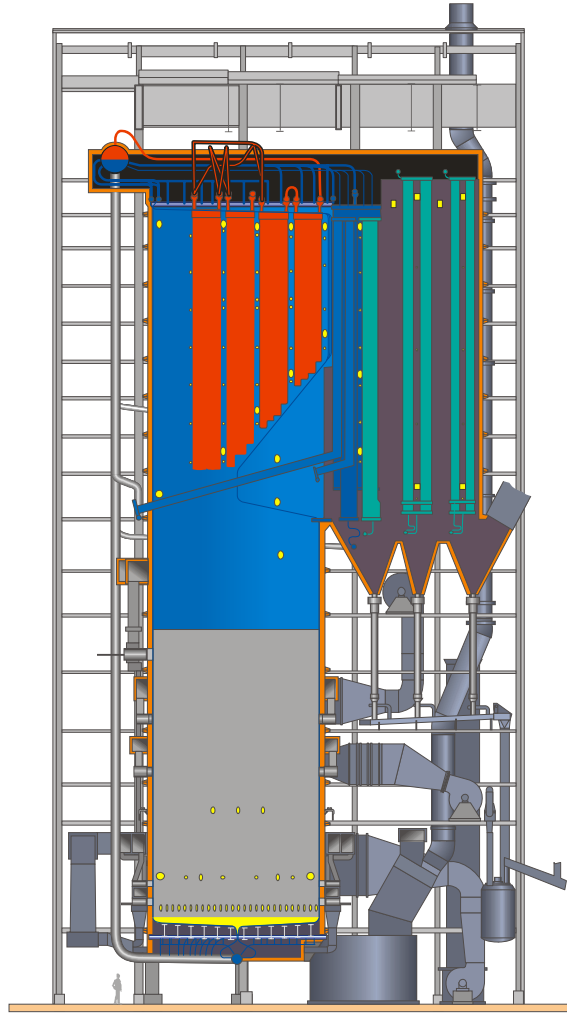


Figure 3-2, High efficiency recovery boiler, Vendor Metso Power Oy, Capacity 3600 t ds/24h, Black liquor ds 85 % (80 %) Main steam 170 kg/s 102 bar(a) 505 °C.

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)

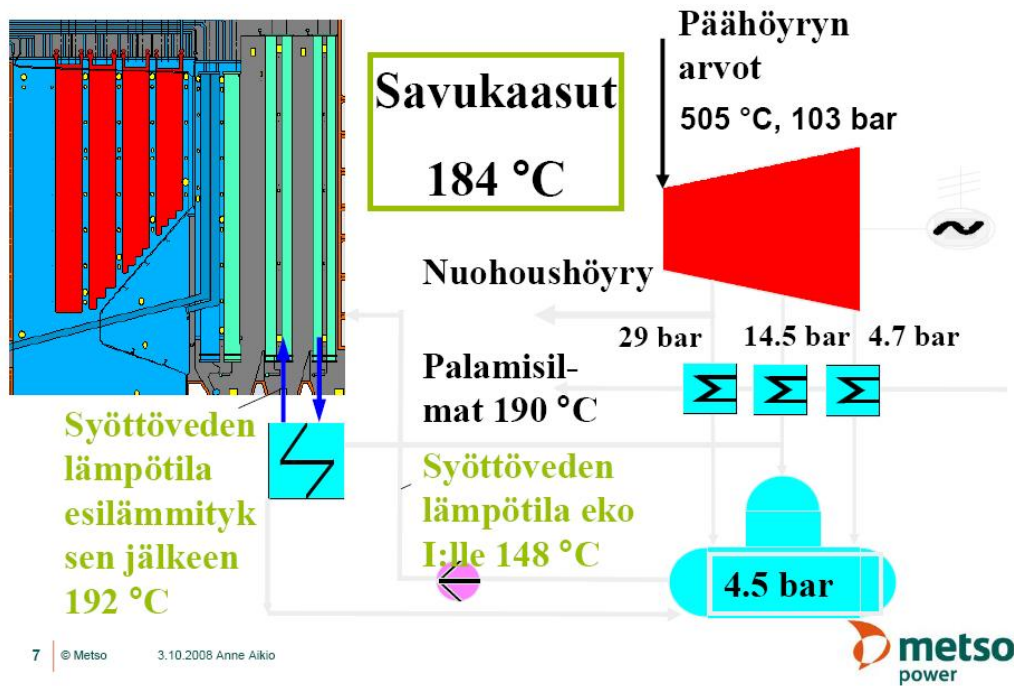


Figure 3-3, Some special features to increase electricity generating efficiency (Aikio, 2008).

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.

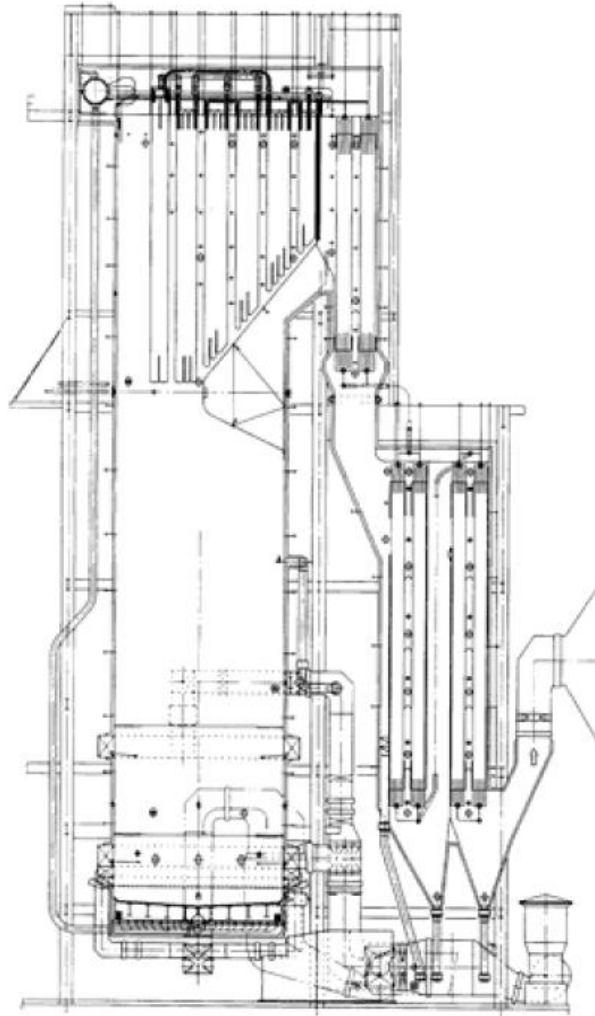


Figure 3-4, High pressure and temperature recovery boiler, Vendor Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Capacity 2500 t ds/24h, Black liquor ds 75 % Main steam 114 kg/s 109 bar(a) 515 °C.

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.

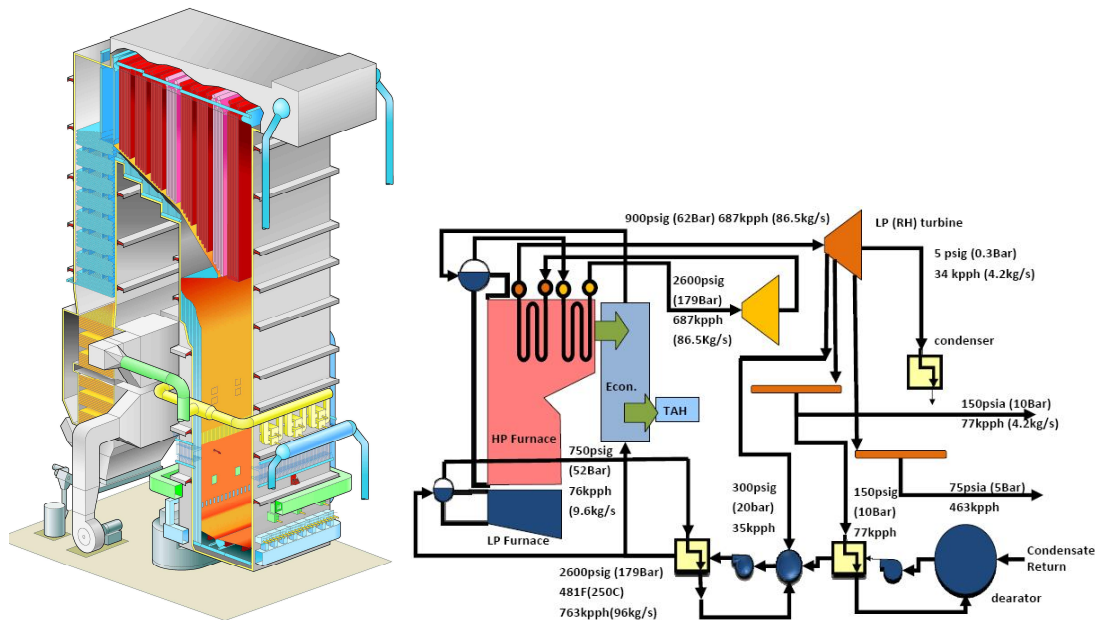


Figure 3-5, Reheater recovery boiler concept Vendor Babcock & Wilcox, Capacity 4500 t ds/24h, Black liquor ds 85 % Main steam 130 kg/s 179 bar(a) 510 °C reheated steam 62 bar(a) 443 °C.

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

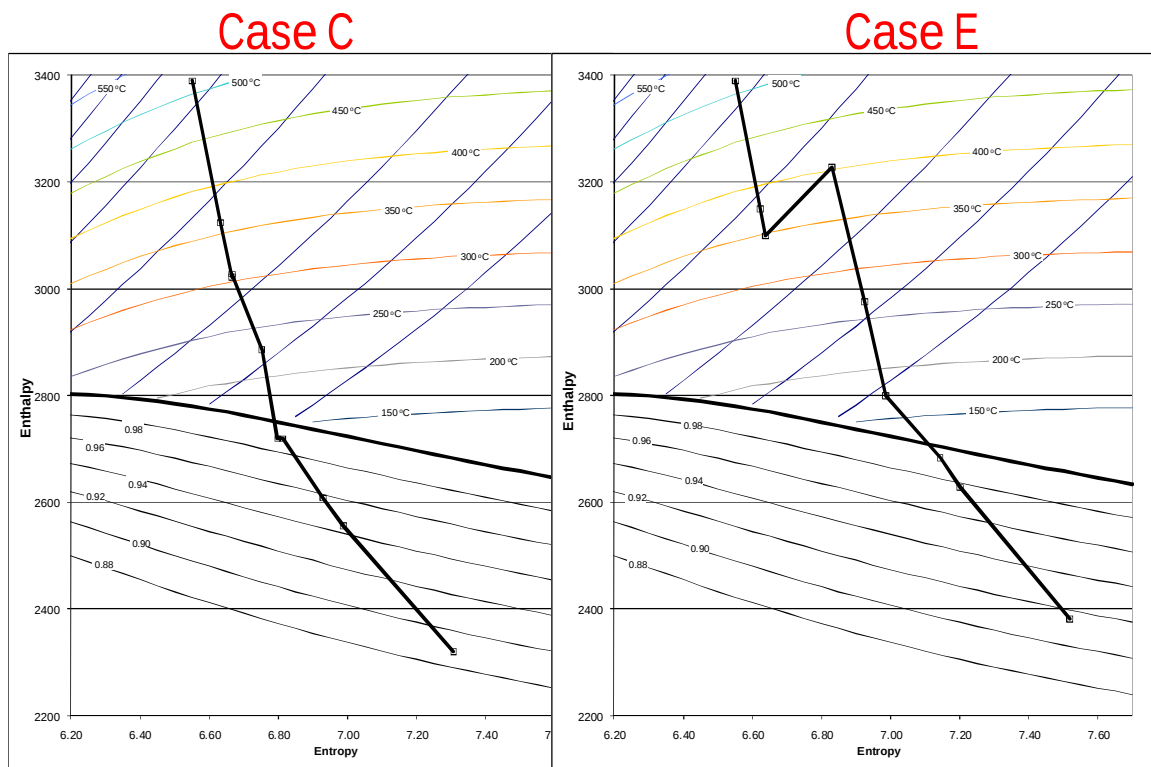


Figure 3-6, Comparison of case C and E

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

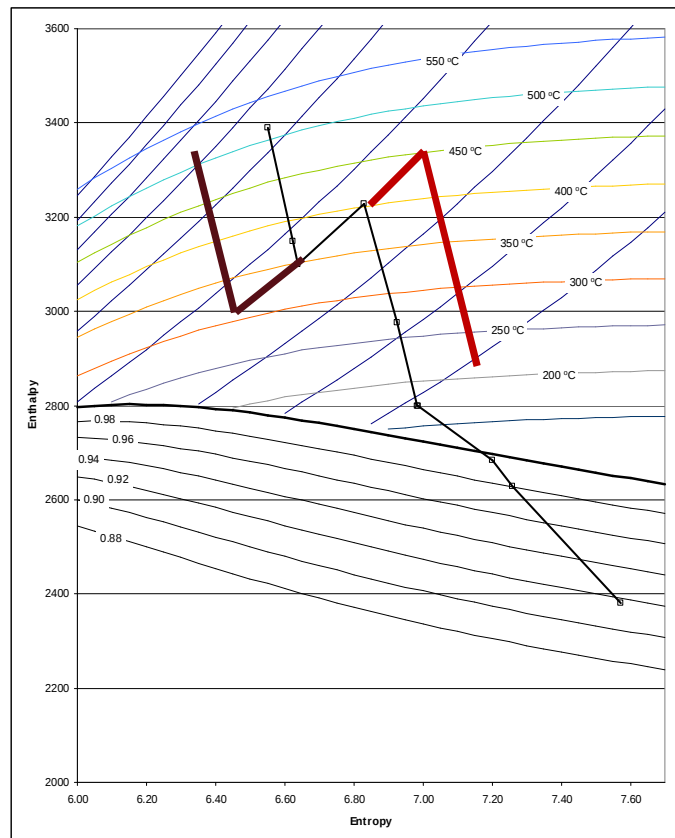


Figure 3-7, Options to improve reheat

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.

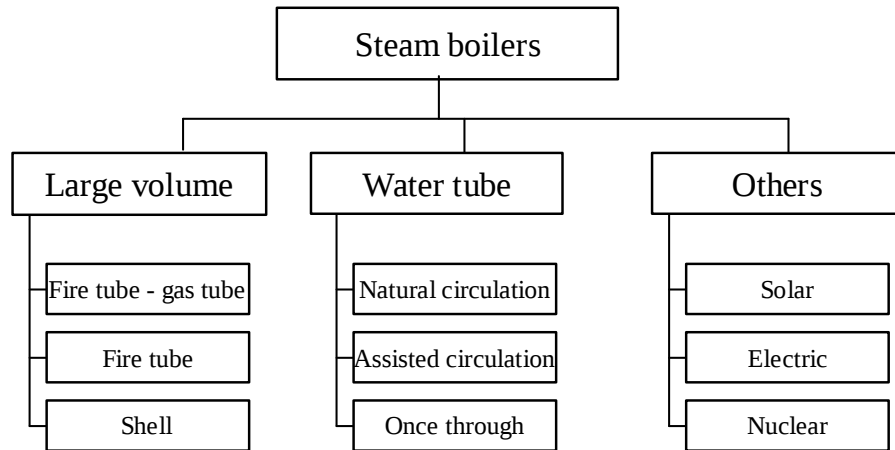


Figure 4-1, Classification of steam water side

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.

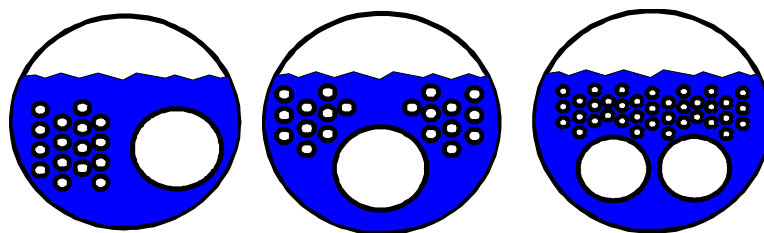


Figure 4-2, Firetube – gas tube boiler designs (Effenberger, 2000).

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

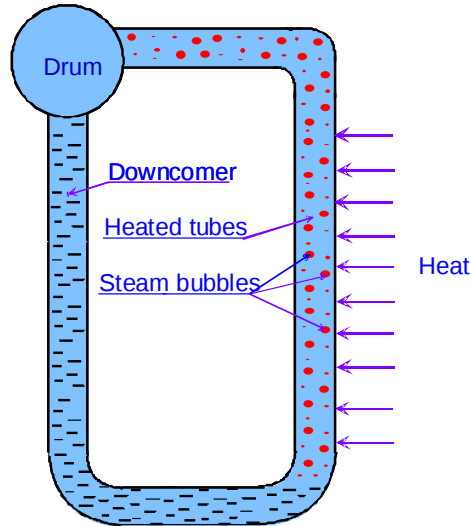


Figure 4-3, Principle of natural circulation.

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

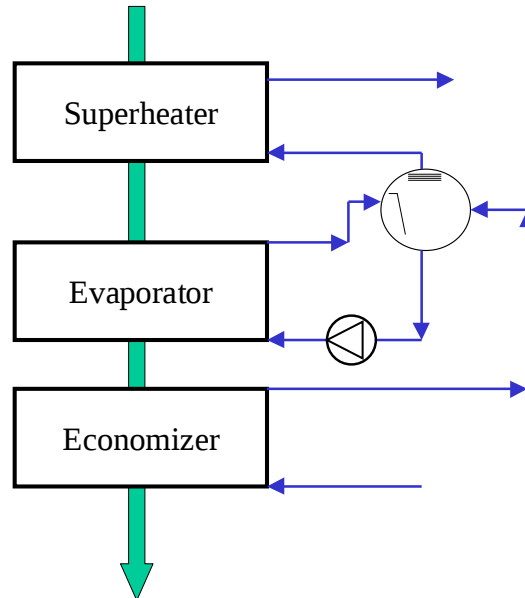


Figure 4-4, Assisted circulation in a HRSG.

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

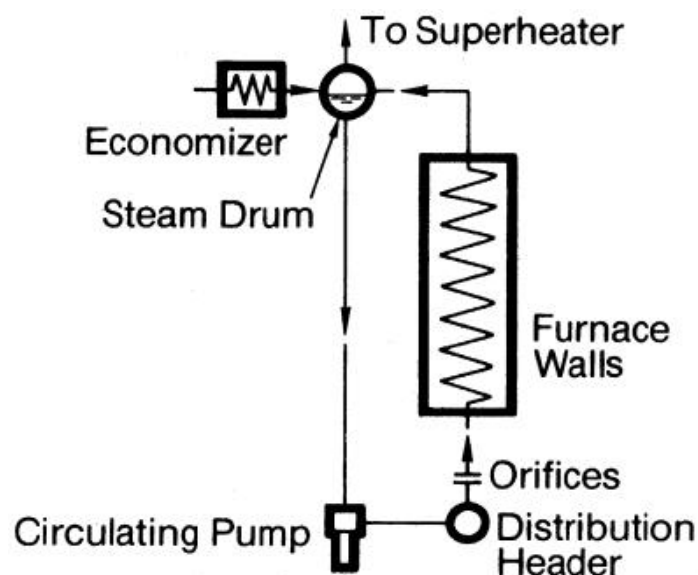


Figure 4-5, Controlled circulation (Combustion, 1991).

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

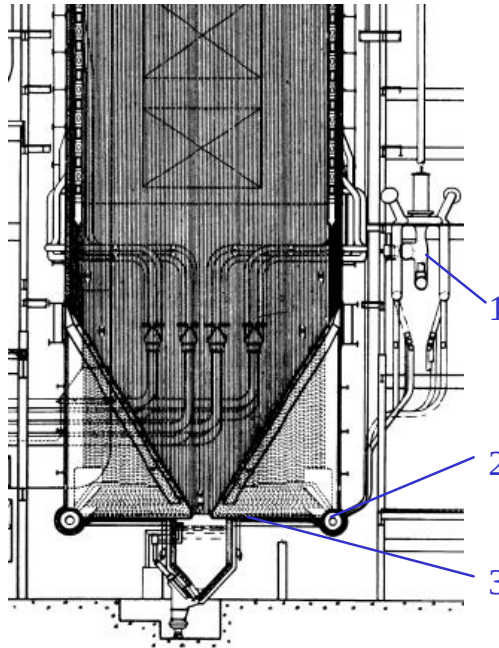


Figure 4-6, La Mont boiler, 1 - HP circulating pump, 2 - header with orifices, 3 - individual wall tubes (Ledinegg, 1966).

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

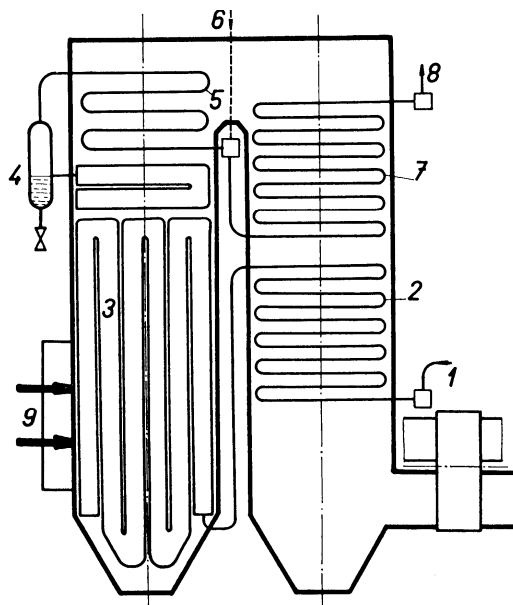


Figure 4-7, Sultzor Monotube circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-bottle, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

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

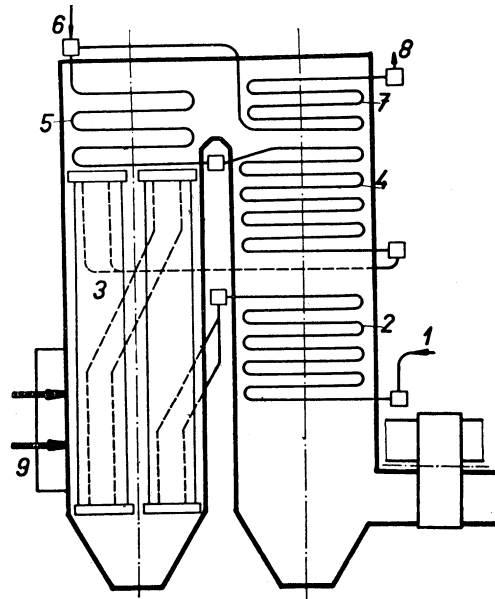


Figure 4-8, Benson boiler circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-backpass surface, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

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.

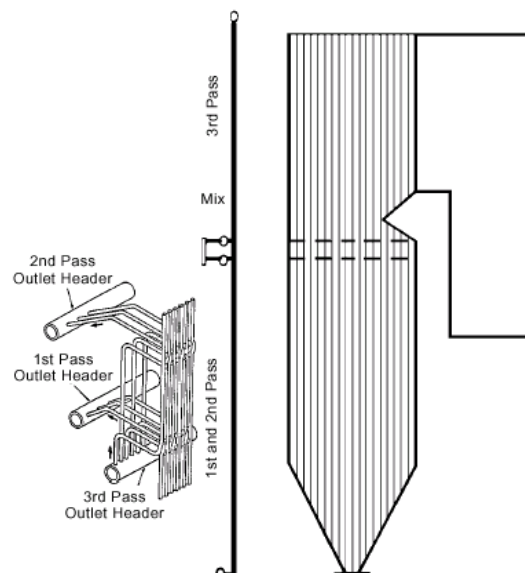


Figure 4-9, Dividing wall passes to segments (Smith, 1998).

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

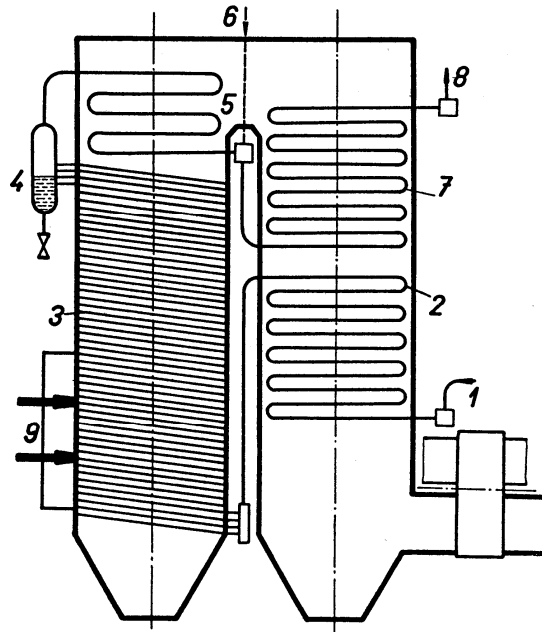


Figure 4-10, Ramzin circulation, 1 – feedwater inlet, 2-economizing surface, 3-furnace tubes, 4-bottle, 5-superheating surface, 6-desuperheating spray, 7-superheating, 8-main steam out (Doležal, 1967).

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

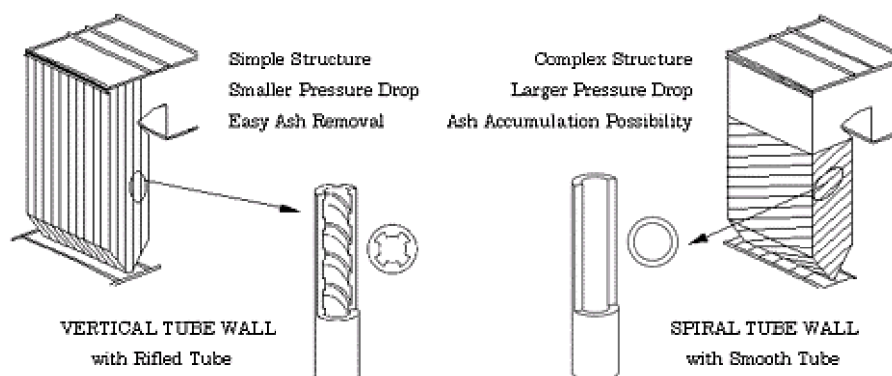


Figure 4-11, Selection of tubes for once through boilers (Mitsubishi Heavy Industries Ltd, 2001).

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.

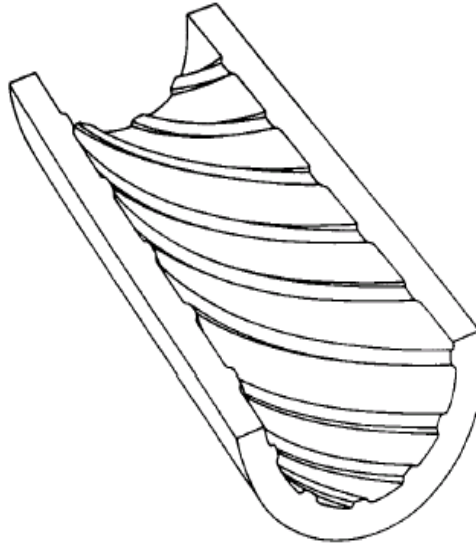


Figure 4-12, Typical internally spirally finned tube.

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.

