APPENDIX 2 Project budget and schedule 12.4.2012

# SKYREC Budget 12.4.2012

- Projects paid: 748 908,37 €
- Projects to be invoiced: 15 350,00 €
- Sum (projects ordered): 764 258,37 €
- Funding from TEKES (350 000 €) is OK
- Project budget total: 805 000 €
- 805 000 €- 764 258 €= 40 741 €left

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Projects to be invoiced

Company, Project name	will be invoiced
	(total cost)
ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II A&B	15 350 €
	(30 700 €)
Sum	15 350 €
Budget left	40 741 €
Sum	56 091 €

# Projects paid (1/4)

WP1: New recovery boiler concepts	
ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 1	7 500 €
ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II A	15 350 €
ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Wood + lean BL	16 500 €
ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Biosludge	7 100 €
ÅA: Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler	8 500 €
LUT: Pulp mill optimal steam pressure levels	16 000 €
LUT: Recovery boiler as once-through boiler	33 800 €
ÅA: Dew point measurements	30 000 €
Sum	119 400 €

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS

# Projects paid (2/4)

WP2: Increasing superheated steam temperature	
ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART I	37 000 €
ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II	15 350 €
VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater materials	104 000 €
Sum	156 350 €



# Projects paid (3/4)

WP3: Increasing recovery boiler pressure	
Boildec: Material testing in furnace, tests 1-4	100 264 €
VTT: Analyzes for Boildec tests 1-4	35 800 €
Boildec: Material testing in furnace, test 5	20 000 €
Boildec Oy: Material testing in furnace test 5 continuation	8 075 €
VTT: Analyzes for Boildec test 5	11 500 €
Oulun Yliopisto: Ceramic structural materials	15 000 €
LUT: Dynamic char bed	14 800 €
Sum	205 439 €

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS

# Projects paid (4/4)

WP4: Ensuring boiler and feedwater quality	
Teollisuuden vesi: Effect of water quality to airheater corrosion, TOC-balance	24 600 €
Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their applicability in make-up water treatment	45 000 €
Teollisuuden Vesi: FRBC's Water quality recommendation	31 500 €
VTT: Literature study amines	17 700 €
VTT: Magnetite formation	65 000 €
OY: Reduction of TOC from recovery boiler make-up water	10 000 €
Cewic: Activated carbon and UV-treatment - field test, part 1	15 500 €
Cewic: Activated carbon and UV-treatment – field test, part 2	18 942 €
Sum	228 242 €





# Things to be done

- Ordering last projects
- Monitoring last projects
- Final report in english

## Schedule

	2.4.2012	2011			2012					
		Oct	Νον	Dec	Jan	Feb	Mar	Apr	Мау	Jun
WP1										
	<ul> <li>- ÅA: Dew point measurements</li> </ul>	р								
	<ul> <li>- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II A</li> </ul>	р						р