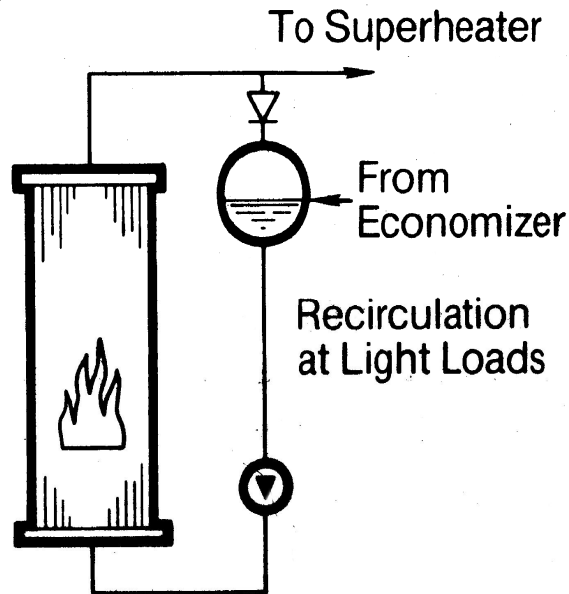


Figure 4-13, Combined circulation (Singer, 1981).

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

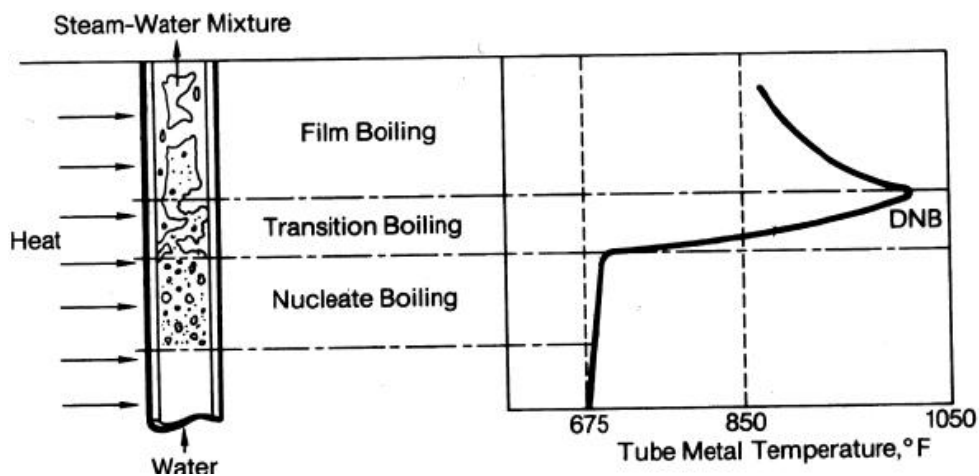


Figure 4-14, Departure from nucleate boiling.

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

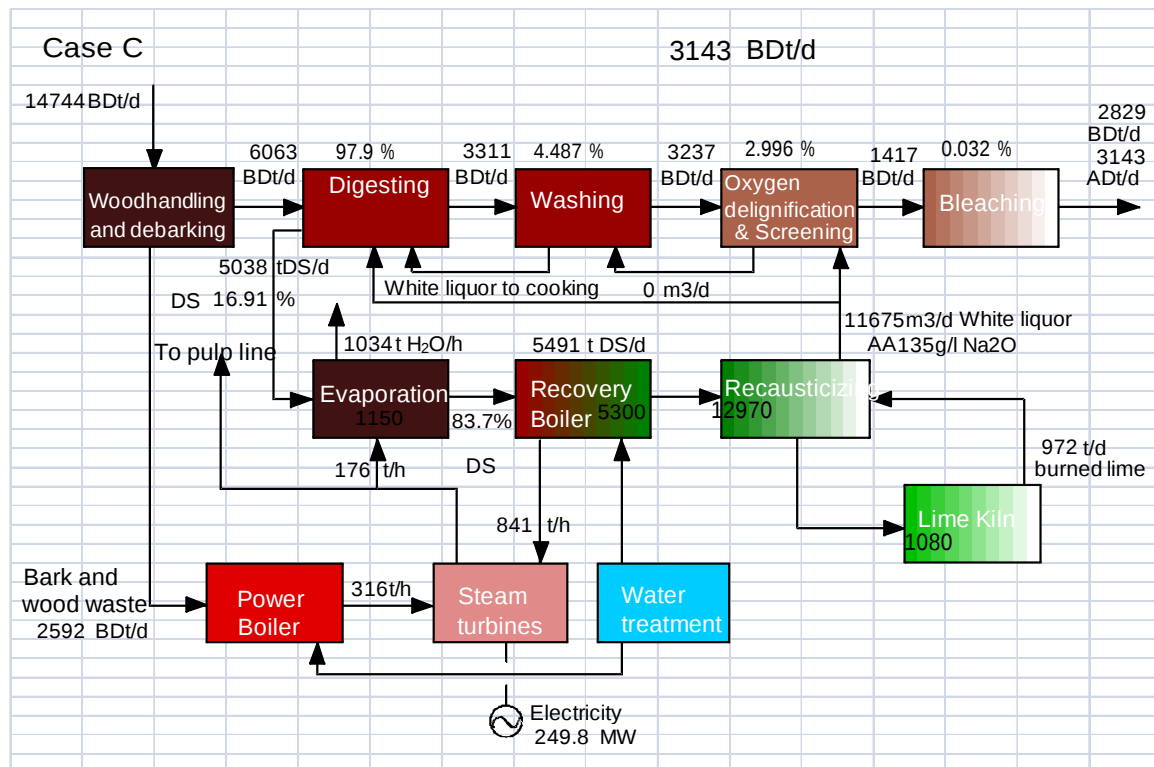


Figure 5-1, Pulp mill overview.

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*

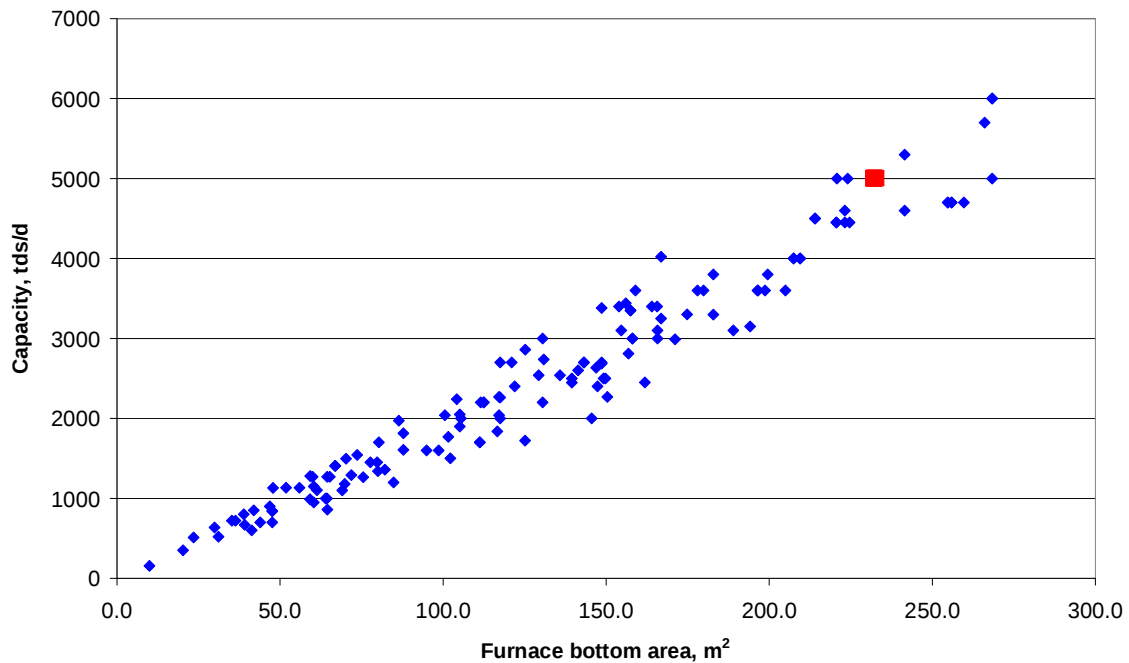


Figure 6-1, Boiler bottom area vs capacity, red squares indicate cases A-F.

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.

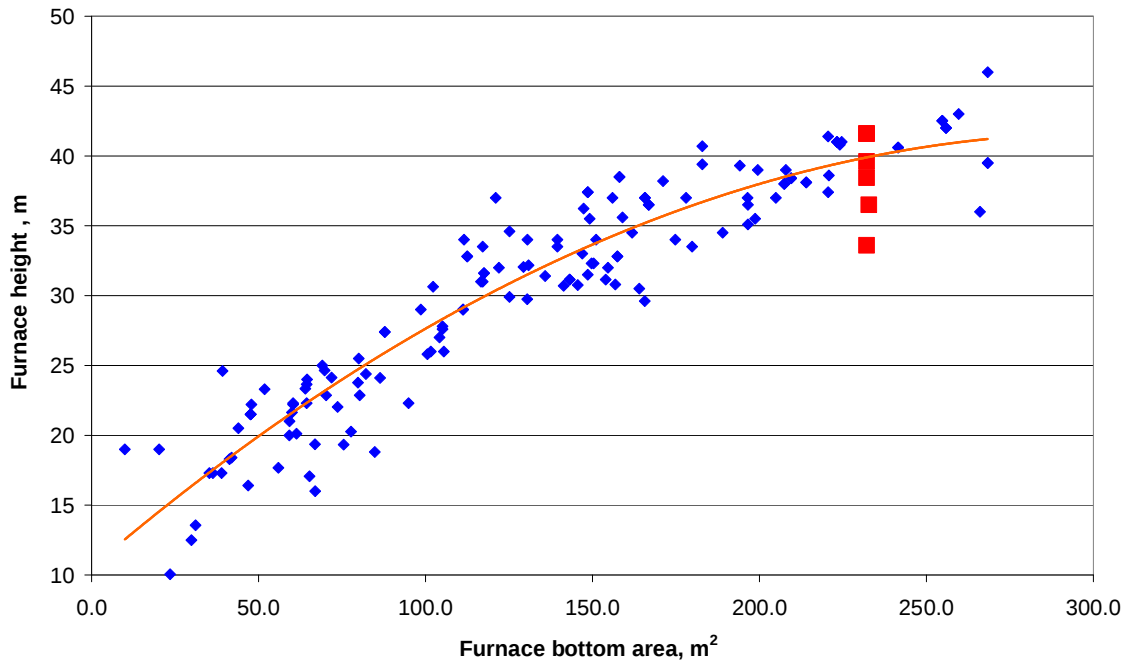


Figure 6-2, Boiler bottom area vs furnace height, red squares indicate cases A-F.

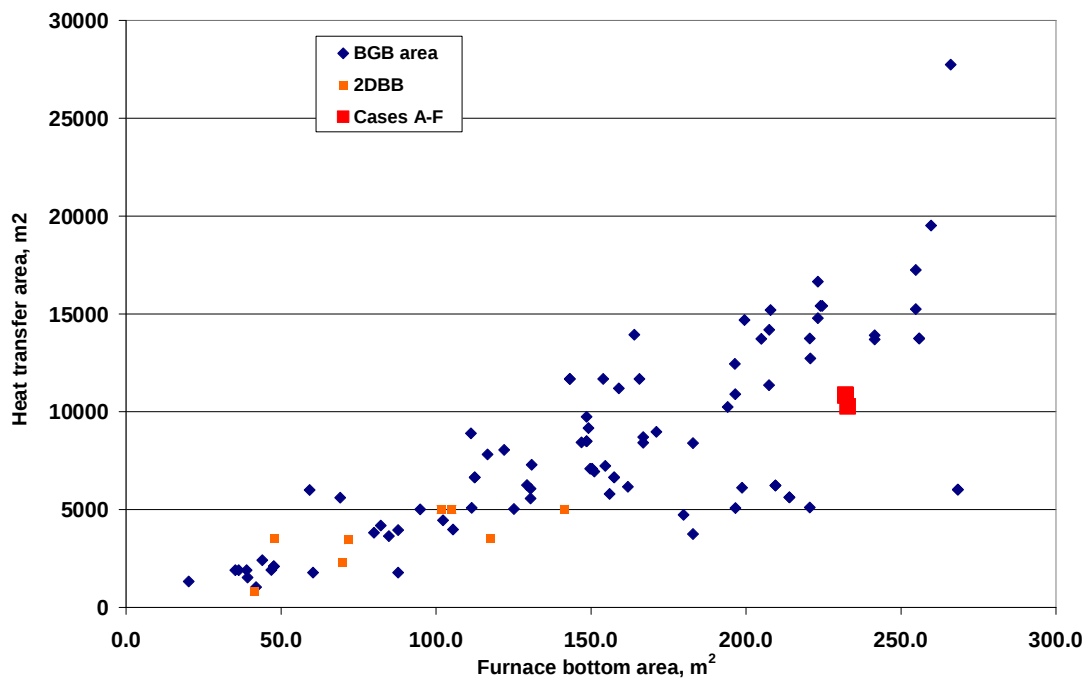


Figure 6-3, Boiler bottom area vs boiler bank area, red squares indicate cases A-F.

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.

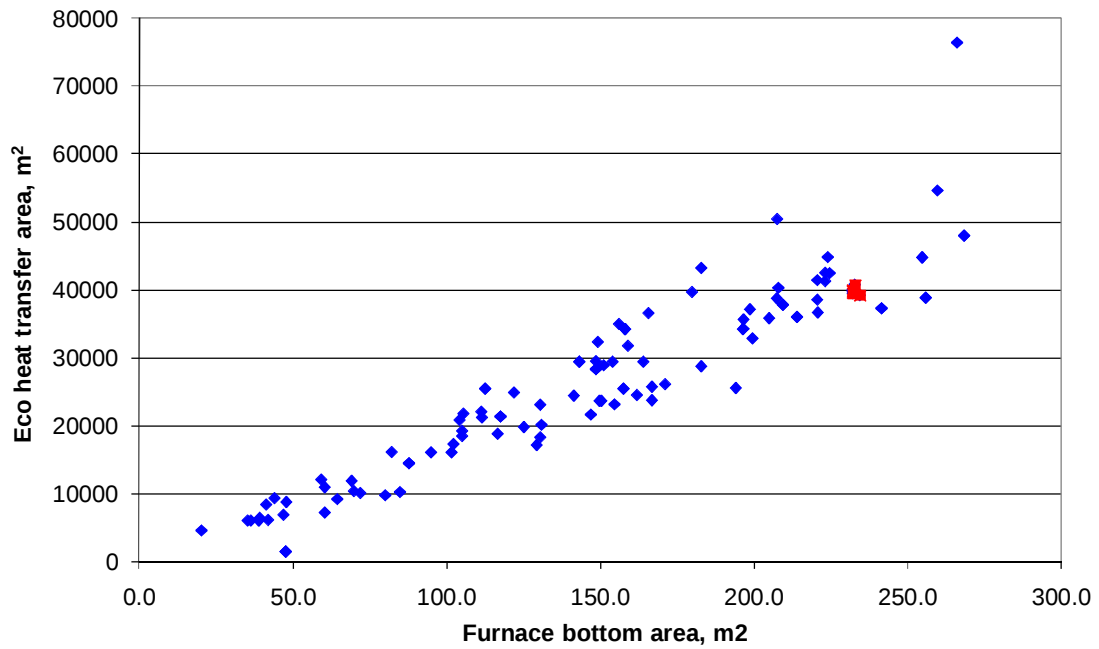


Figure 6-4, Boiler bottom area vs economizer area, red squares indicate cases A-F.

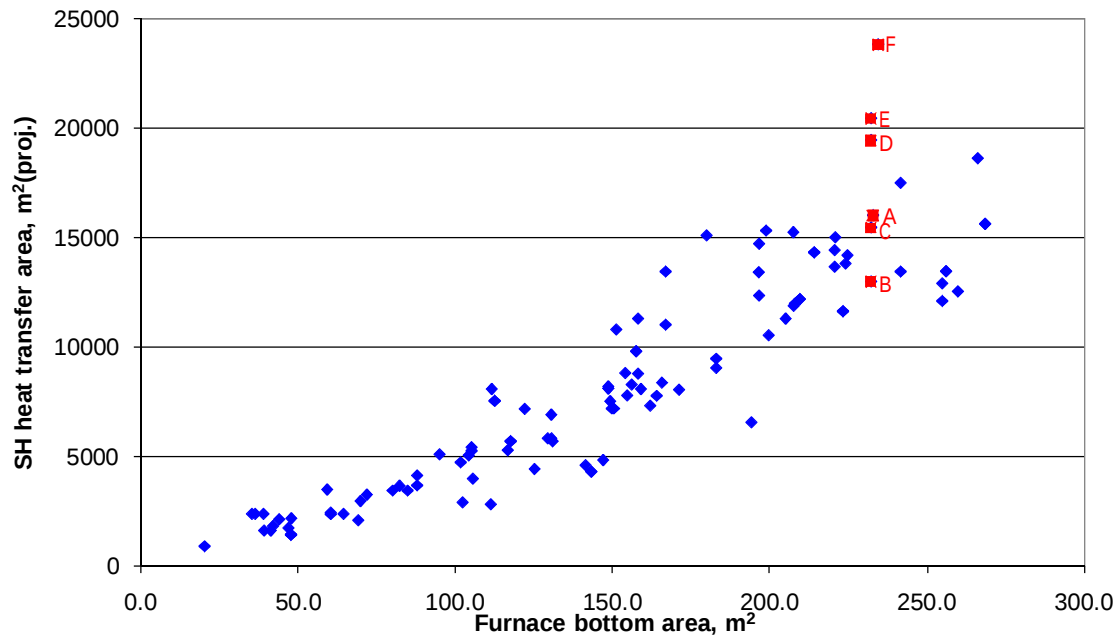


Figure 6-5, Boiler bottom area vs sum of superheater and reheater area, red squares indicate cases A-F.

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

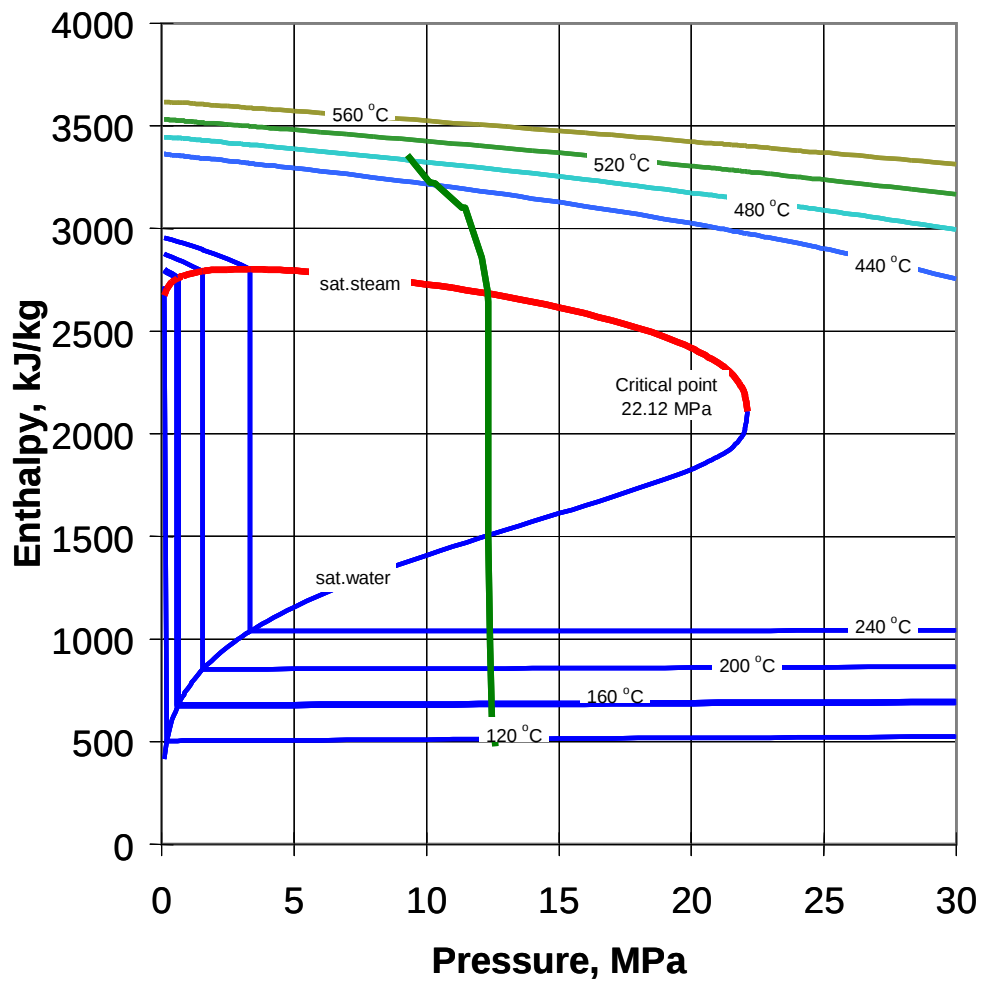


Figure 6-6, Modern recovery boiler in p-h-diagram, 215.0 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

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.

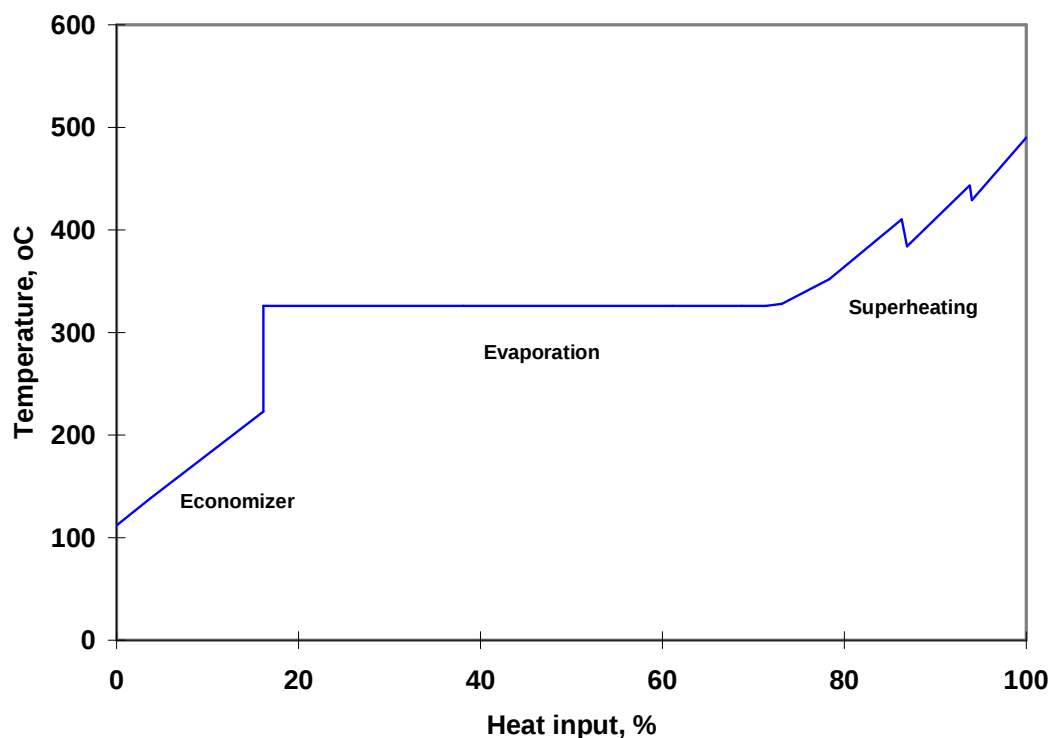


Figure 6-7, Modern recovery boiler in Φ -t-diagram, 215.0 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

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

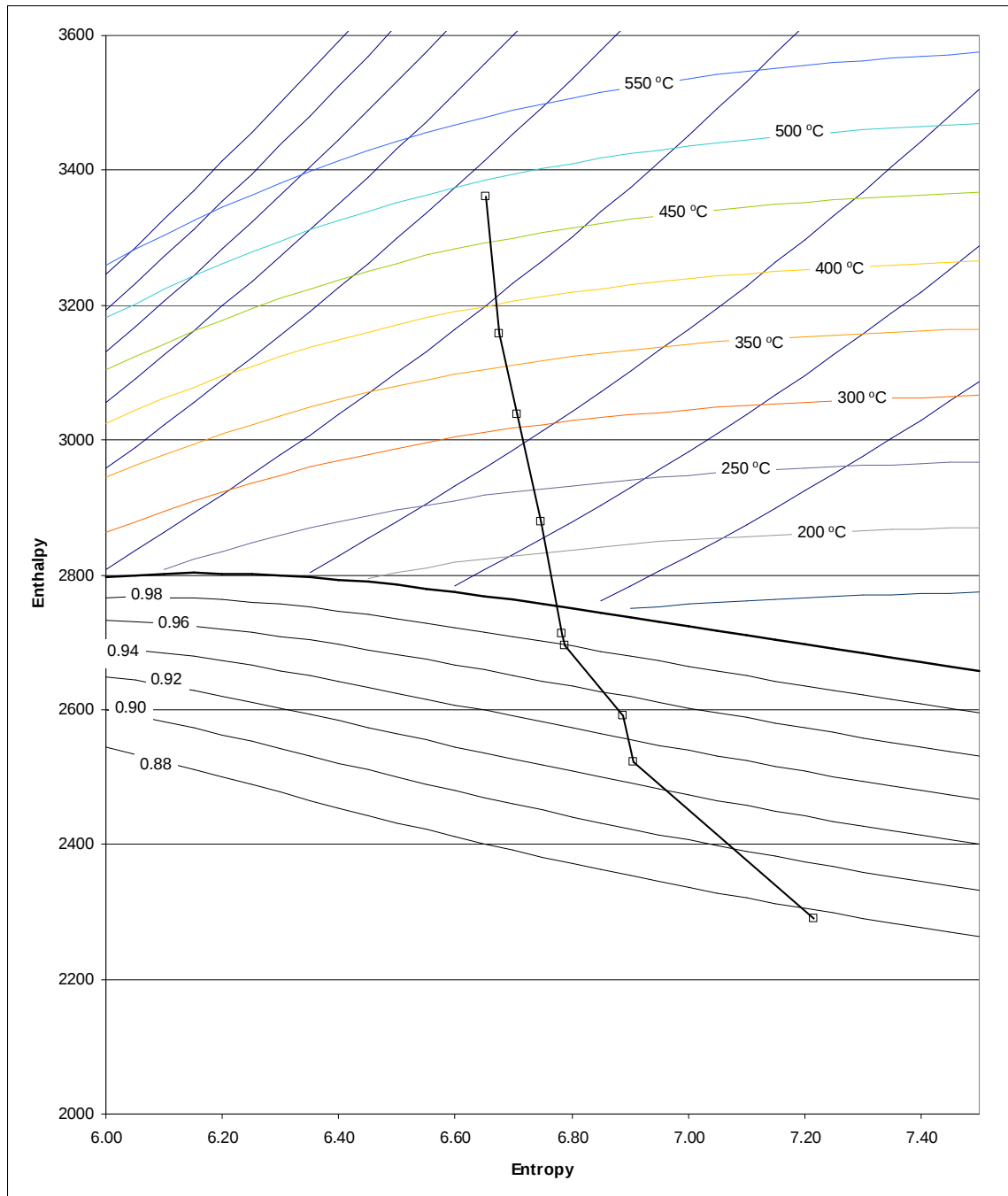


Figure 6-8, Modern recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 215 kg/s, 9.0 MPa, 490 °C.

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

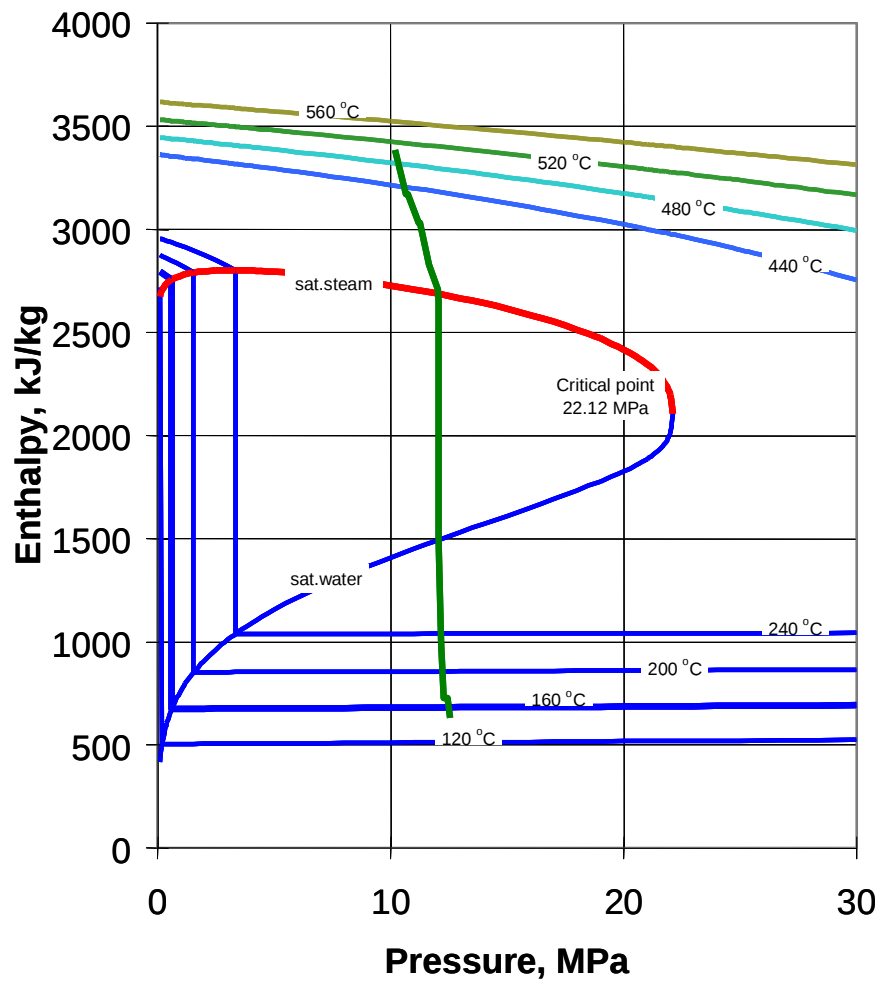


Figure 6-9, High efficiency recovery boiler in p-h-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

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.

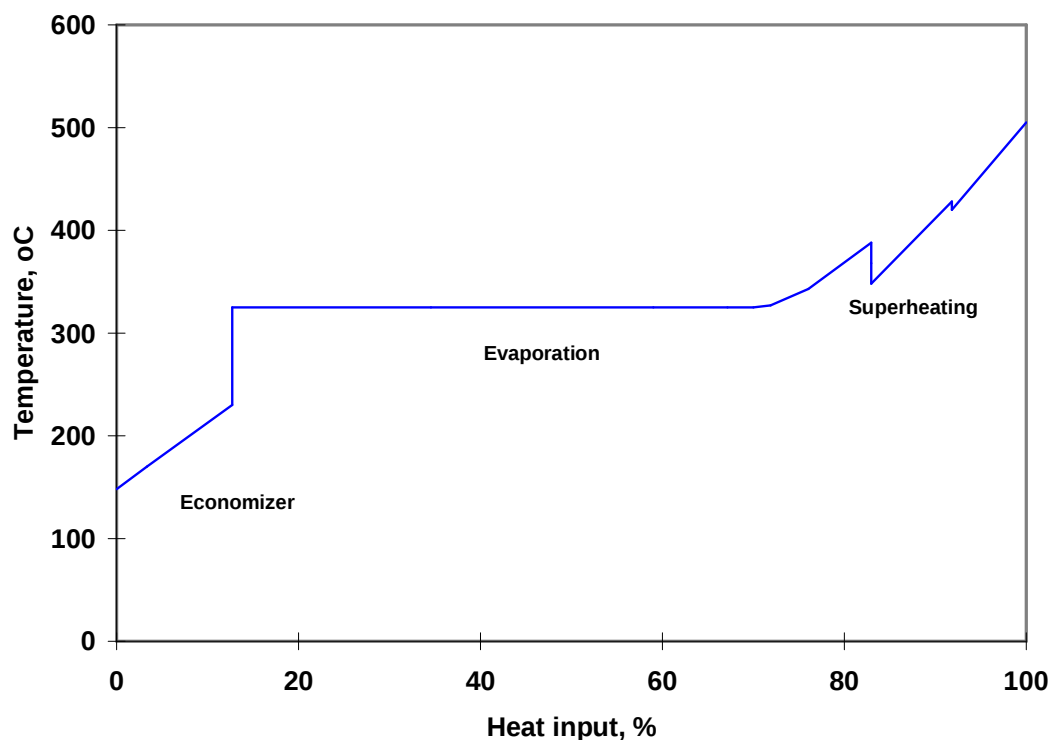


Figure 6-10, High efficiency recovery boiler in Φ -t-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

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.

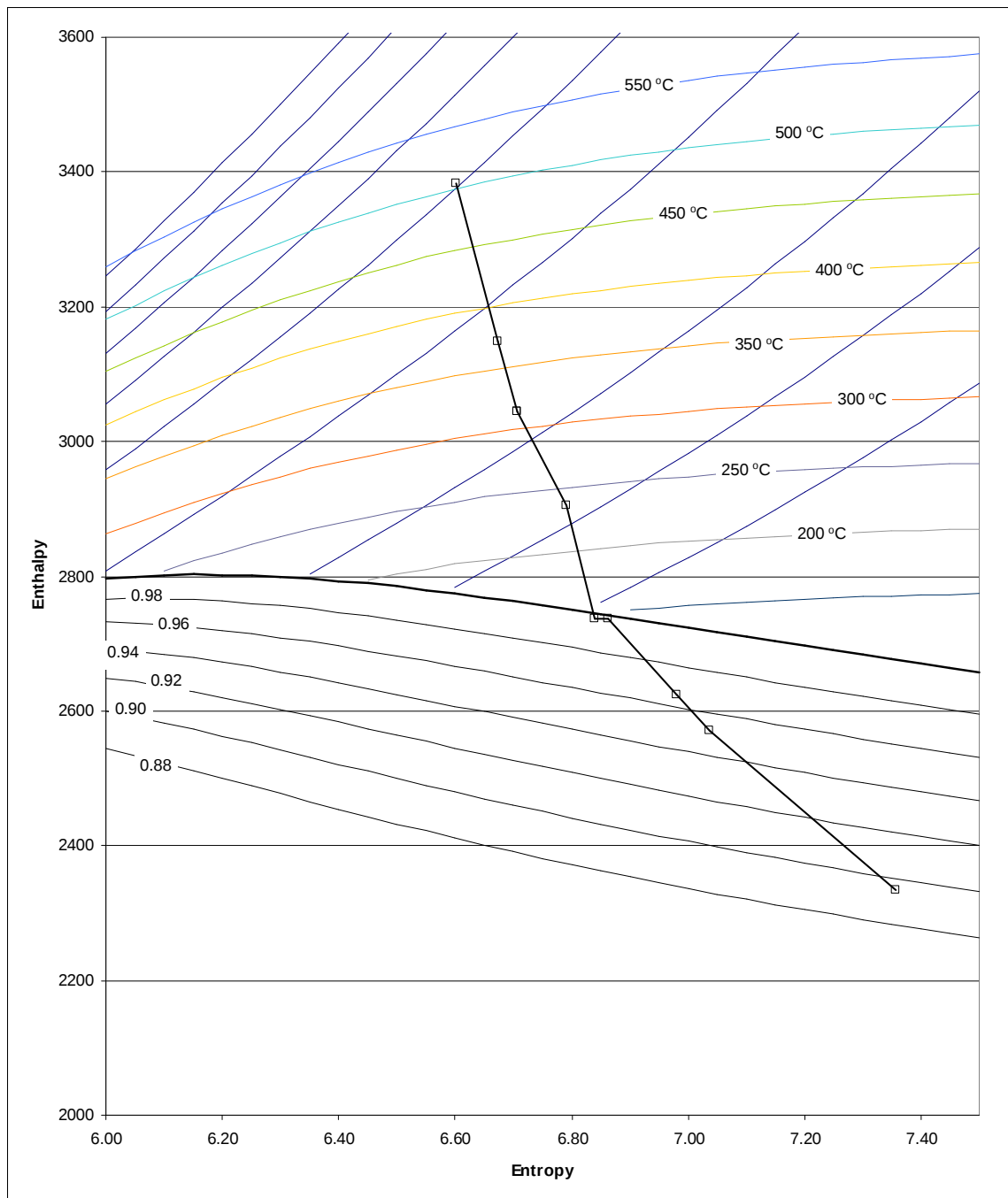


Figure 6-11, High efficiency recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 226.4 kg/s, 10.2 MPa, 505 °C.

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.

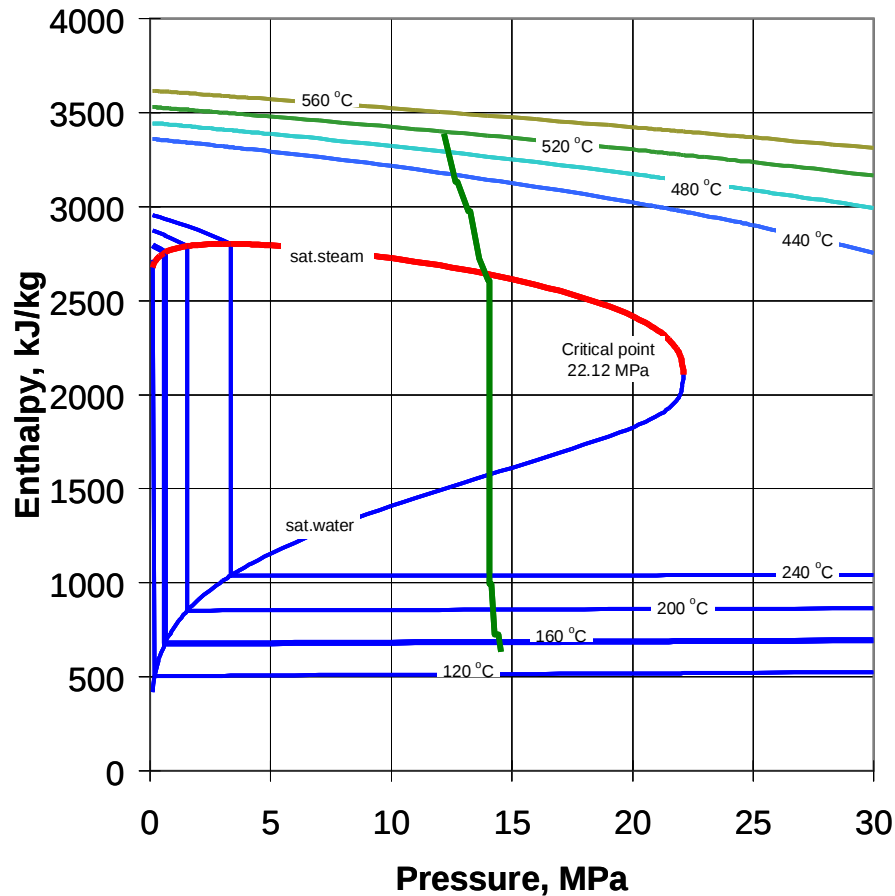


Figure 6-12, High pressure and temperature recovery boiler in p-h-diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

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.

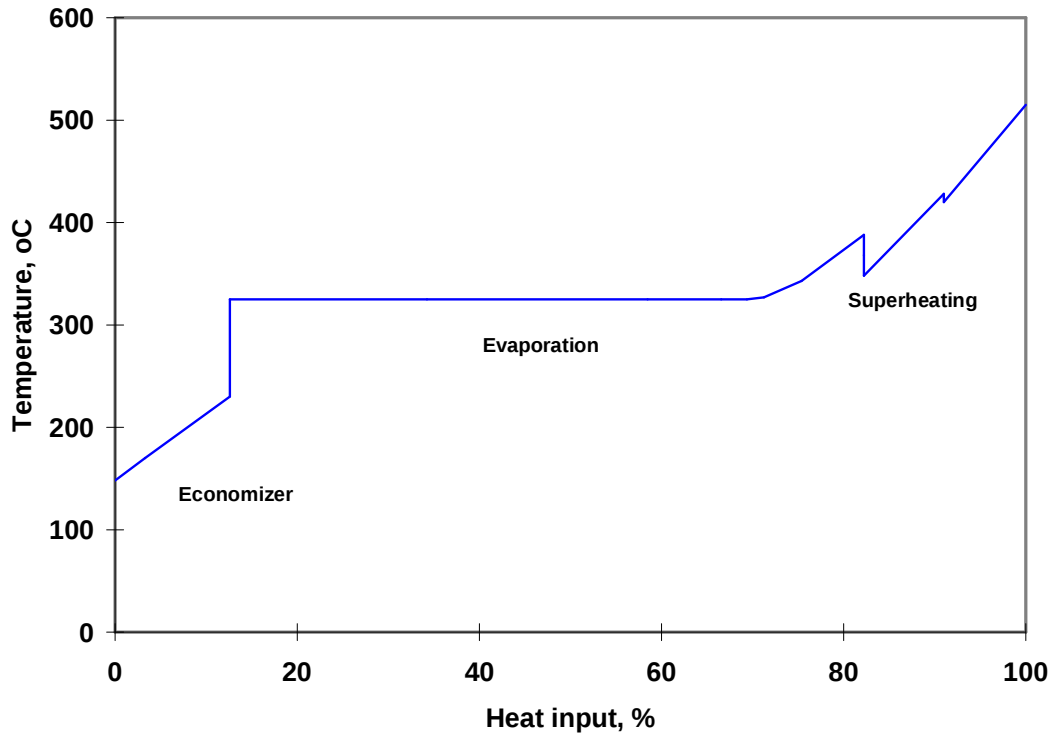


Figure 6-13, High pressure and temperature recovery boiler in Φ -t-diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

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.

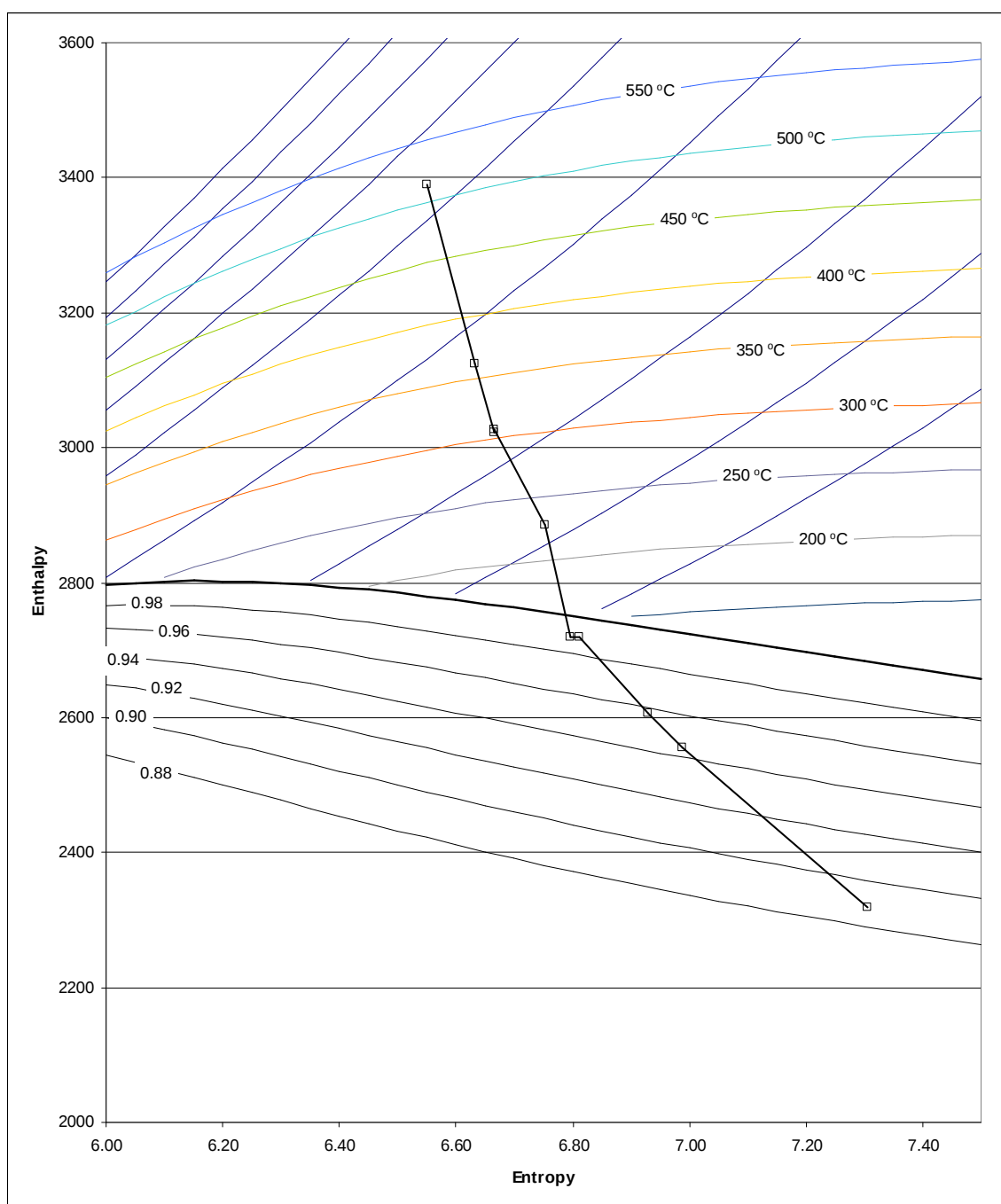


Figure 6-14, High pressure and temperature recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 232.5 kg/s, 12.0 MPa, 520 °C.

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.

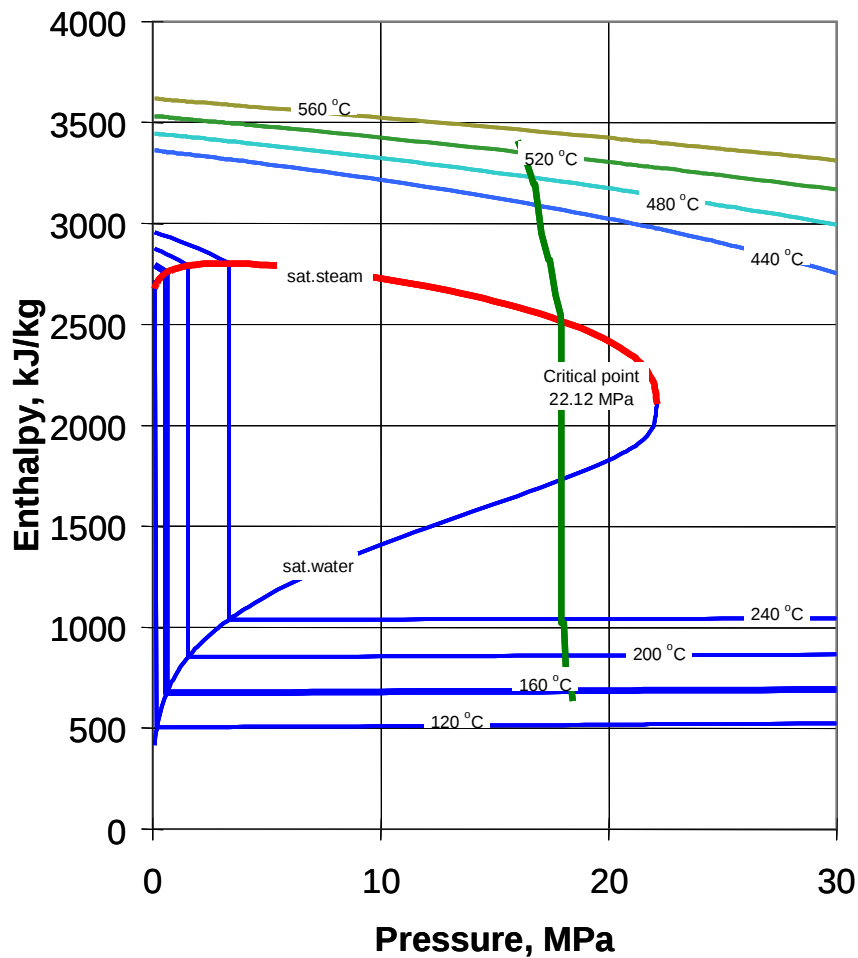


Figure 6-15, Assisted circulation recovery boiler in p-h-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

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

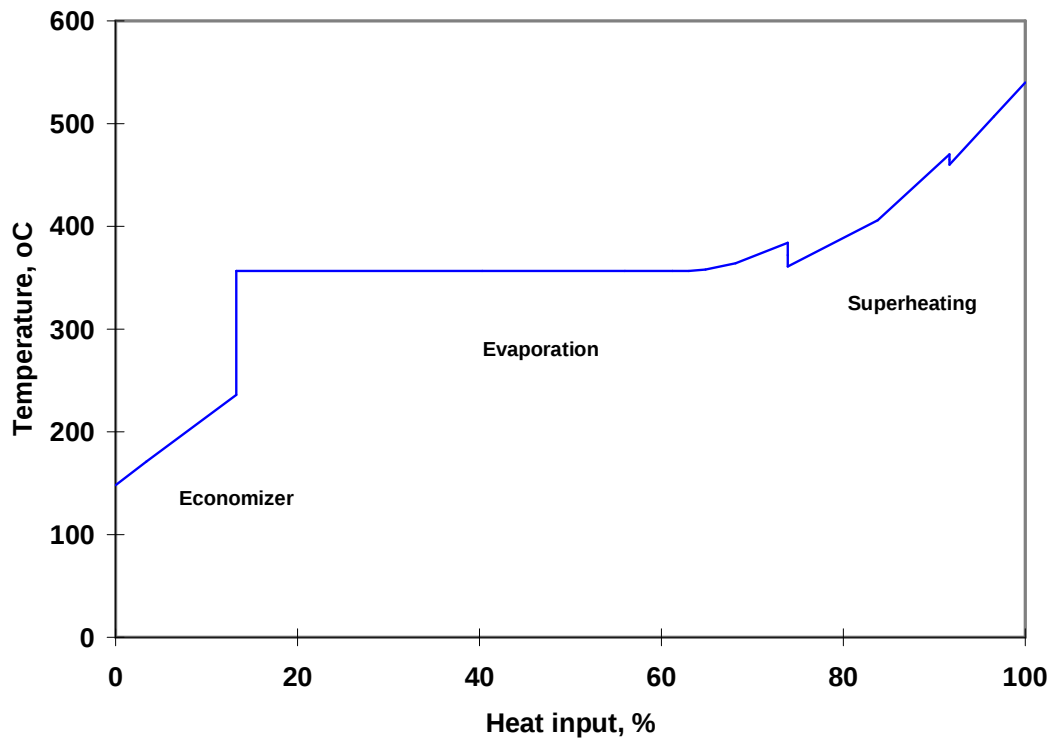


Figure 6-16, Assisted circulation recovery boiler in Φ -t-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

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.

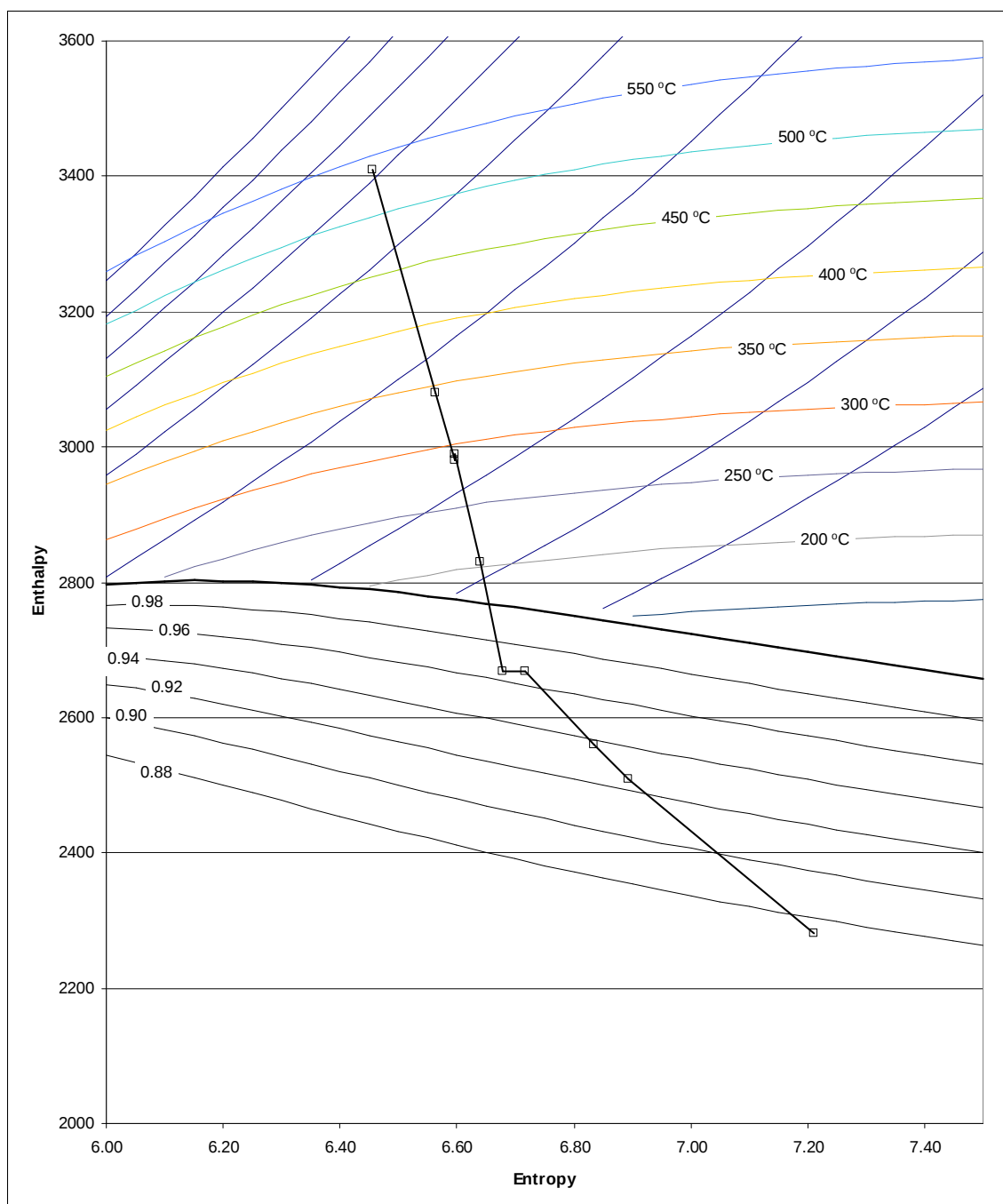


Figure 6-17, Assisted circulation recovery boiler turbine expansion in h-s-diagram, 232.0 kg/s, 16.0 MPa, 540 °C.

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.

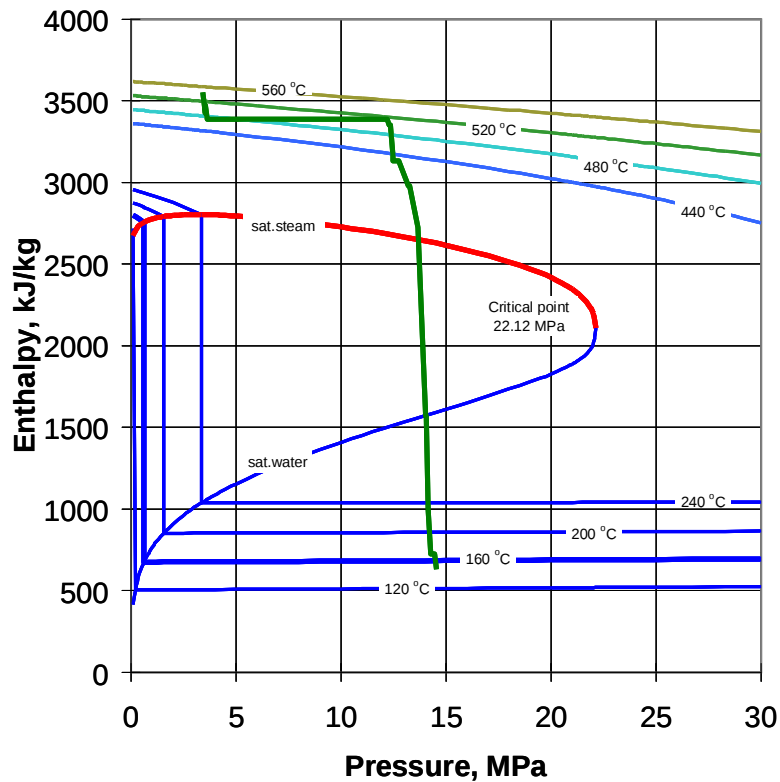


Figure 6-18, High pressure and temperature recovery boiler with reheat in p-h-diagram, 224.0 kg/s, 12.0/3.4 MPa, 515/400 °C.

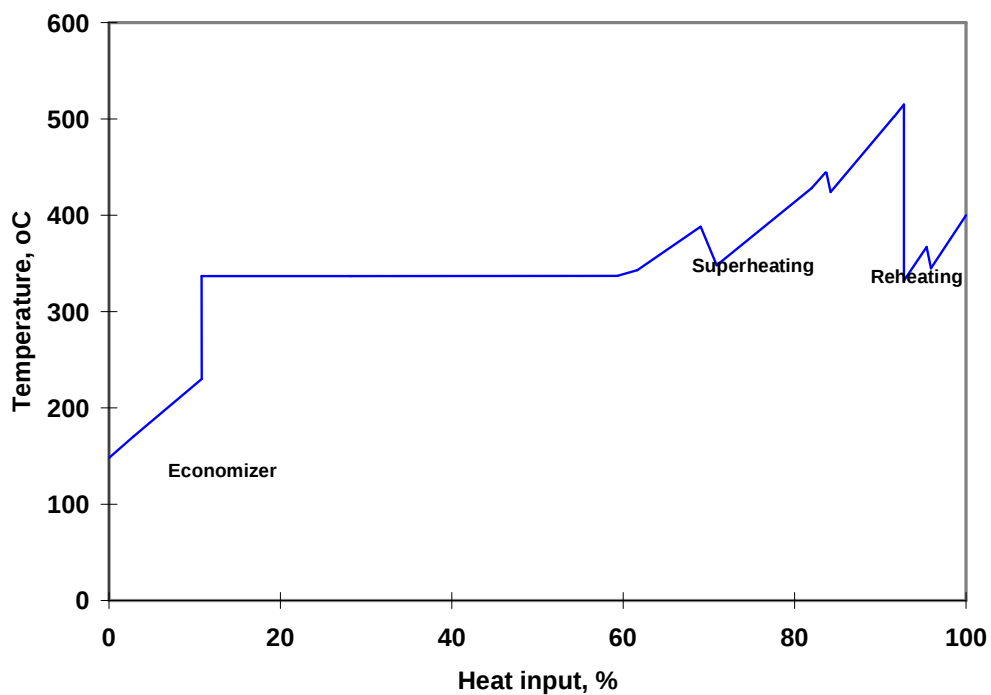


Figure 6-19, High pressure and temperature recovery boiler with reheat in Φ -t-diagram, 224.0 kg/s, 12.0/3.4 MPa, 515/400 °C.

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.

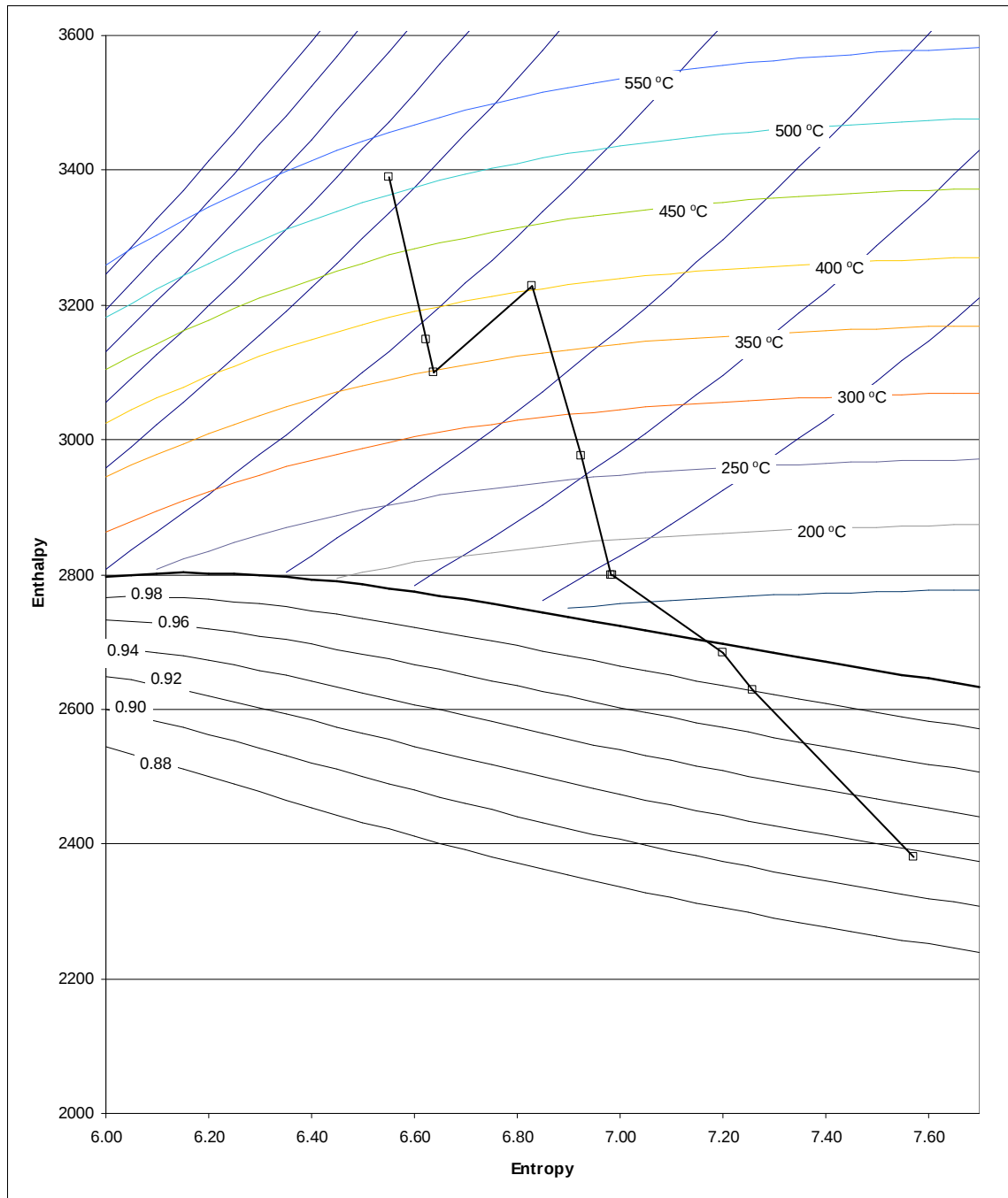


Figure 6-20, High pressure and temperature recovery boiler with reheat in h-s-diagram, 224.0 kg/s, 12.0/3.4 MPa, 515/400 °C.

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.

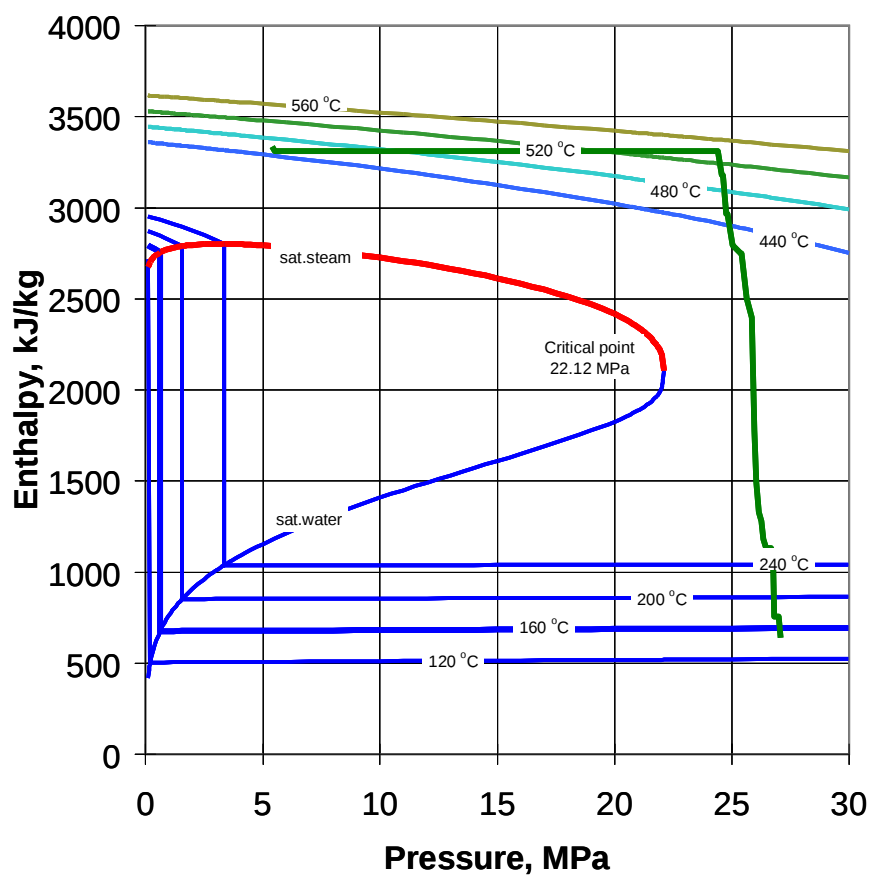


Figure 6-21, Once-through recovery boiler with reheat in p-h-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

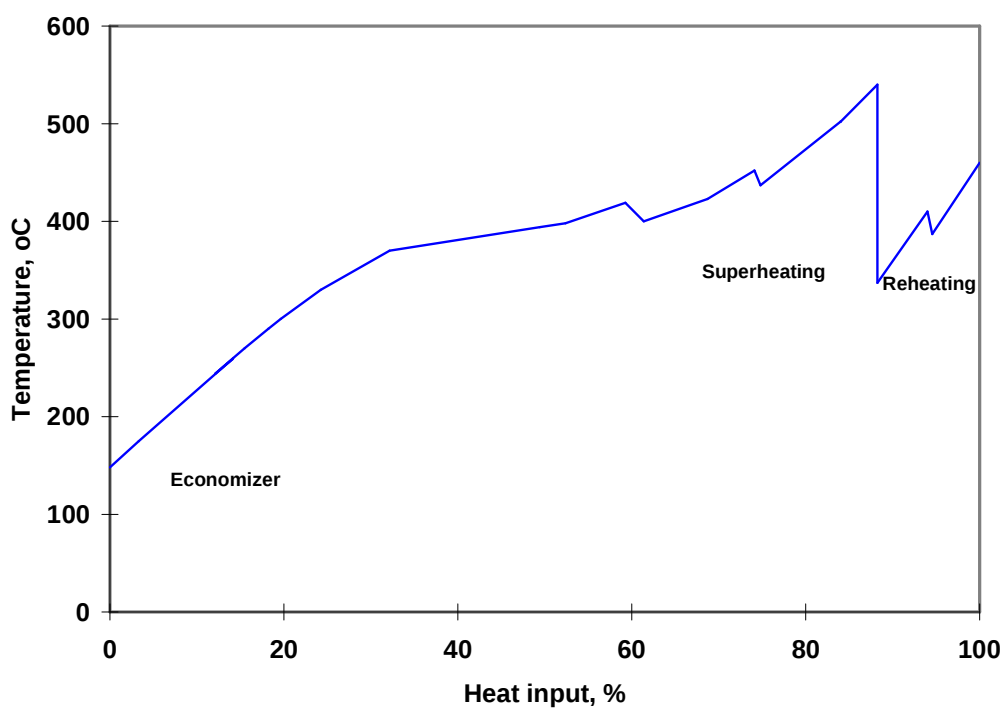


Figure 6-22, Once-through recovery boiler with reheat in Φ -t-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

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.

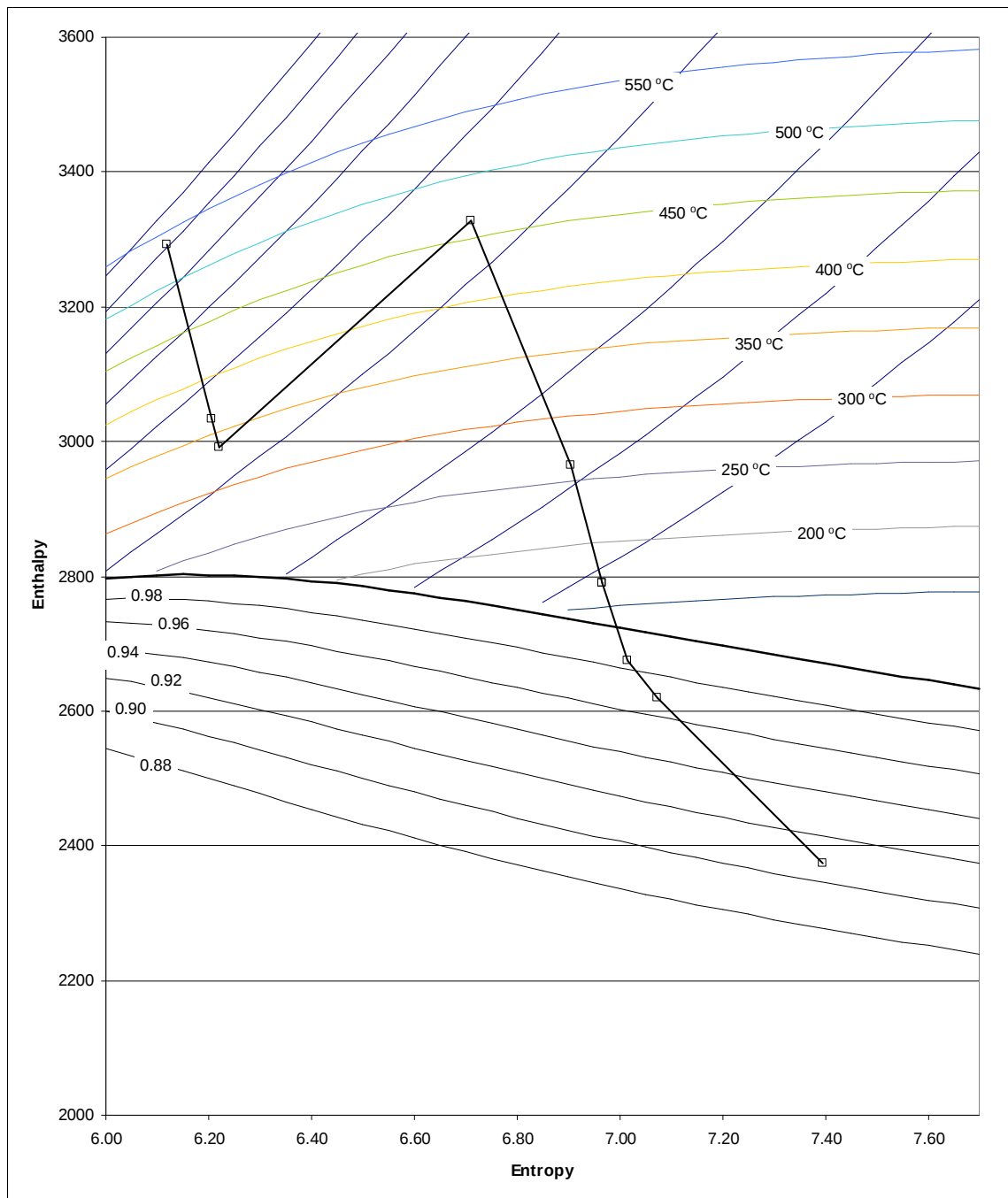


Figure 6-23, Once-through recovery boiler with reheat in h-s-diagram, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

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 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.

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.

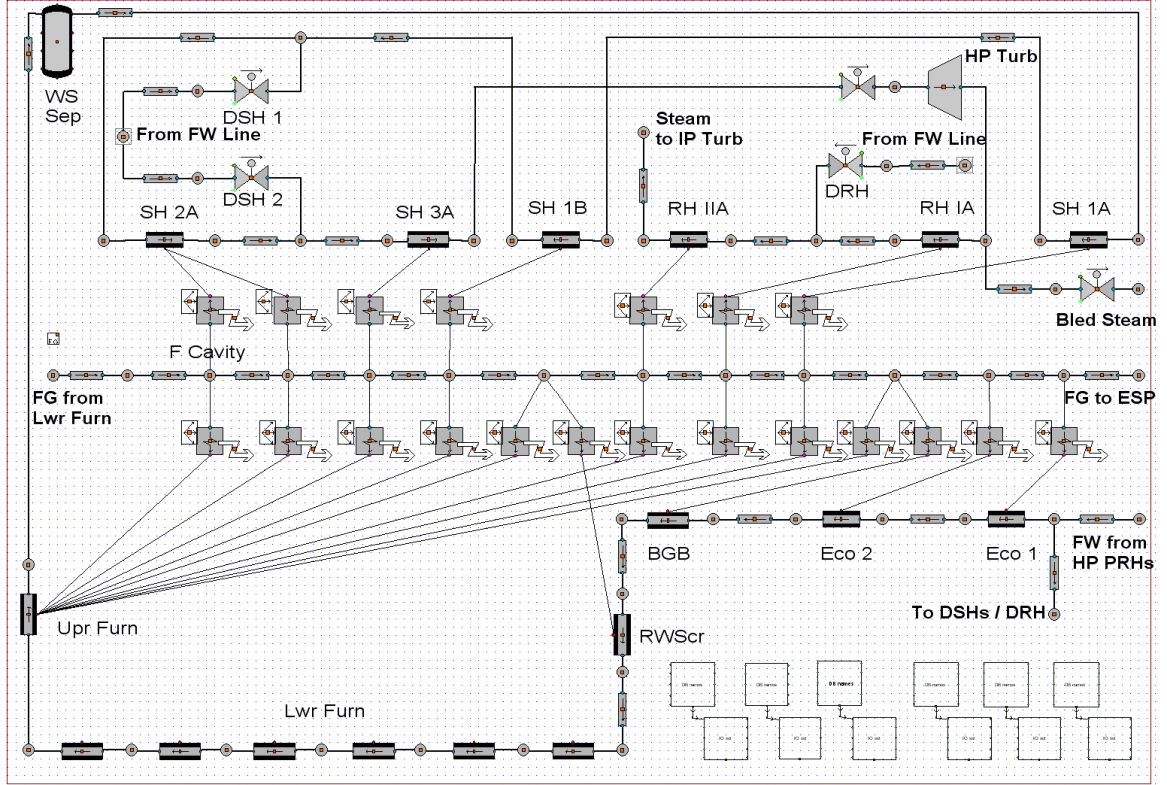


Figure 7-1, Once-through recovery boiler with reheat APROS model, 218.5 kg/s, 24.0/5.4 MPa, 540/460 °C.

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

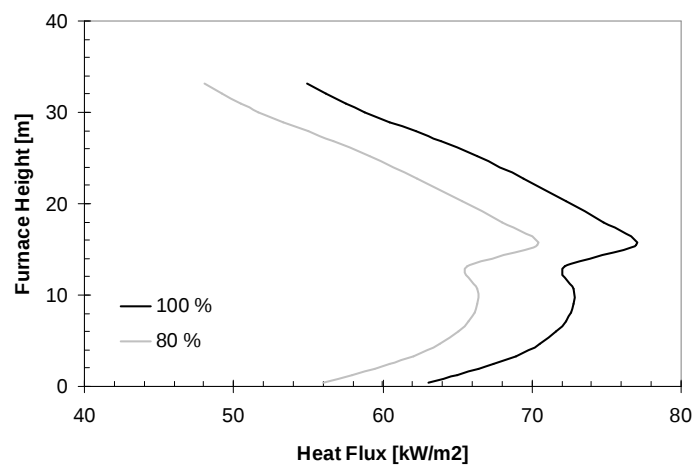


Figure 7-2, Heat flux distribution in the lower furnace for 100 % and 80 % loads.

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.

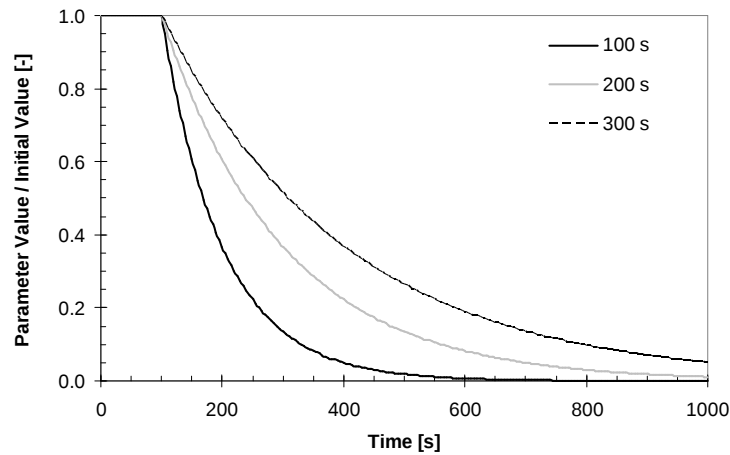


Figure 7-3, Transient profiles with different time constants.

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.

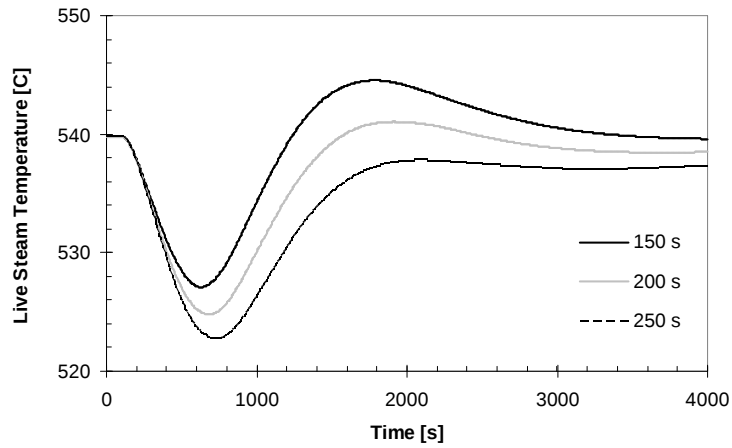


Figure 7-4, Variation of live steam temperature against time for different time constants on the water side.

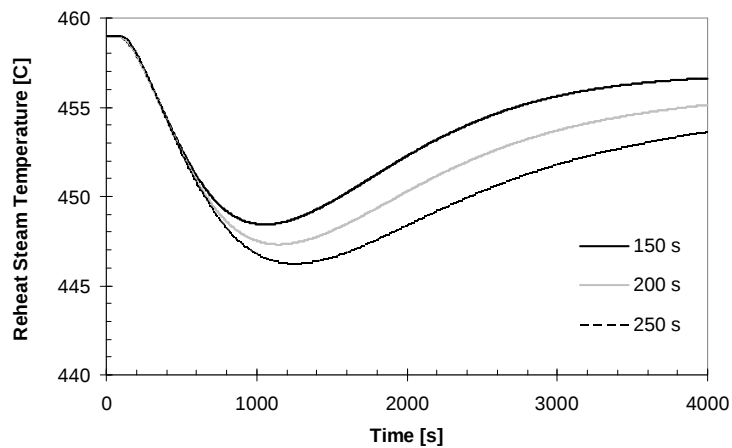


Figure 7-5, Variation of reheat steam temperature against time for different time constants on the water side.

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 FWprehe inlet temp	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWprehe 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.

Case		As case C	inside SB	No FW prh	Low FW	Air 150	Air 120
		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, Dampfzeugung. (Steam boilers) In German, Springer Verlag, Berlin, 852 p. ISBN 3-540-64175-0.
- Hicks Tim, Stirgwort, 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, Dampfzeugung 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	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	%	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 %

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
CIO2 production	tCIO2/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 Na2O	%	19 %
Active alkali charge, as NaOH	%	24 %
Chips to digester	BDt/d	6063
Active alkali charge as Na2O	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 O2/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 O2 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 **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-%
	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	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	-	-	-	-	-		
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	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	-		
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							

	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		
				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 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	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	3.432	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	%
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
				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

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

	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		
				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									
	mol	vol	mol	Theoretical dry FG	mol	vol	mol	vol	mol
CO ₂	19.64	19.54	15.45	vol	15.36	17.05	16.96	13.98	13.90
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 E

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3340.4	160.0	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	3002.7	36.00	310.00
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
			- latent heat at ref. T	2501.6		
Combustion air:						
Ambient	°C	30	Losses of heat input			
Enthalpy	kJ/m3n	38.9682158	- rad&conv	%	0.56	
Heated	°C	190	- unburnt	%	0.89	
Enthalpy	kJ/m3n	248.404397	- margin	%	1.34	
Infiltr. air	%	6				
Ref enthalpy	kJ/m3n	1.4478E-05	Wet flue gas:			
Smelt temperatur	°C	850	- temperature	°C	197	
			- enthalpy	kJ/m3n	277.743536	
			- ref enthalpy	kJ/m3n	0.00	

INPUT				OUTPUT					
BL LHV (I=2440)	12280.4		%	Smelt		kJ/kgds	%		
Correction to ref. temperature	0.0		(92.9)		(Na2+K2)S	155.9	1.2		
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(0.0)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1		
Black liquor heating value		11849.8	(-3.3)		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1		
Auxiliary fuel		0.0	89.7		(Na+K)Cl	7.7	0.1		
BL sensible heat		434.9	0.0	Others	Na3BO3+NaBO2	0.0	0.0		
Indirect		0.0	3.3	Reduction	Na2S	1293.4	9.8		
Direct		0.0	0.0		SO2	0.0	0.0		
Dry air:			0.0		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	0.0	
				sb	0.094	0.0	0.0	0.0	
Feedwater preheating		305.2		cbd	0.000	1423.5	0.0	0.0	
				reheat	3.299	223.2	736.2	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	%		
Free heat in furnace		10974.5		Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%		
				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:			0	
-- 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		

Case F

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	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	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
					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	3389.2	120.0	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	3094.4	36.00	346.00
			- 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		kJ/kgds	%
Correction to ref. temperature	0.0		(0.0)		(Na2+K2)S	155.9	1.2
H2O in BL	0.17647059	-430.6	(-3.3)		(Na2+K2)SO4	10.3	0.1
Black liquor heating value		11849.8	89.7		(Na2+K2)CO3	415.6	3.1
Auxiliary fuel		0.0	0.0		(Na+K)Cl	7.7	0.1
BL sensible heat		434.9	3.3	Others	Na3BO3+NaBO2	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	3.518	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	%
				Boiler efficiency (LHV+reduction)		84.35	%
Free heat in furnace		10974.5		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 **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

[illegible]

	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		Wetl 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 C

Ref temp °C

0

Black liquor:	MJ/kgds	13.00000	Enthalpies:	kJ/kg	pressure	temperature
HHV	kJ/kgds	13000	- steam	3410.3	160.0	540.0
NHV (Adams)	kJ/kgds	10524.532	- feed water	634.7	180.0	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	3.644	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

Steam production	Modern	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-%	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				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				

Dry solid amount	tds/d	5500	Reduction eff. %						96						
DS content virgin	%	83.76	S/(Na2+K2) in BLDS, mol-%						32.4268803 (as fired)						
DS content as fired	%	85	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%						34.9086389 => SO2 in dry (ppm)						
As fired	g/kgds	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	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	-	-	-	-	-			
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	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	-			
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								

	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		
				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	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:	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

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

137.554363

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
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	202.660	m3n/s	254.631	m3n/s
					268.483	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
Feedwater	3.556	630.9	2243.5	17.0	steam	3383.7	12033.0
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
Sootblowing steam	Outside	226.377
Continuous blowdown		6.000
Feed water flow		0.000
		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-%
	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	

137.554363

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-%		
DS content as fired	%	82	S/(Na2+K2) in smelt, mol-%				34.9086389 => SO2 in dry (ppm)				0.11086367 B/Na, mol-%		
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	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	0.000	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
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	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	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	-	-	-	-	-	-

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	13.889	0.311
S	0.000	-	-	SO2	0.000	0.001		-	-
H2	16.584	-	-		-	-	H2	16.584	0.372
O2-required	32.496	-	-		-	-		-	-
O2 in BLDS	6.194	-	-		-	-		-	-
O2 from air	26.302	0.589	841.645	O2	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		-	-
CO2 from air	0.038	0.001	1.658	CO2	0.038	0.001		-	-
H2O from air	2.715	0.061	48.903		-	-	DCE	0.000	0.000
							From air	2.715	0.061
Stoichiomet. wet air	128.263	2.873	3671.367	Dry flue gas	123.546	2.765	H2O in FG	33.188	0.744

Excess air	%	15	O2,dry	O2,wet	2.178						
AIR	mol	m3n	g	Flue gas	mol	m3n	g				
excess O2	3.945	0.088	126.247	Theor.dryFG	123.546	2.765	3848.725				
excess N2	14.881	0.333	416.868	excess dry air	18.832	0.422	543.364				
excess CO2	0.006	0.000	0.249								
excess H2O	0.407	0.009	7.335	Dry flue gas	142.378	3.186	4392.089				
				H2O comb	30.473	0.683	548.984				
Excess wet air	19.239	0.431	550.699	H2O air	3.122	0.070	56.239				
Stoich.wet air	128.263	2.873	3671.367								
				H2O 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)				
H2O in stoich. air	2.715	0.061	48.903	Sootbl.s.	5.232	0.117	94.255 0.214				
H2O in excess air	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		Theoretical dry FG		Theoretical wet FG		Dry FG		Wet FG no sootb.		Wet FG	
	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol	vol	mol
CO2	19.62	19.52	15.20	15.12	17.03	16.94	13.78	13.70	13.38	13.30	13.30
H2O	0.00	0.00	22.52	22.54	0.00	0.00	19.09	19.11	21.43	21.44	21.44
SO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	80.38	80.48	62.28	62.34	80.21	80.30	64.90	64.95	63.02	63.00	63.00
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.24	2.24	2.18	2.18	2.18
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.01	100.00
AIR AND FLUE GAS FLOWS					Air		Dry FG		WetFG		
with DS capacity of:		63.66	kgds/s		210.340	m3n/s	202.837		258.221	m3n/s	
					268.766	kg/s	279.589		324.116	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

Steam production	Modern	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)

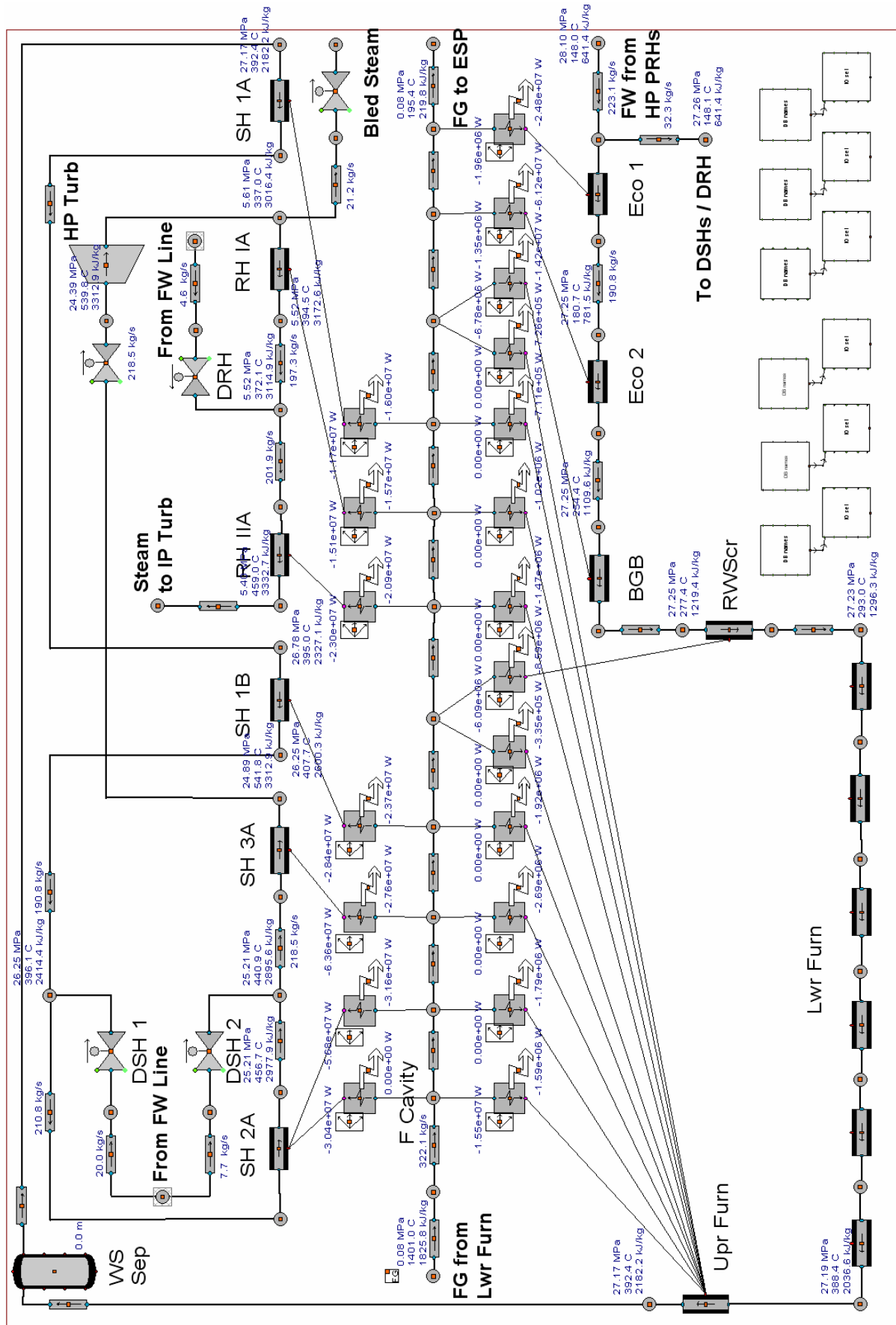


Figure 1, Recovery boiler model: steady-state operating values at 100 % load.

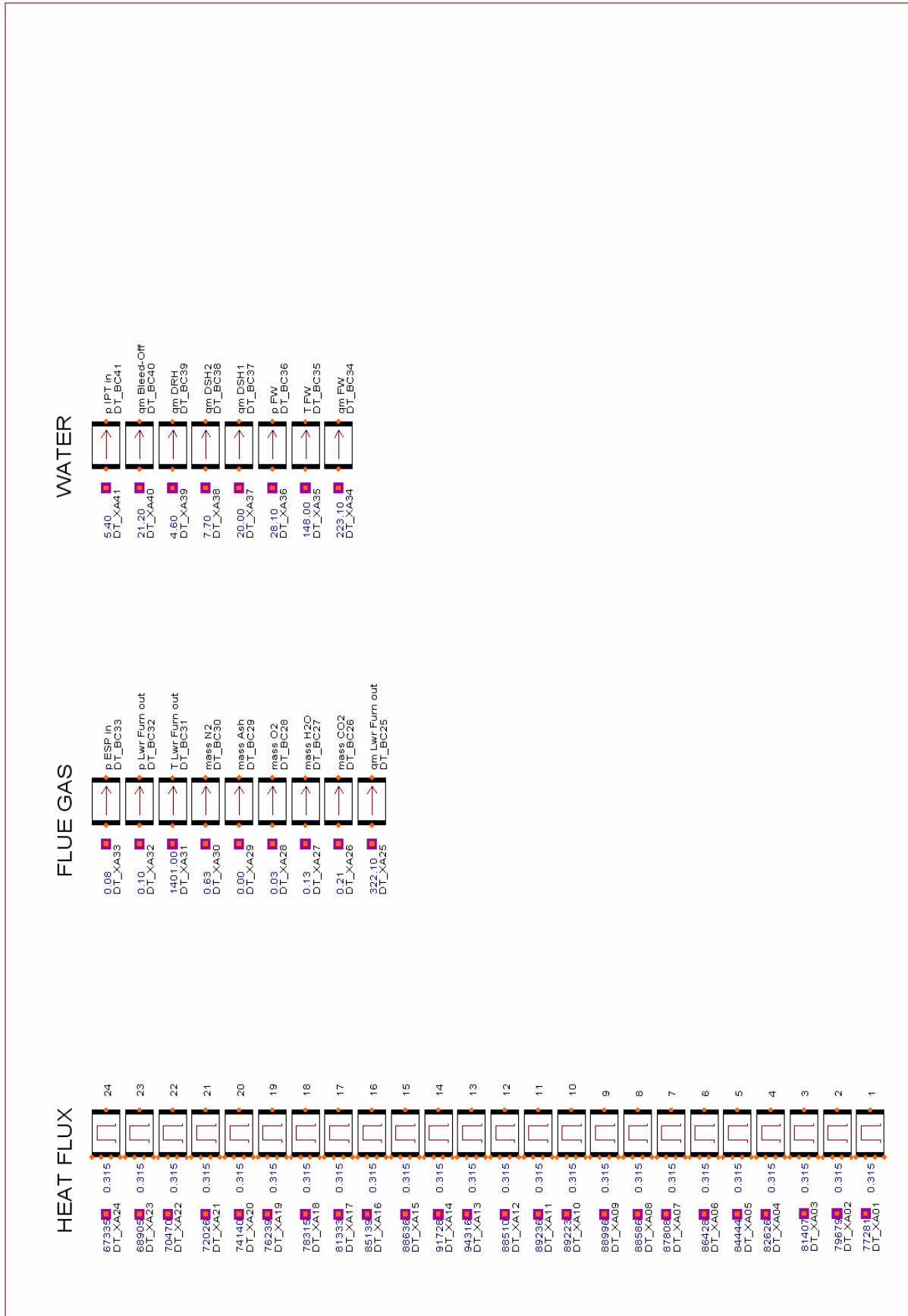


Figure 2, Boundary conditions: input values at 100 % load.

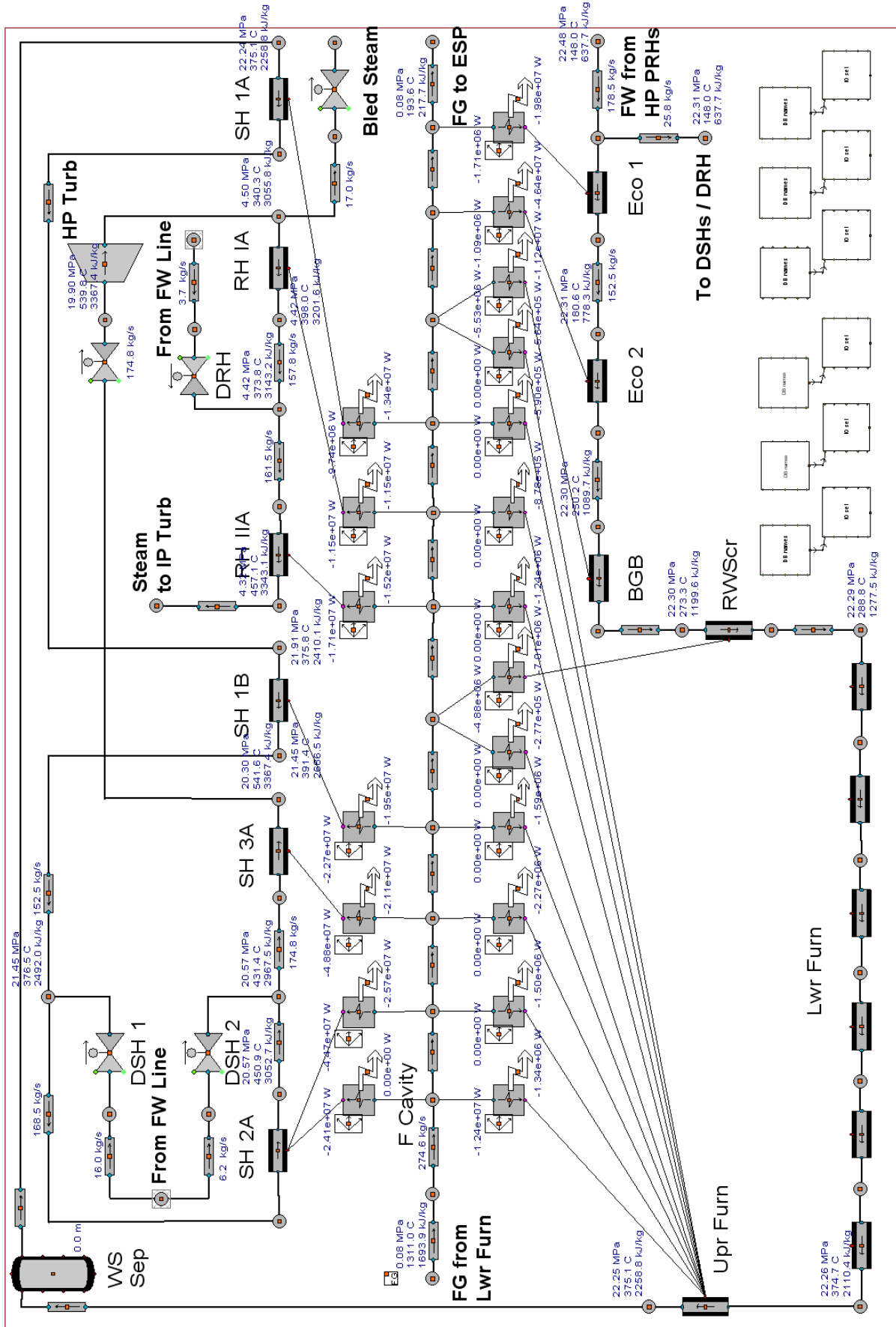


Figure 3, Recovery boiler model: steady-state operating values at 80 % load.

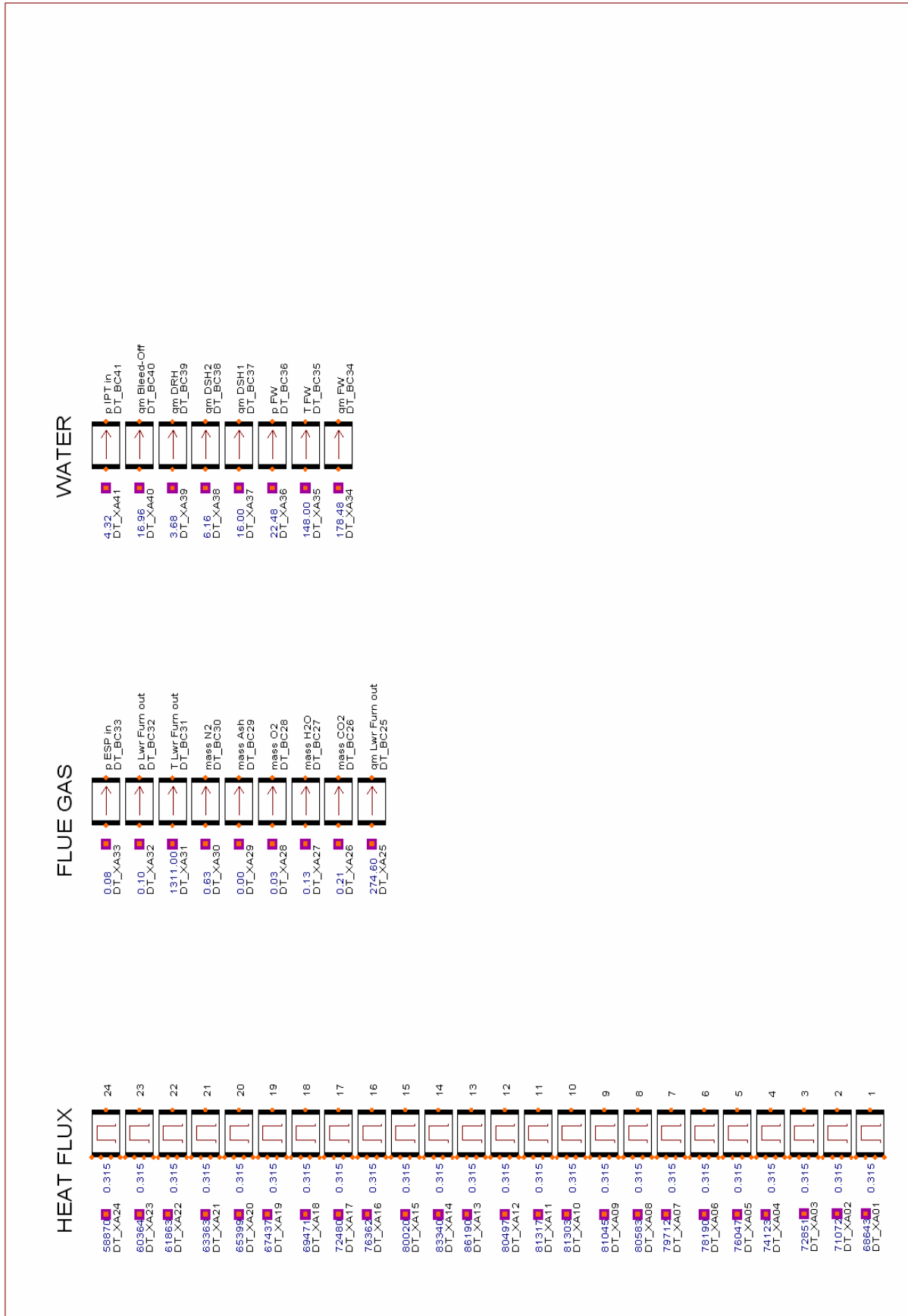


Figure 4, Boundary conditions: input values at 80 % load.

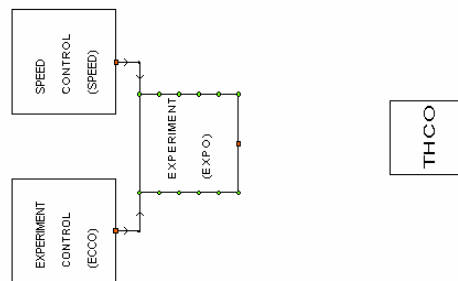


Figure 5, Simulation control and control of thermohydraulics.

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).

Pipe with Heat Structure properties

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

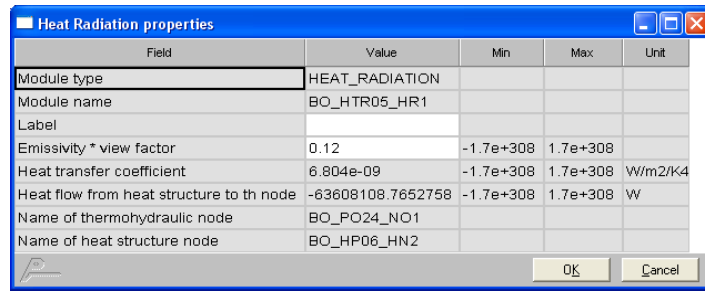
Figure 11, Properties dialog for superheater 3A (100 % load).

Heat Transfer properties

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).

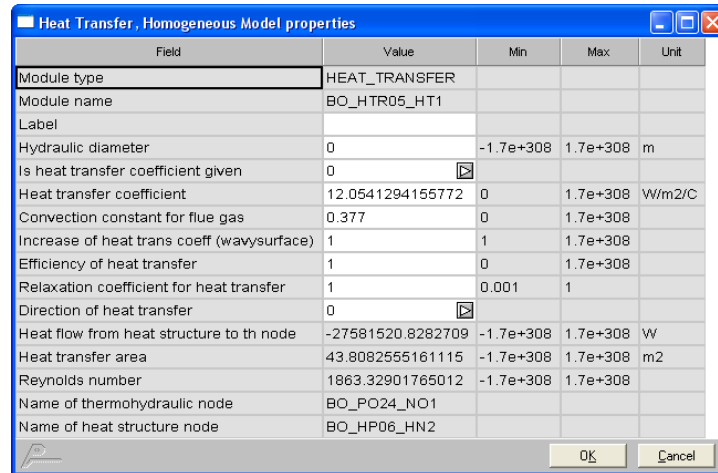


Heat Radiation properties

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).

Liite III

**Patrik Yrjas, Åbo Akademi - loppuraportti
Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet**



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.

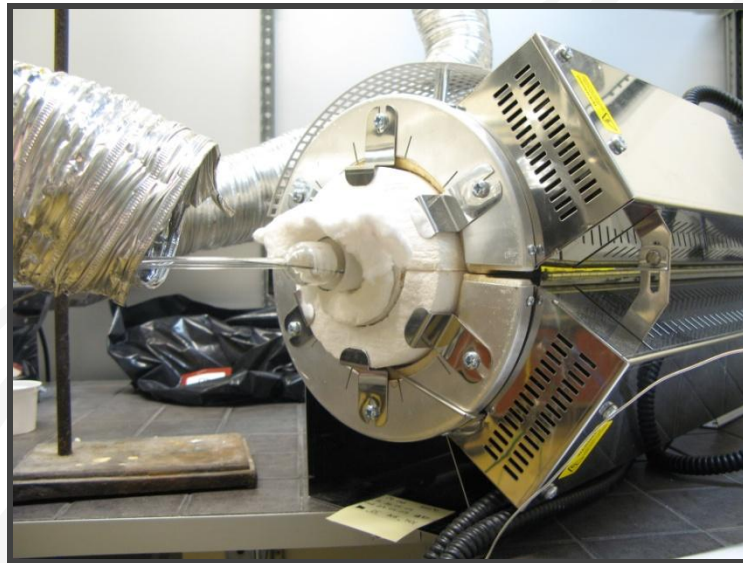


Figure 1 The horizontal tube furnace with an inner glass reactor

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.

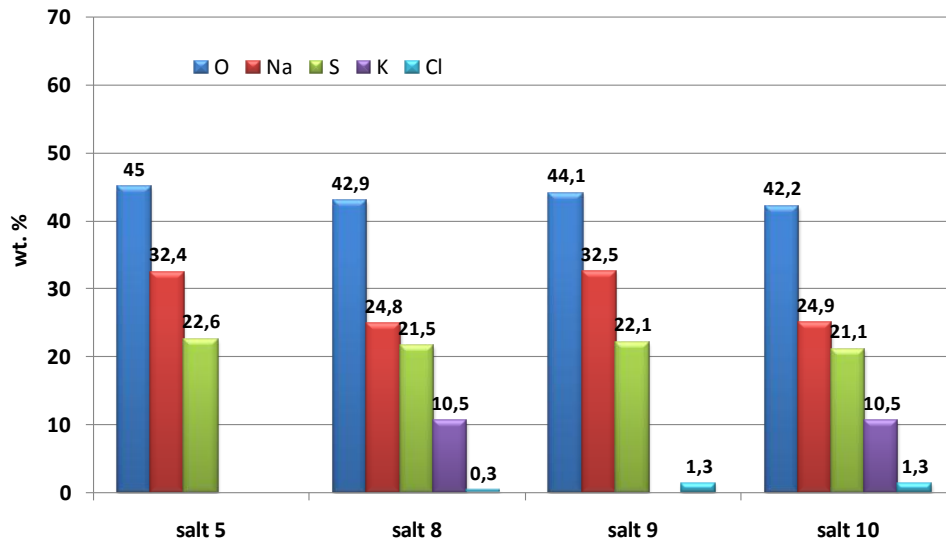


Figure 2 The chemical compositions of the synthetic ashes used in the corrosion tests (wt%)

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 .

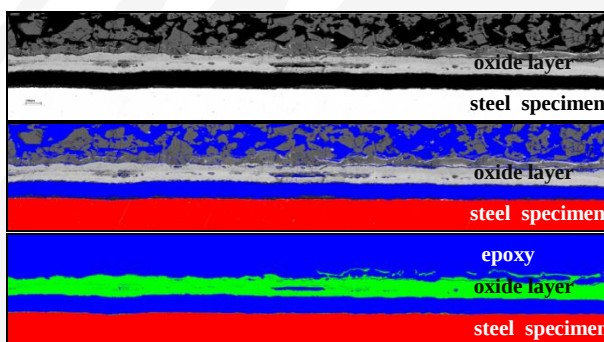


Figure 3 A schematic view of SEM pictures coloring stages in order to determine the oxide layer thickness

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

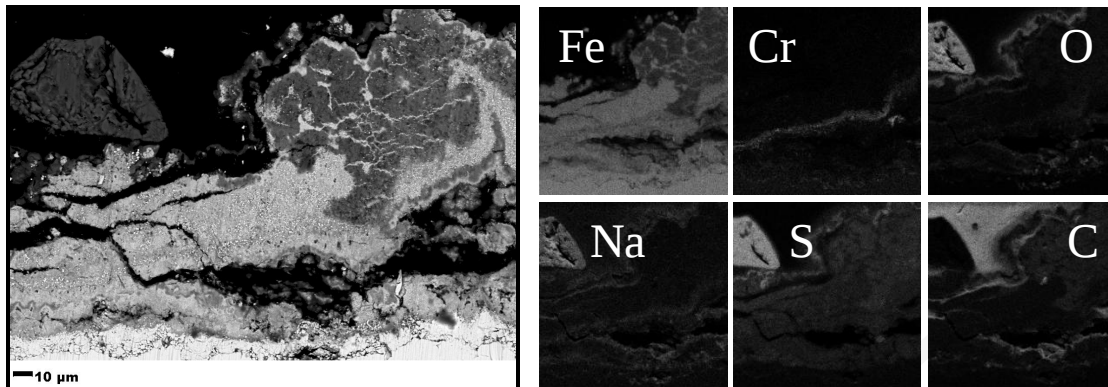


Figure 4 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

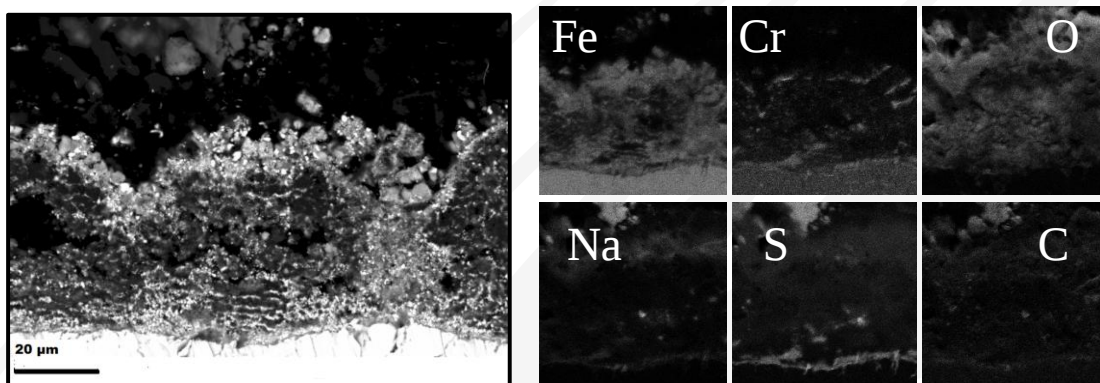


Figure 5 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

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.

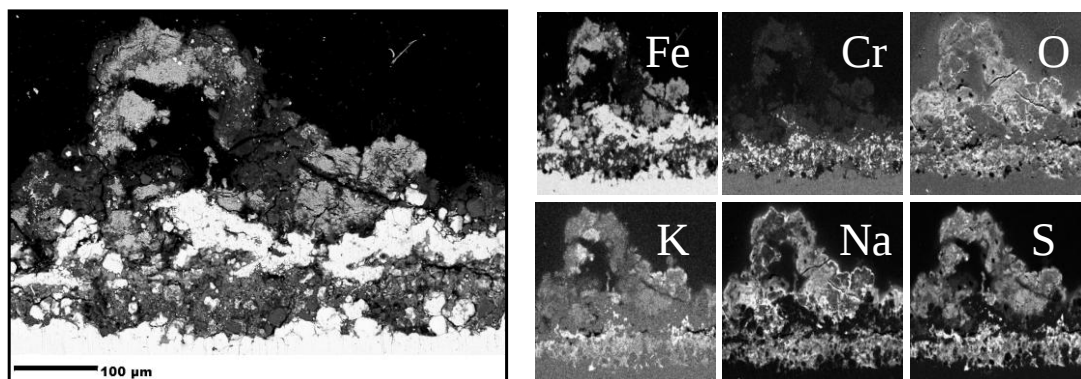


Figure 6 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 8 at 600°C, 168h

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	

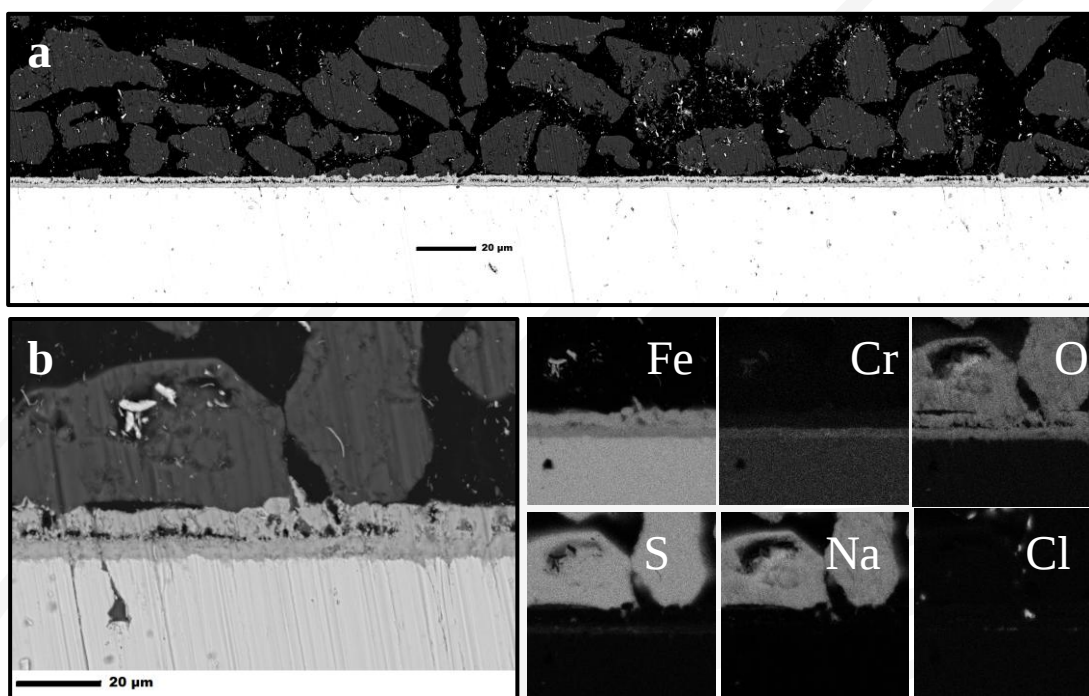


Figure 7 a) Part of 10CrMo panorama picture after 168h tests at 550°C test with Salt 9, b) SEM image and x-ray maps

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.

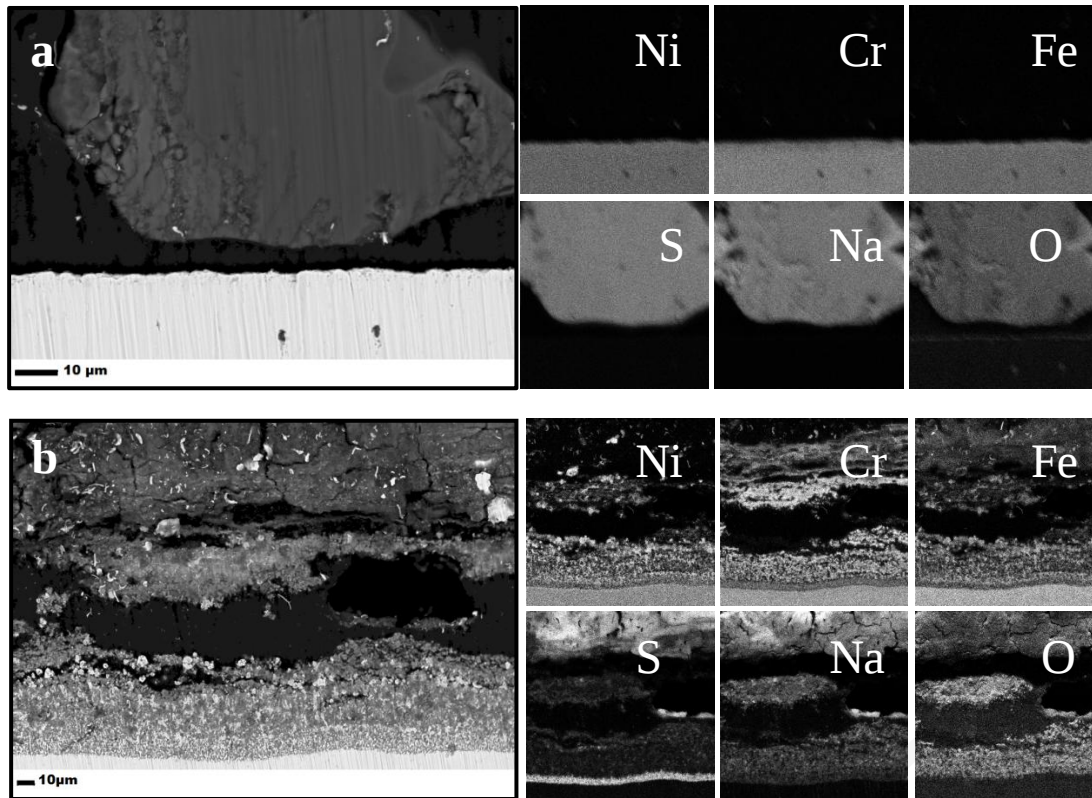


Figure 8 SEM image and x-ray maps of HR11N duplicates exposed to Salt 9 at 600°C, 168h, a) no reaction occurred, b) severe corrosion attack

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).

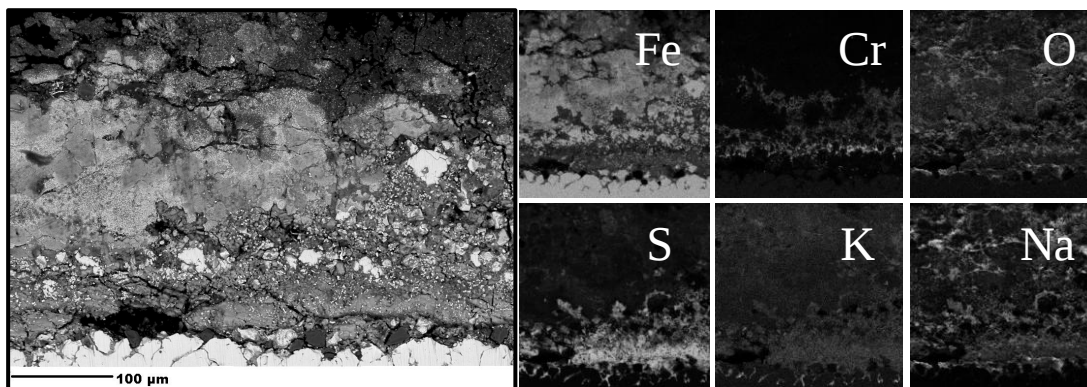


Figure 9 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

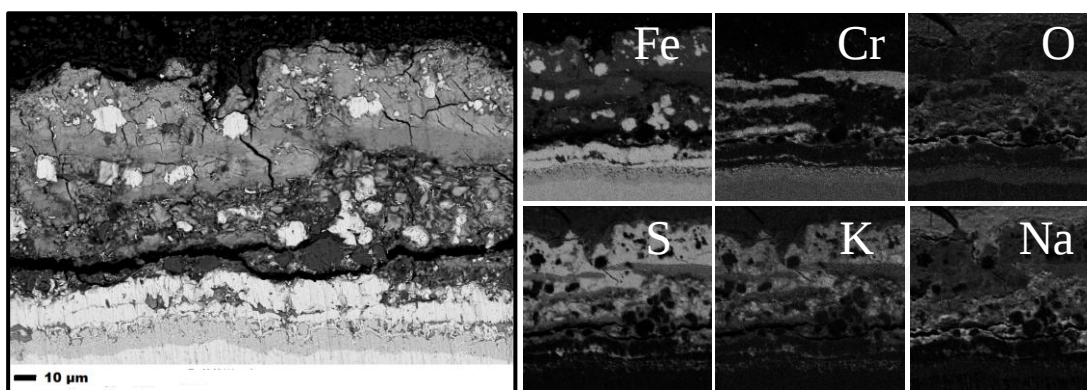


Figure 10 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

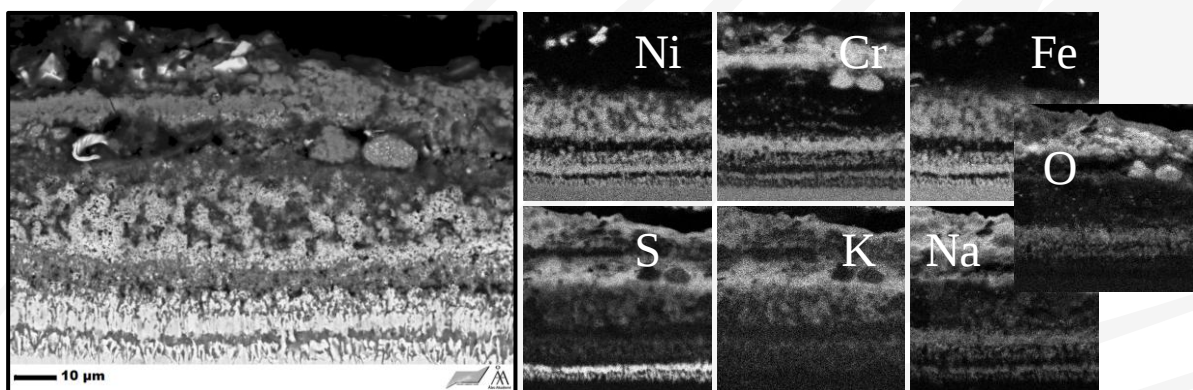


Figure 11 SEM image and x-ray maps of S28 steel exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

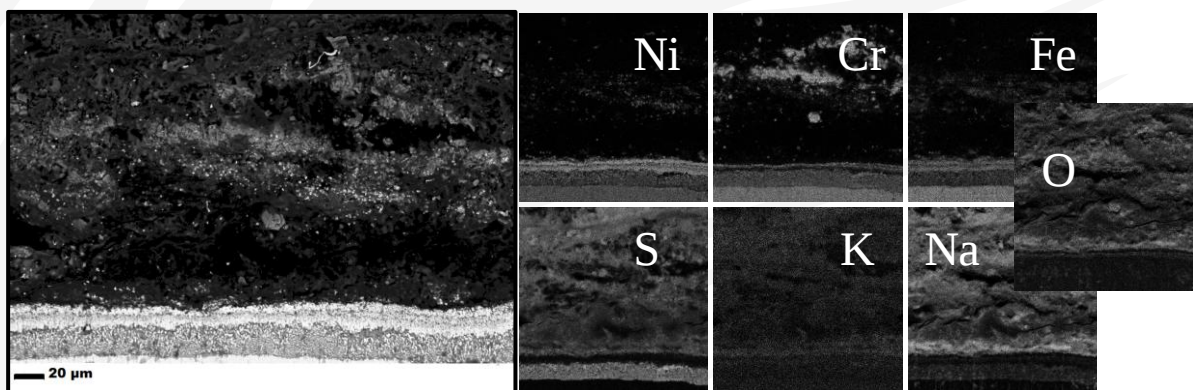


Figure 12 SEM image and x-ray maps of HR11N exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

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.

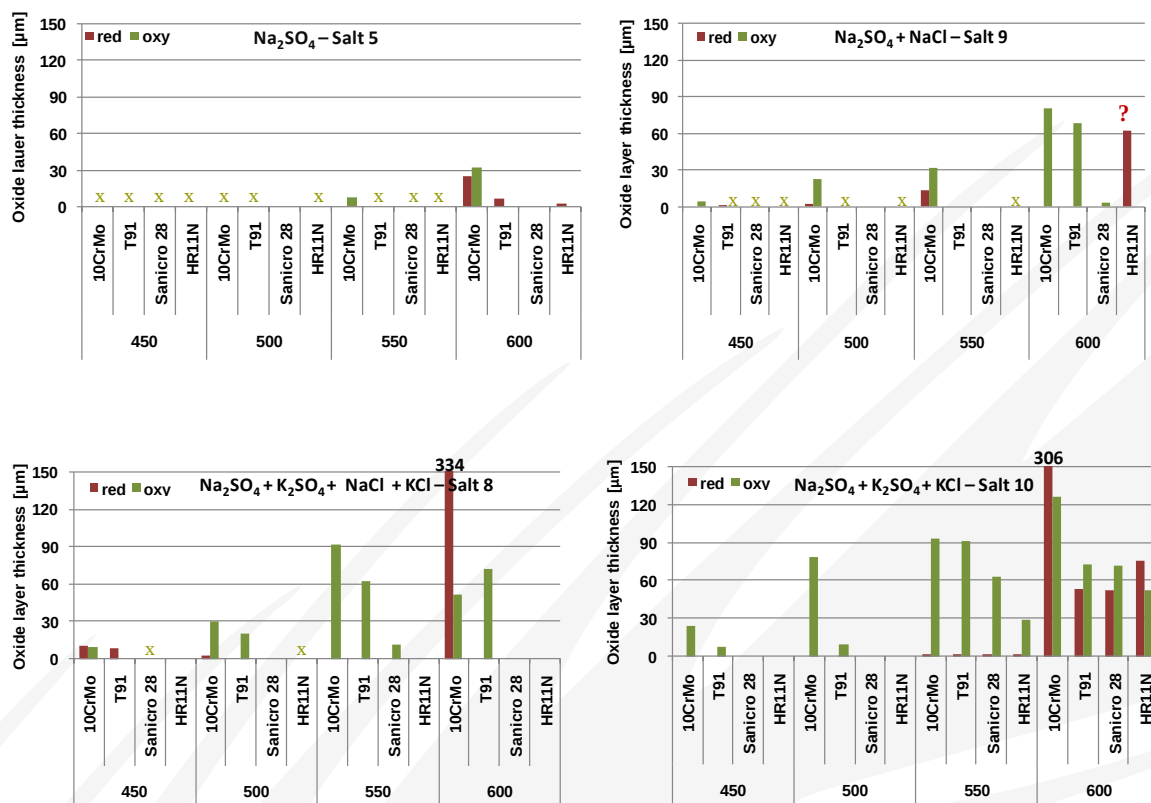


Figure x The mean oxide layer/corrosion product thickness of the tested materials in ambient (green bars - oxy) and reducing atmosphere (red bars- red). Corrosion test duration 168h.

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)

Liite IV

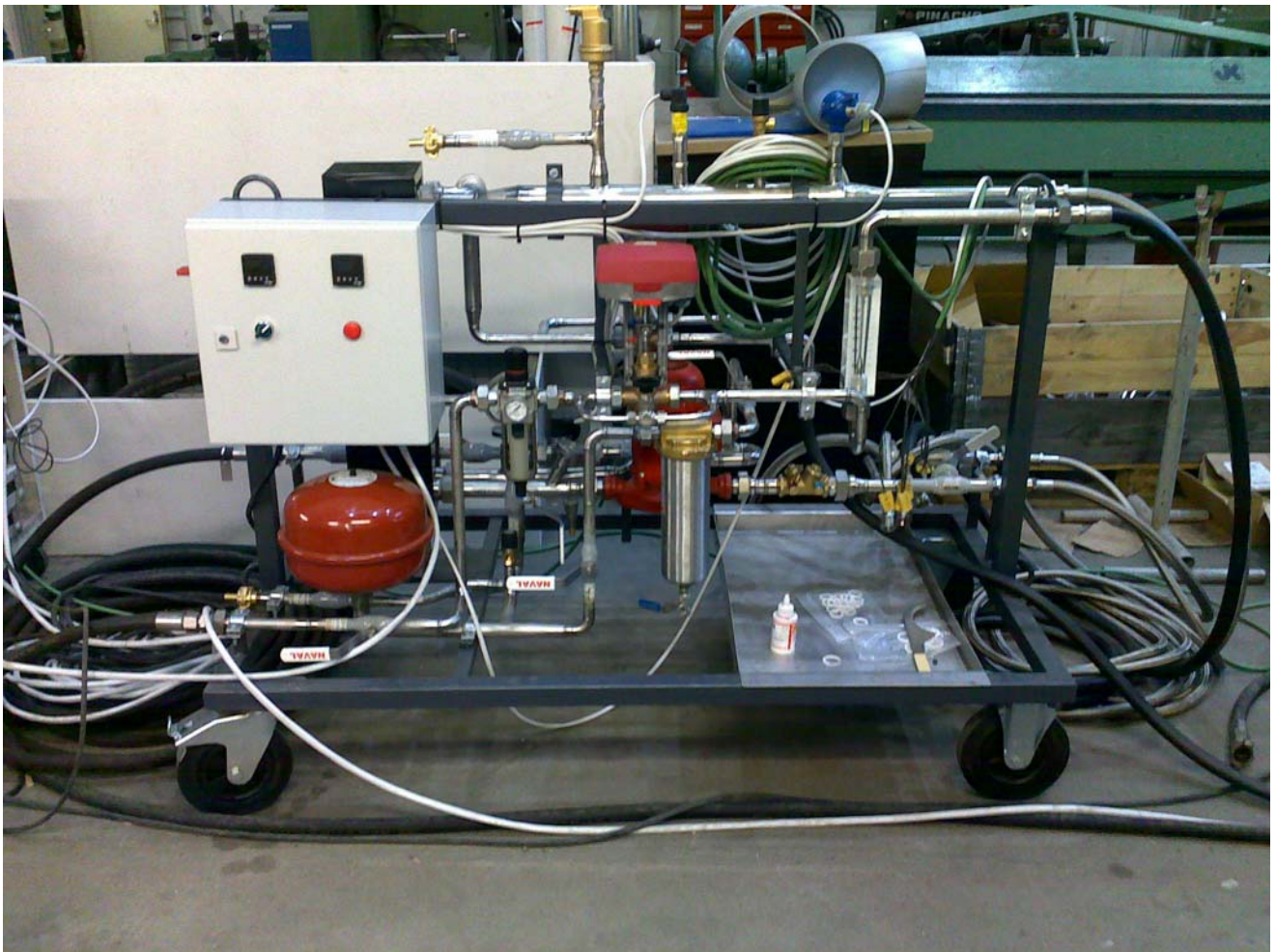
**Markku Orjala, VTT - tilanneraportti
Tulstinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla**

Markku Orjala

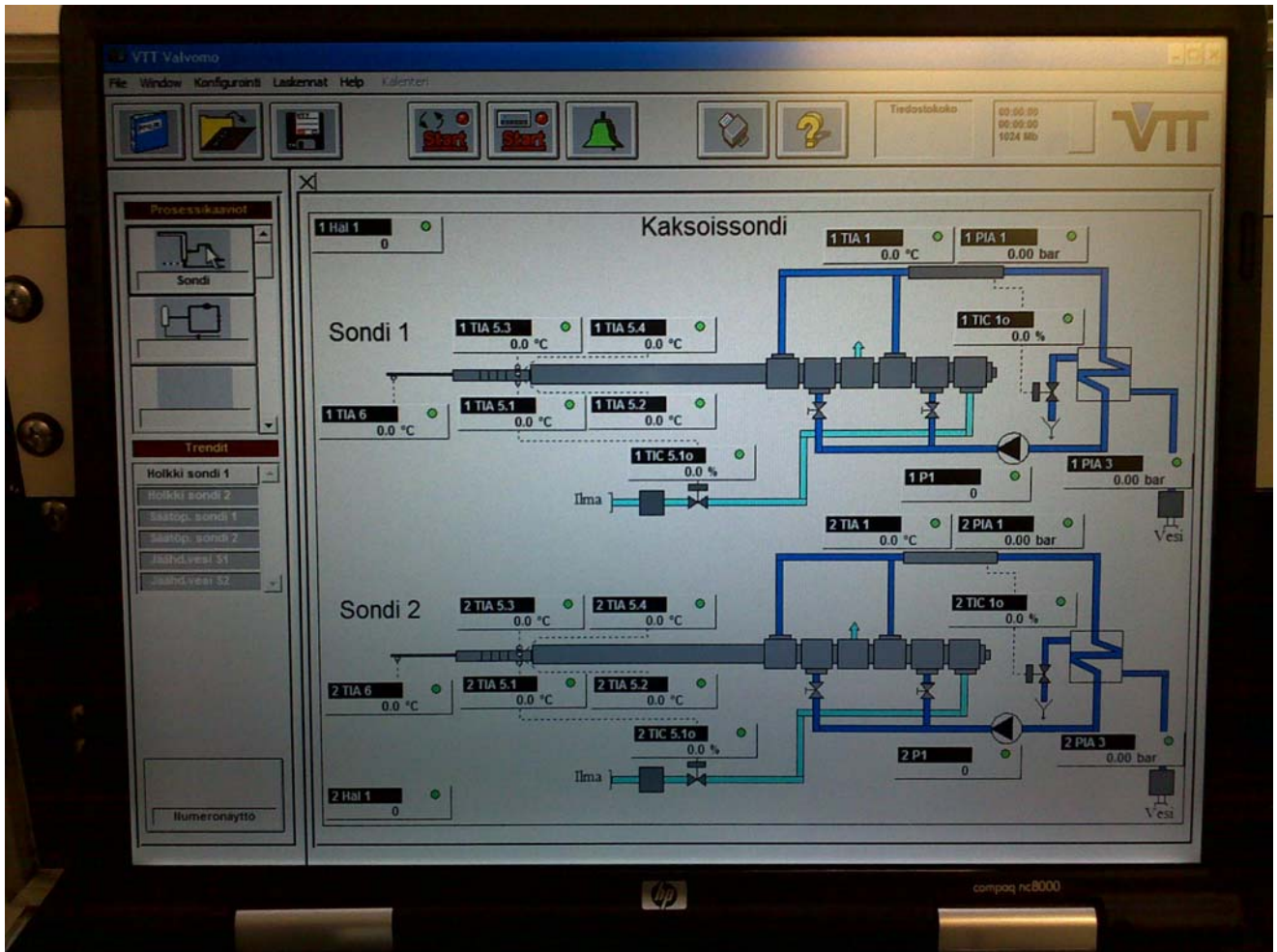
Korroosiotestit Botnia Oy:n soodakattilalla Joutsenossa.

- 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 kiinnitysleipä saadaan valmiiksi. Toimitusajaksi on luvattu viikko 7.

Liite V

**Markku Orjala, VTT – kaavio sondin jäähdytyksestä
Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla**

Liite VI

**Timo Karjunen, Boildec Oy – tilanneraportti:
Materiaalikokeet tulipesässä**

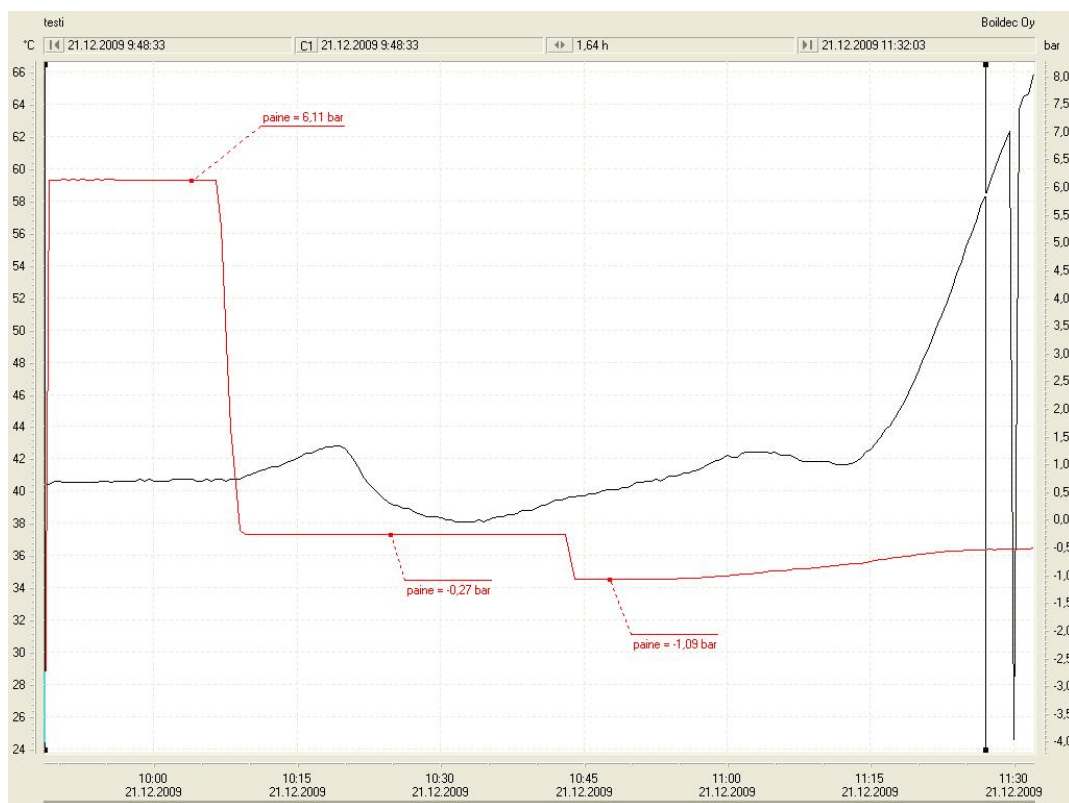
Tilaja Soodakattilayhdistys

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.

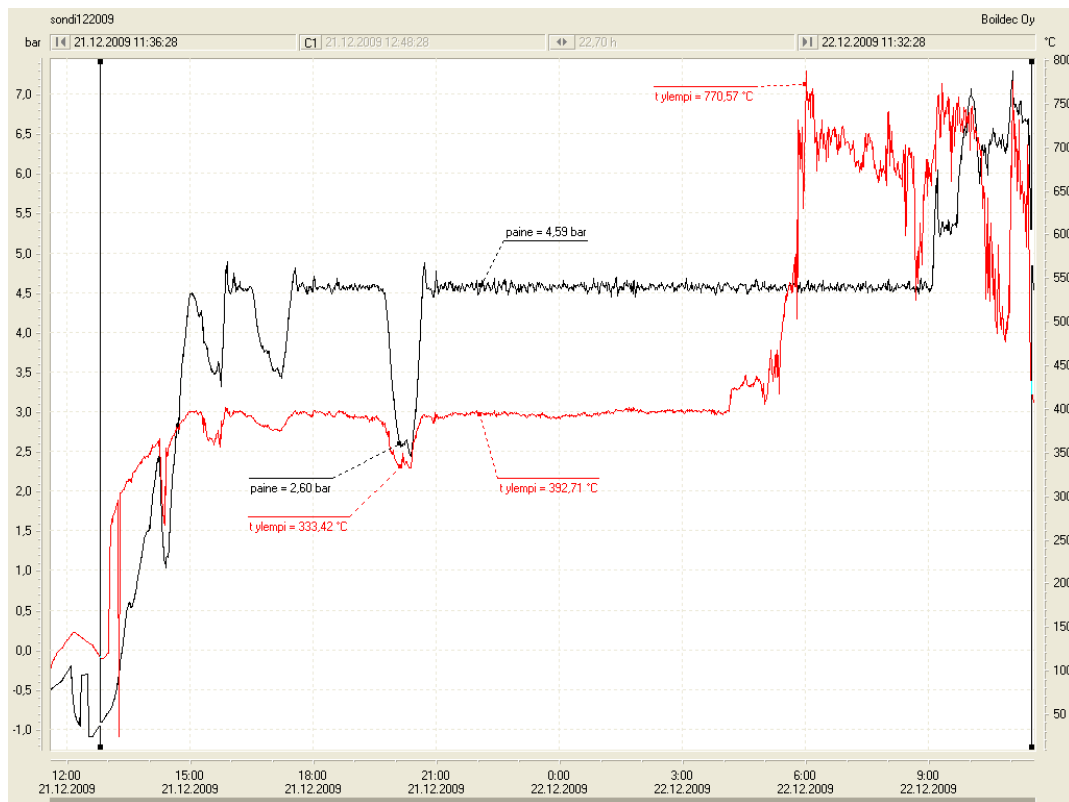
Ensin testattiin sondin tiiveys paineistamalla se paineilmalla. Paineen ei havaittu laskevan, joten vuotokohtia ei ollut. Seuraavaksi sondi täytettiin lämmönsiirtoöljyllä, jota laitettiin n. 3,8 litraa. Tämän jälkeen suoritettiin ilmanpoisto paineilmalla toimivalla tyhjiöpumpulla ja kytkettiin sondin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

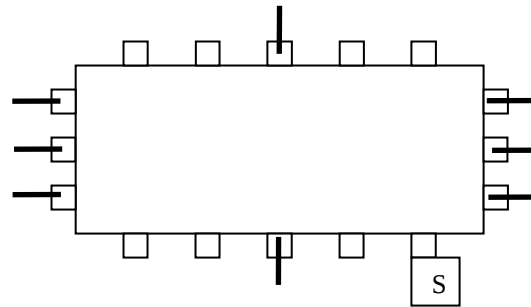


Kuva 2. Sondin trendi alkuajalta

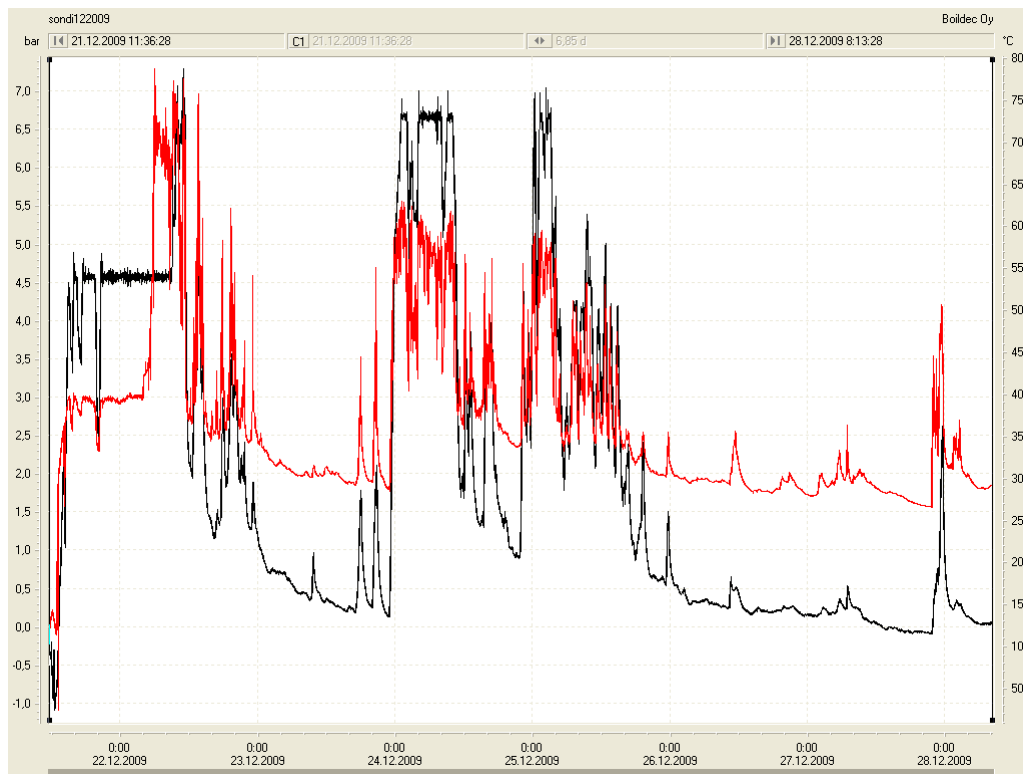
Painesäädön asetusarvoa nostettiin arvoon 6,8 bar (yp.), jolla lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila on 375°C. Aikaisempien kokeiden tulosten perusteella koemateriaalien pintalämpötila on tällöin noin 60 °C korkeampi eli n. 435°C.

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.

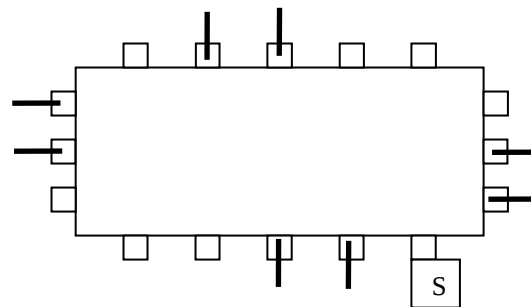


Kuva 3. Ruiskujen sijoitus alussa (aukko: neliö, ruisku: viiva ja sondi: S)

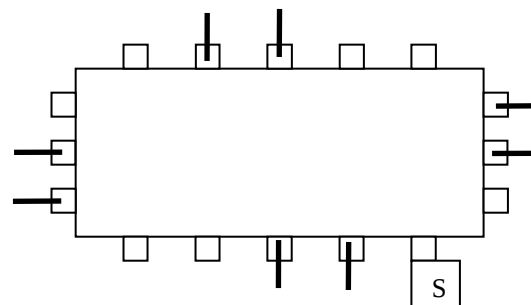


Kuva 4. Sondin arvot 22. - 28.11

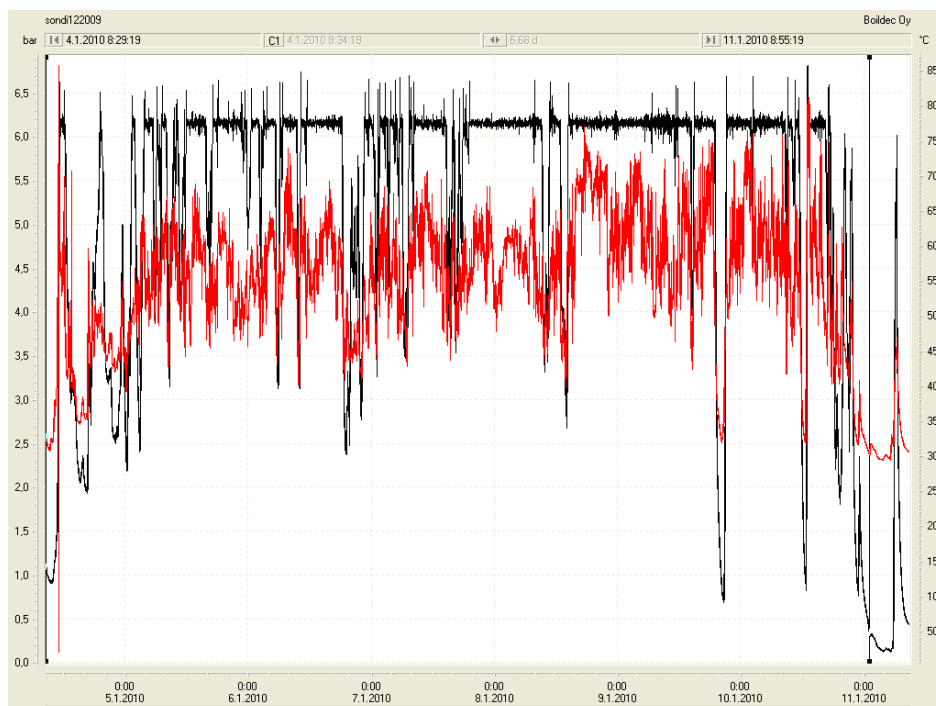
Lipeäruiskujen paikkaa muutettiin ensin 4.1. ja seuraavaksi 8.1. Ruiskujen paikat muutosten jälkeen on esitetty kuvissa 5 ja 6. Ruiskujen sijoituksen muuttaminen vähensi sondin päälle tulevan lipeän määrää ja paine pysyi enimmäkseen asetusarvossaan. Testatuista vaihtoehtoista jälkimmäinen, kuvassa 6 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 son-
di: S)



Kuva 6. Ruiskujen sijoitus 8.1 eteenpäin (aukko: neliö, ruisku: viiva ja son-
di: 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

Liite VII

**Mikko Vepsäläinen, VTT – tilanneraportti
Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen
magnetiittikalvon ominaisuuksiin**



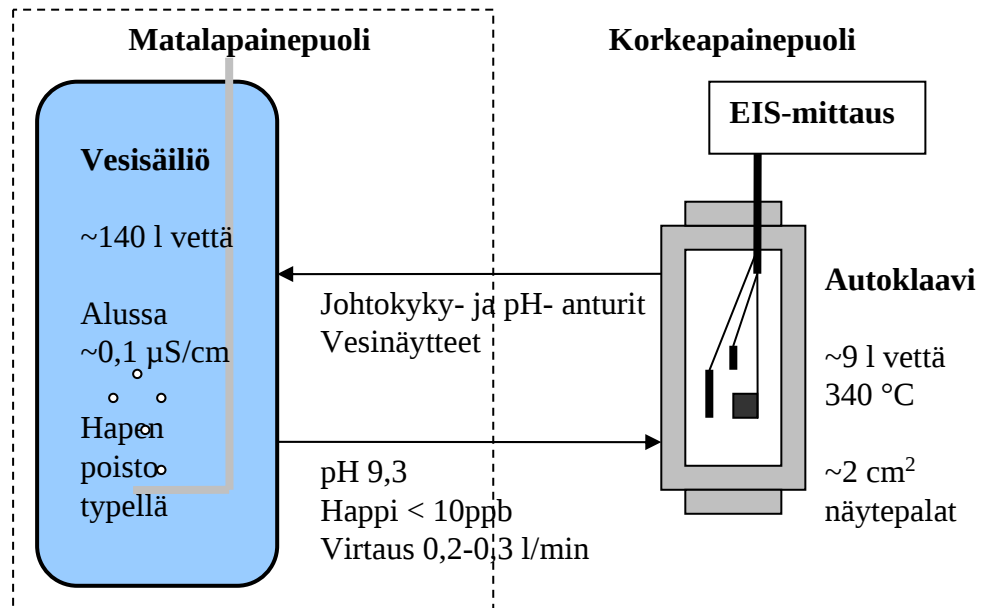
SKYREC – kemikaalien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon muodostumiseen

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 mittaus.
- 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



Liite VIII

**Tero Luukkonen, Oulun Yliopisto - tilanneraportti:
Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) vähentäminen**

Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) vähentäminen

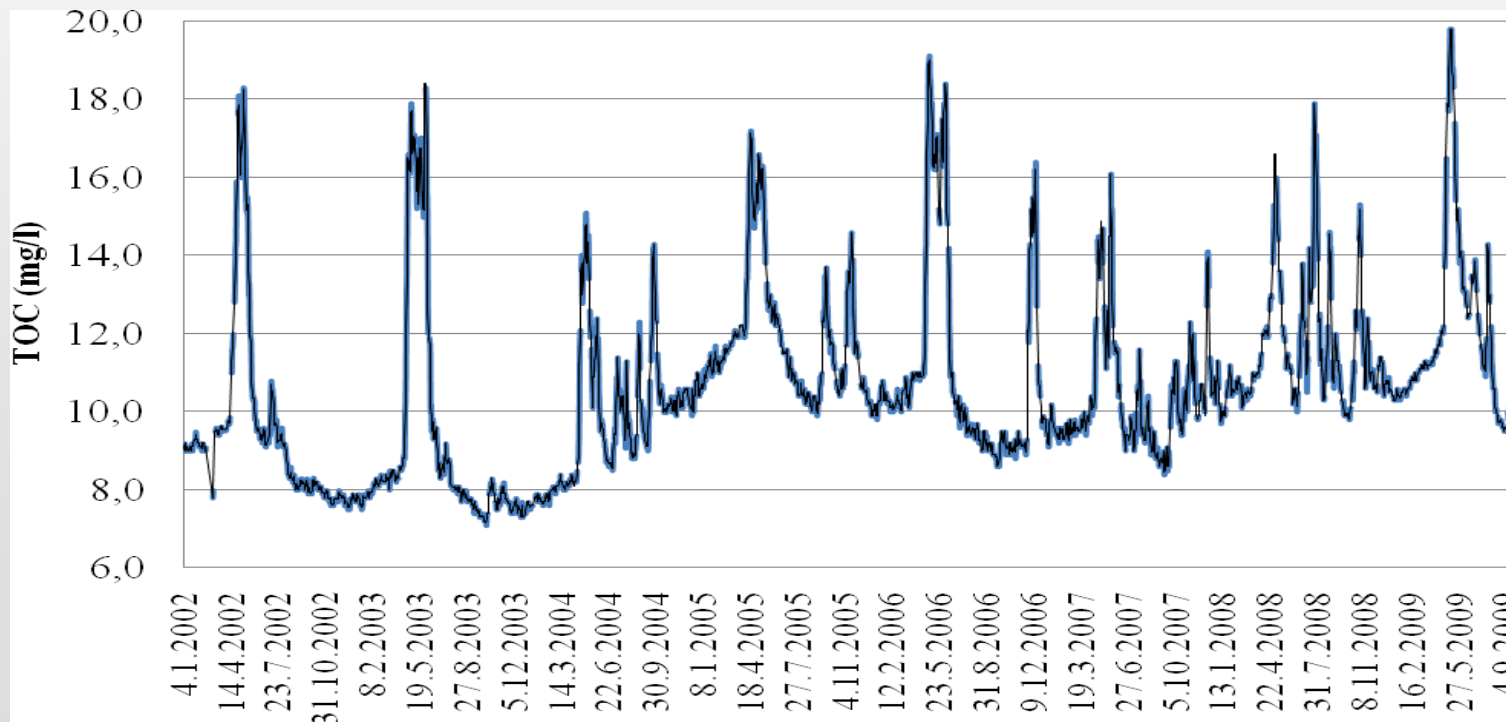
10.2.2010
Tero Luukkonen

Esityksen sisältö

- Vedenkäsittelylaitosten TOC-poistotehon vertailu
- Raakaveden ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus
- Aktiivihiili- ja UV-kokeet laboratoriossa
- Pilot-aktiivihiilikokeet
 - Oulun ja Pietarsaaren lisävedet
 - Vetyperoksidi + aktiivihiili
 - Lauhteet
- TOC-tase
- Johtopäätökset ja lisätutkimusaiheet

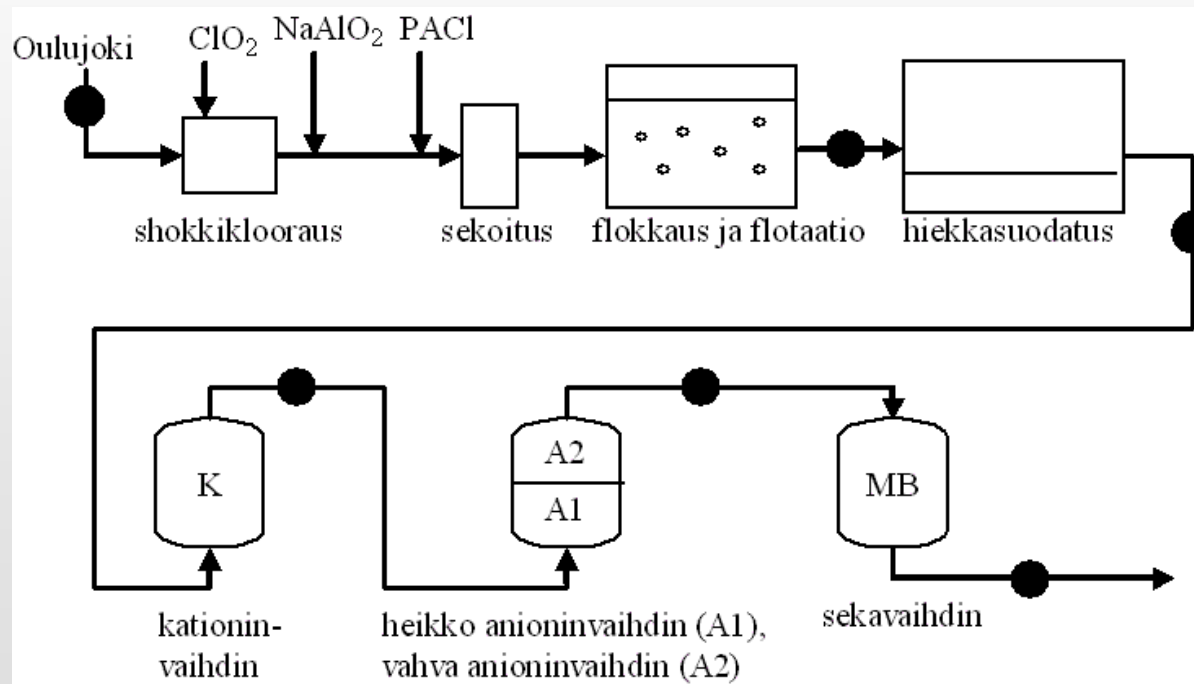
Vedenkäsittelylaitosten TOC-poistoteho

- Stora Enso, Kemira, Oulun vesi
- Yhteinen raakavesilähde, Oulujoki



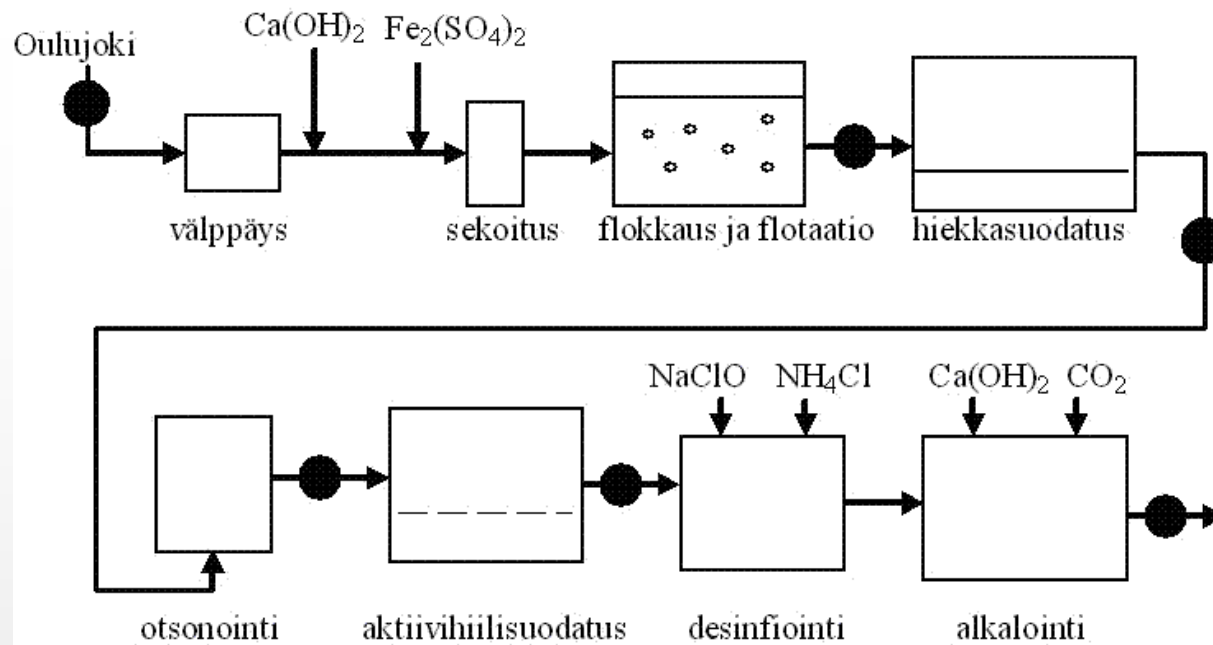
Oulujoen
TOC

Tutkittujen laitosten prosessit

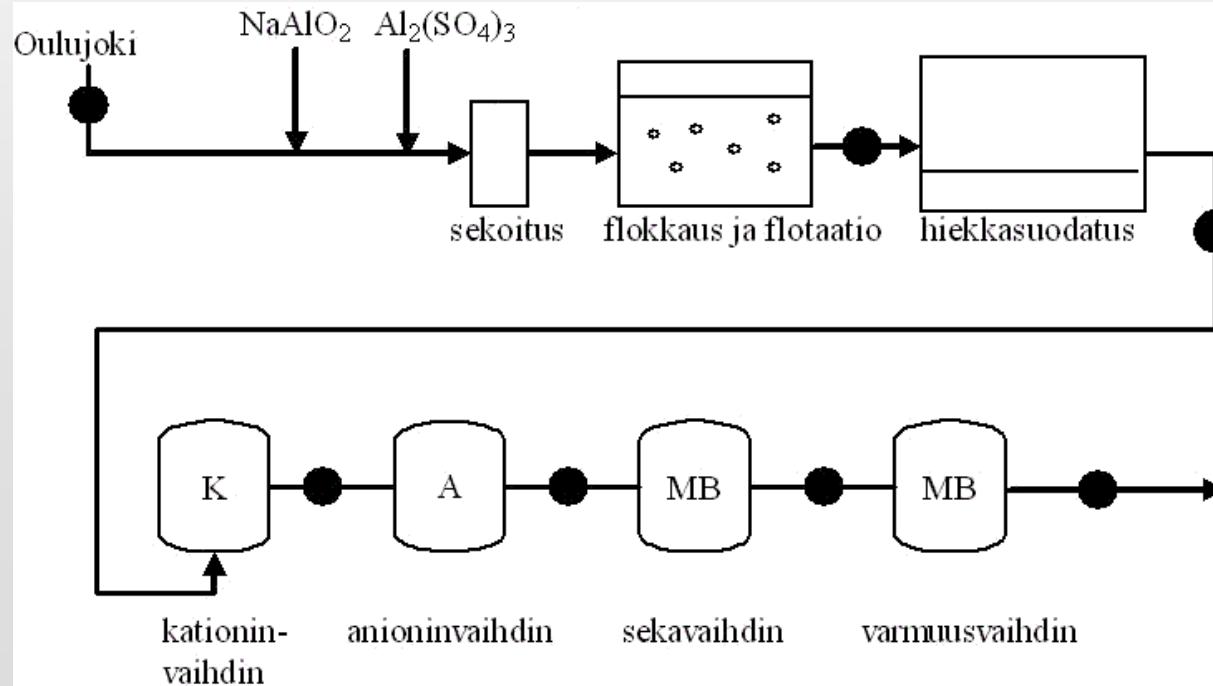


Stora Enso, Oulu

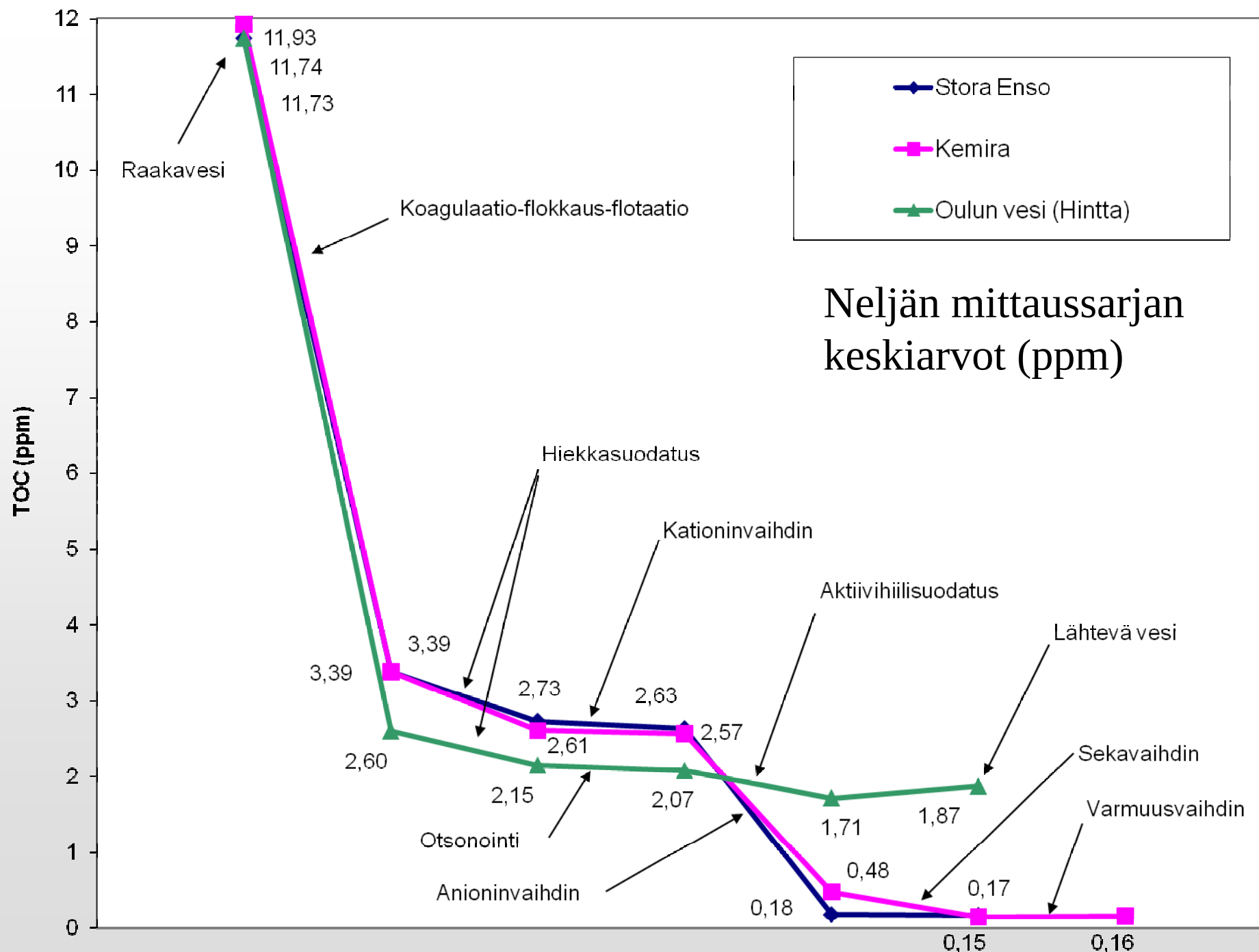
● = näytteenotto



Oulun vesi (Hintta)

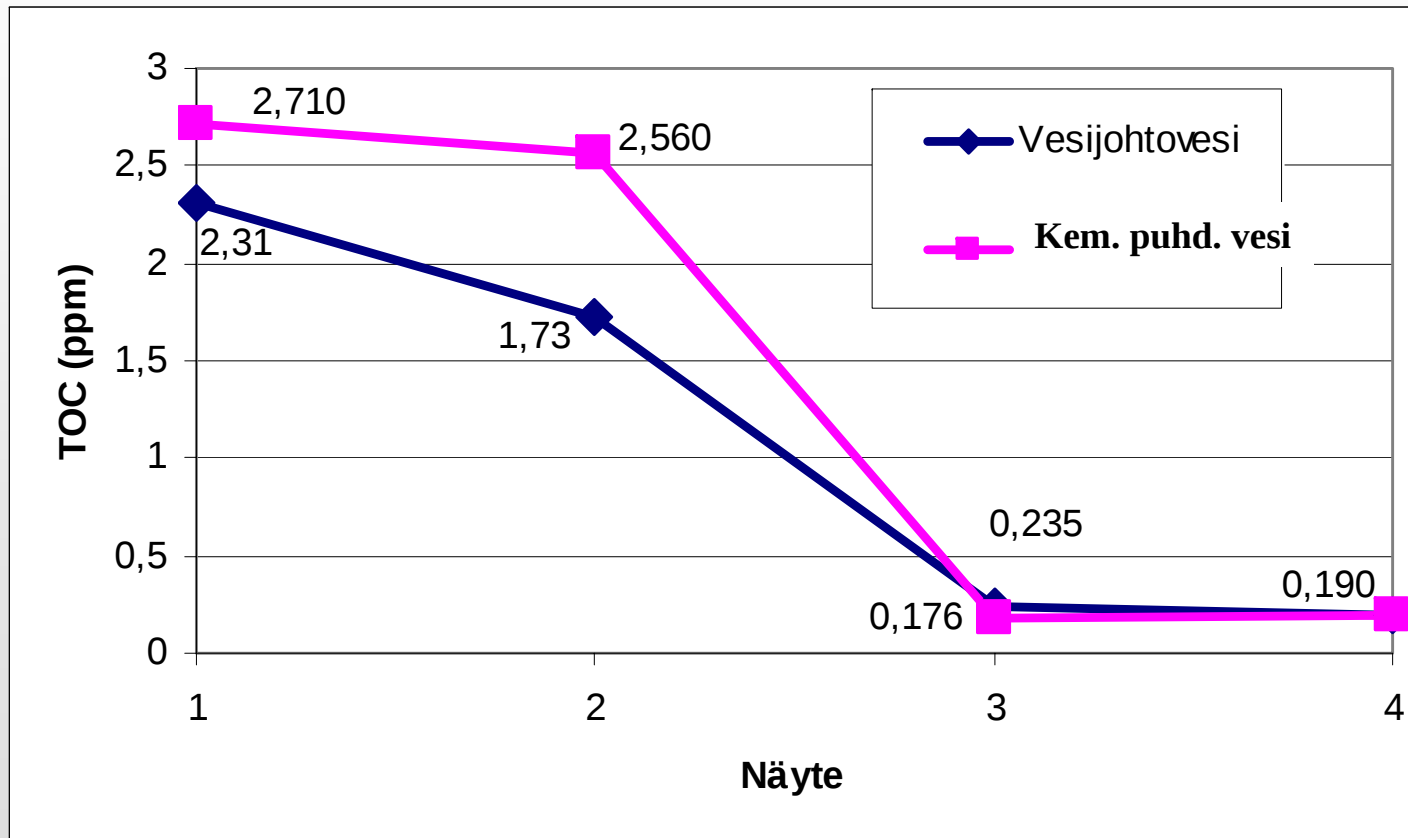


Kemira



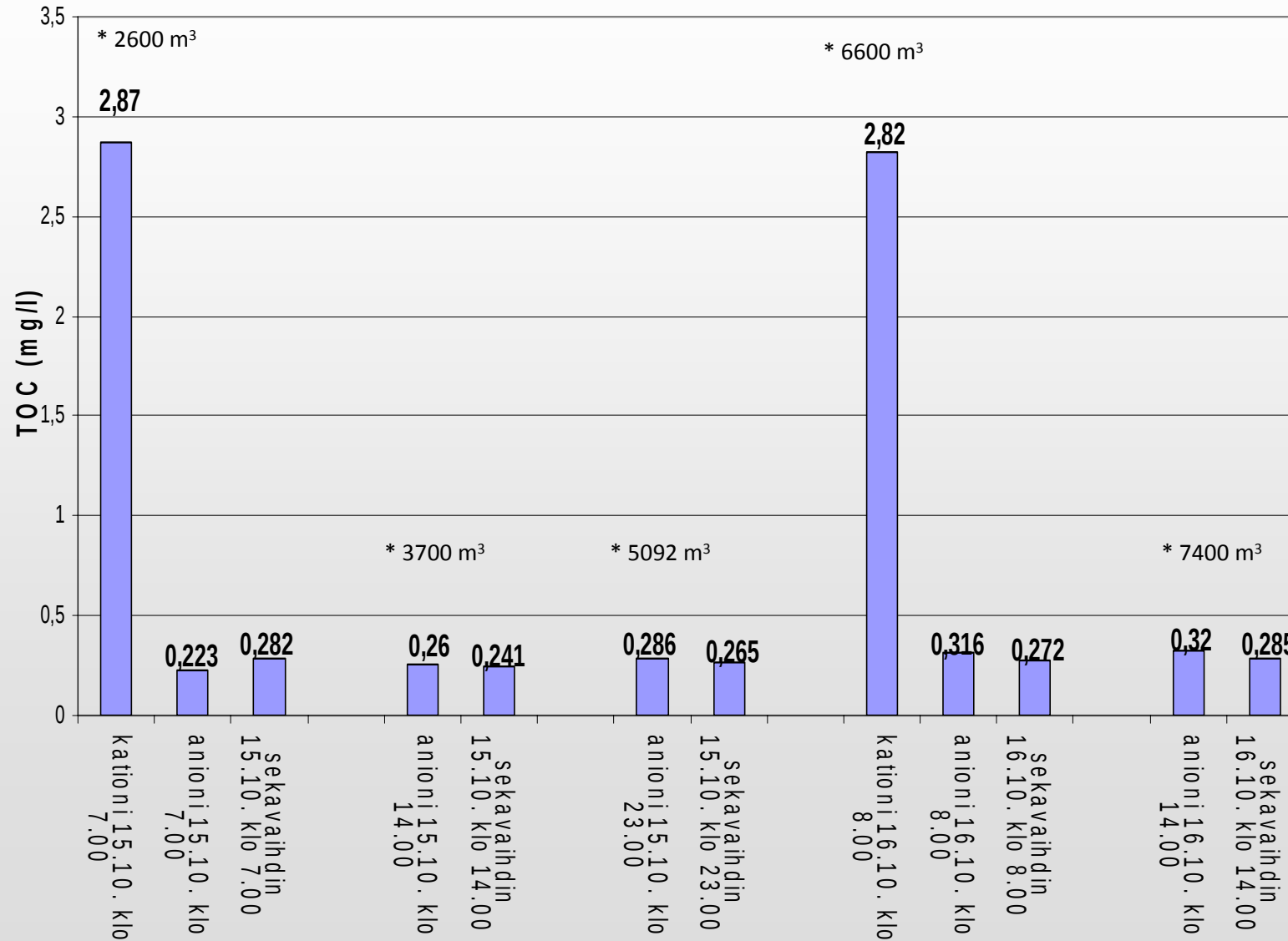
Prosessin vaihe	TOC-reduktio (%)		
	Stora Enso	Kemira	Oulun vesi (Hintta)
Koagulaatio-flokkaus-flotaatio	71,1	71,6	77,9
Hiekkasuodatus	19,5	23,1	17,3
Otsonointi	-	-	3,4
Aktiivihiilisuodatus	-	-	17,4
Kationinvaihdin	3,5	1,4	-
Anioninvaihdin	80,9	81,4	-
Sekavaihdin	5,2	69,0	-
Varmuusvaihdin	-	-6,9	-
Kokonaisreduktio	98,5	98,7	84,1

Raakaveden vaikutus



Raakaveden laadun vaikutus TOC-arvoon. Näytteet ovat: 1: ennen kationinvaihdinta, 2: kationinvaihtimen jälkeen, 3: anioninvaihtimen jälkeen, 4: sekavaihtimen jälkeen.

Ioninvaihdon ajovaihe

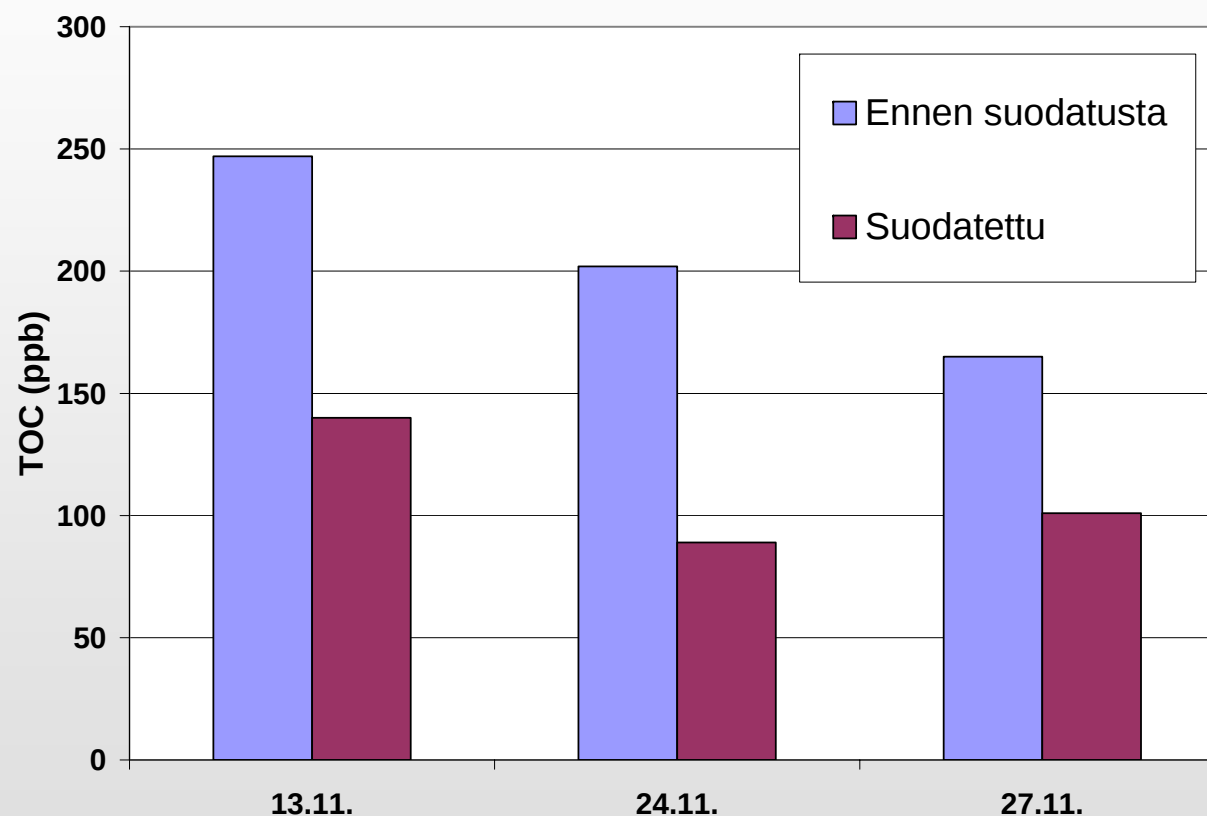


Aktiivihiilikokeet laboratoriossa

- Tehtiin kokeita Oulun veden aktiivihiilellä (kauppanimi FILTRASORB™ 400)
- Hiiltä pestiin noin kaksi viikkoa ennen kokeita
- Imusuodatuksella ja ilman
 - Imusuodatuskokeet antoivat lupaavia tuloksia
 - Ilman imusuodatusta vesi ei puhdistunut



Aktiivihiilikokeet laboratoriossa: tulokset



Imusuodatuksella toteutettujen aktiivihiilikokeiden 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-aktiivihiilikokeet

Ominaisuus	FILTRASORB™ 400	AQUACARB™ 607C 14X40
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
Mettylisininenluku	260 mg/g	230 mg/g
Huuhdellun hiilen tiheys	425 kg/m ³	450 kg/m ³
Tuhkapitoisuus	ei ilmoitettu	1 m-%

Pilot-aktiivihiilikokeet



Pilot-aktiivihiilikokeet

Näyte	Päivämäärä	TOC
Ennen suodatinta (sekavaihtimen jälkeen)	21.12.2009	143 ppb
Suodattimen jälkeen	21.12.2009	56 ppb
Ennen suodatinta (anioninvaihtimen jälkeen)	4.1.2010	277 ppb
Suodattimen jälkeen	4.1.2010	76 ppb
Ennen suodatinta (sekavaihtimen jälkeen)	26.1.2010	190 ppb
Suodattimen jälkeen	26.1.2010	112 ppb

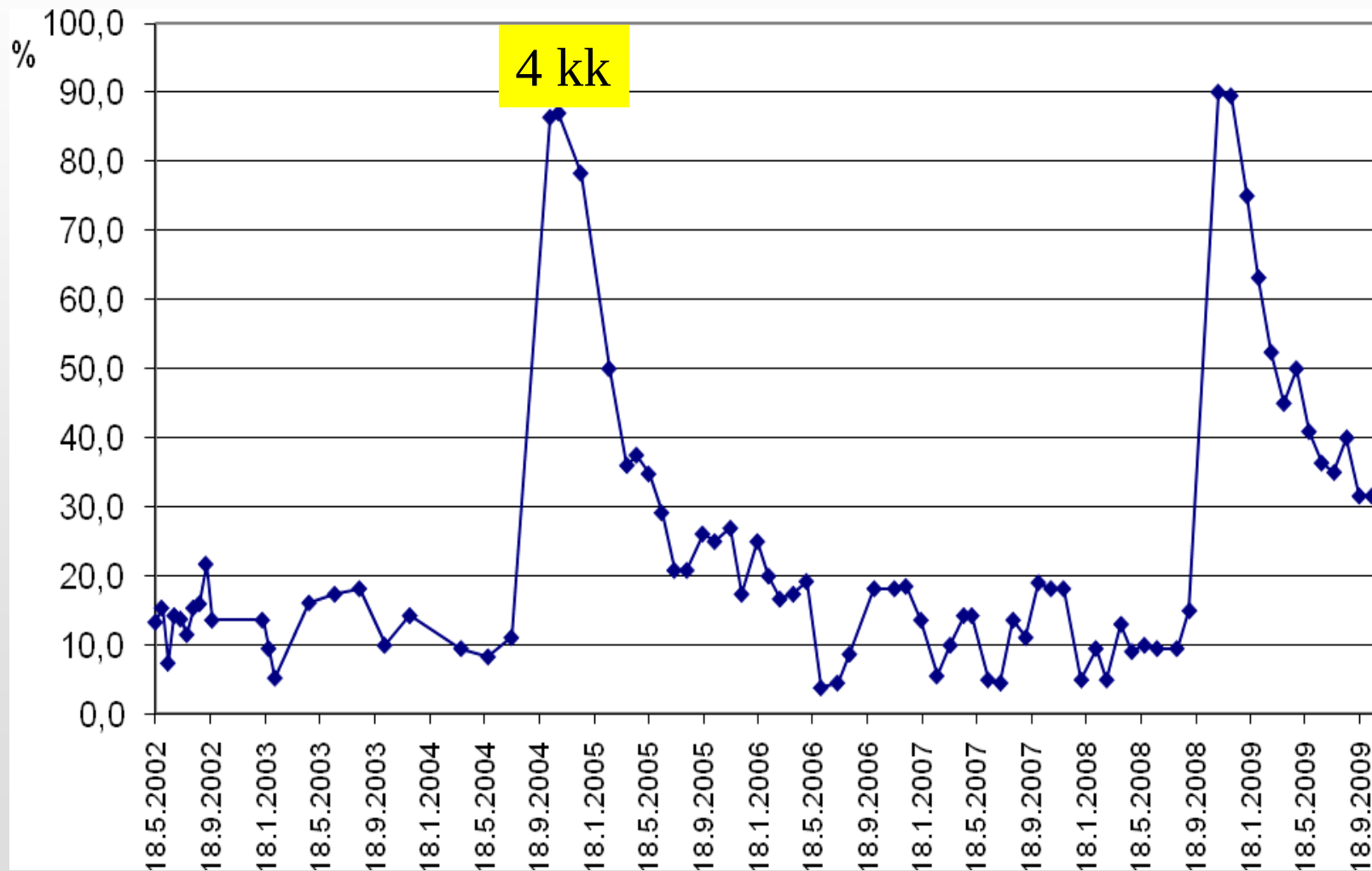
Virtaaman vaikutus

Virtaama (l/min.)	TOC (ppb)
(ennen suodatinta)	155
1	50
1,5	61
2	56
2,5	58
3	57
3,5	59

Pietarsaaren lisävesi

Näyte	Päivämäärä	TOC
Ennen suodatinta	27.1.2010	517 ppb
Suodattimen jälkeen	27.1.2010	119 ppb

Oulun veden aktiivihiiლისუოდatus



Vetyperoksidi ja lauhdekokeet

- Testataan vetyperoksidin lisäämistä veteen ennen aktiivihiilisuodatusta
 - Tavoite saada orgaaninen aines hapettumaan ja hajoamaan – kuten otsonointi ennen aktiivihiilisuodatusta
- Lauhteiden aktiivihiilisuodatus
 - Lauhteiden lämpötila lähes 100 °C – ongelma?
- Kokeet vielä kesken

TOC-tase

Näyte	TOC (ppb)	
	14.12.2009	4.1.2010
lisävesi	188	221
K3 syöttövesi	138	153
k3 kattilavesi	603	759
K3 korkeapainehöyry	134	120
SK syöttövesi	173	146
SK kattilavesi	701	742
SK korkeapainehöyry	129	139
SK jatkuva ulospuhallus	1140	949
lauhde ennen precoat	-	132
lauhde precoat jälkeen	123	145
haihduttamon lauhde	117	112
paperikoneen lauhde	138	124

Johtopäätökset

- Rautapohjainen flokkauskemikaali poistaa TOC:ia tehokkaammin kuin alumiinipohjainen
- ”Kaupungin veden” käyttö raakavetenä ei paranna täyssuolapoistetun veden laatua
 - Yksittäisen mittauksen perusteella
- Ioninvaihdon (pääsarjan) ajovaihe vaikuttaa vain vähän täyssuolapoistetun veden lopulliseen TOC-pitoisuuteen

Johtopäätökset

- Vesi-höyrykierron TOC on höyrystyvää
- Aktiivihiilikäsittely vaikuttaa lupaavalta menetelmältä alentaa lisäveden TOC-pitoisuutta
 - Lisäselvityksiä tarvitaan kuitenkin vielä
- Tutkitussa suodattimessa virtaama (1 – 3,5 l/min.) ei vaikuttanut puhdistustulokseen
- Pietarsaaren lisävesi vaikuttaisi myös puhdistuvan

Lisätutkimusaiheita

- Aktiivihiili
 - Biologinen toiminta vs adsorptio
 - Desinfioinnin tarve aktiivihiilisuodattimen jälkeen?
 - Käyttöjakson selvitys
- Veden kvalitatiiviset tutkimukset!
- Rautapohjaisen flokkauskemikaalin käyttö
- UV-käsittelyn (185 nm) käyttö

Liite IX

**Markku Kuosa LUT - Projektiehdotus:
Hajukaasukomponenttien neste-höyrytasapainojen mallinnus**

Tervehdys !

Meillä oli Kaakkois- Suomen Osaamiskeskuksen ja Andritz Oy:n kanssa mielenkiintoinen projekti kevättalven ja kesän 2009 aikana:

Veden-metanolin-tärpätin-TRS-komponenttien neste-höyrytasapainojen mallinnus sellutehtaan hajukaasuissa

Tässä tutkimuksessa oli päämääränä mallintaa höyrynestetasapaino seokselle jonka pääkomponentit ovat vesi, metanoli ja tärpätti ja TRS – komponentit. Lähtökohtana on rakentaa selluprosessin hajukaasujen mallinnuksen aputyökalu (prosessi ja turvallisuuden raja-arvot) ja tavoitteena on tehdä malli tietokoneohjelmaksi jolla höyrynestetasapainoa voidaan simuloida.

Mallinnukseen valitut komponentit ovat, metanoli, rikkivety, metyylimerkaptani, dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi, alfa-pineeni, happi ja typpi. Nämä komponentit edustavat hyvin likaislauhdesäiliön kemiallista koostumusta. Alfa-pineeni tärpättiä edustava komponentti.

Johtopäätökset:

Tässä projektissa kehitettyä tietokoneohjelmaa voidaan käyttää kaasu-nestetasapainolaskentaan ja mallinnukseen valittujen 7 komponentin liuokselle (likaislauhde). Kuvassa 1 esitetyt raja-arvokäyrät esittävät hyvin teollisuus käytössä ”turvallisen” so. yhden nestefaasin alueen kun vielä lämpötila otetaan huomioon.

Jatkokehitettävää:

-on suotavaa että mallia verifioidaan lisää useilla eri metanolin, tärpätin ja veden koostumuksilla.

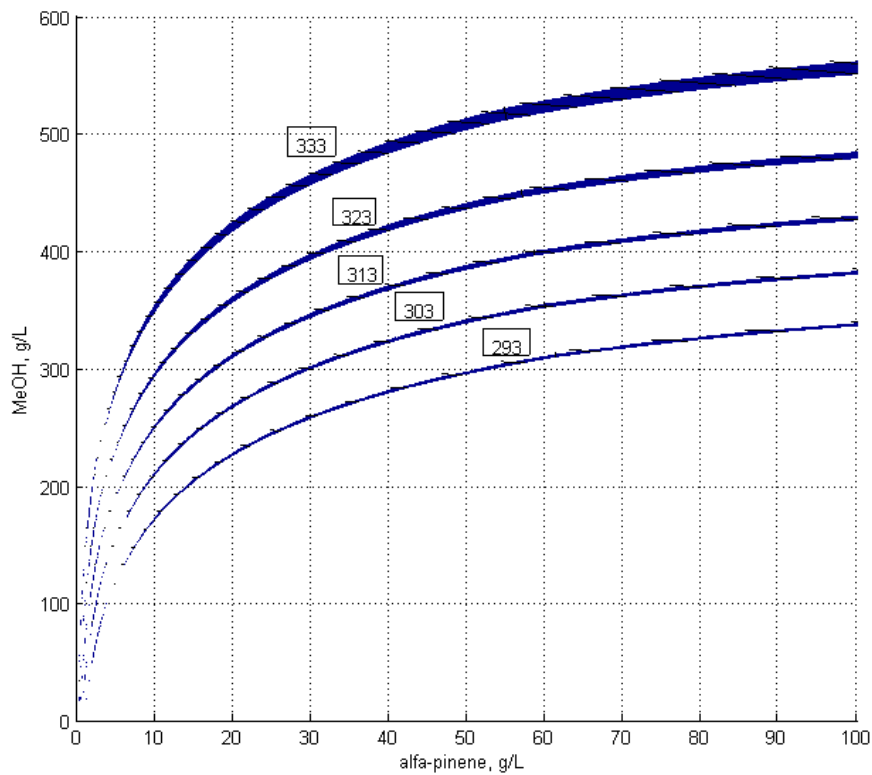
-mallin jatkokehittäminen sellaiseksi että se laskee myös kahden nestefaasin aluetta lisää mallin luotettavuutta mm. turvallisuustarkastelua ja monipuolista simulointikäyttöä silmällä pitäen.

- poikkeavat faasialueiden rajakäyrät korkeissa lämpötiloissa selvitettävä.

Vastuuhenkilöt Andritz Oy:n puolelta olivat Carl-Gustav Berg ja Heikki Jaakkola. Heikki Jaakkolan mukaan Soodakattilayhdistyksellä voisi olla intressejä ja mahdollisuuksia osallistua pienehköön jatkokehitysprojektiin. Kyseessä olisi neste-neste tasapainojen mallintaminen selluteollisuuden lauhdeliuoksille, joka täydentää aikaisemmassa projektissa kehitettyä laskentaohjelmaa. . Jos kiinnostusta teidän puolelta löytyy, olisi mukava keskustella kehitystarpeista mahdollisen projektin suunnittelun puitteissa.

Ystävällisin terveisin,

Markku Kuosa
Kemiantekniikan osasto
Prosessitekniikan laboratorio



Kuva 1 Alfa-pineeni – metanoli – vesiseos eri lämpötiloissa (K).
Kaasunestetasapainosimulointi. Kunkin käyrän alapuolella oleva osa esittää kahden
faasin aluetta.

Liite X

**Projektiehdotus:
Selvitys soodakattilan savukaasujen loppulämpötilasta**

Selvitys soodakattilan savukaasujen loppulämpötilasta

Projekti-idea liittyy soodakattilan sähköntuotannon optimointiin. Selvityksessä kartoitettaisiin soodakattilan savukaasujen matalin taloudellinen loppulämpötila. Tämä tullut viime vuosina tärkeäksi, kun sähkösuotimen jälkeen on kytketty vielä savukaasujen jäähdytysprosessi, jossa ripaputkilämmönvaihtimilla otetaan lämpöä talteen mm. kattilan polttoilman esilämmitykseen. Käytetyt materiaalit ovat olleet hiiliterästä myös mm. savupiippu.

Kuinka hyvin soodakattilan savukaasujen happokastepiste osataan määrittää, aiheutuuko todellista korroosiota hiiliteräksellä, kun olemme lähellä ko. pistettä. Kuinka pitkät SO₂/SO₃-emissiojaksot riittävät aiheuttamaan huomioonotettavaa korroosiota.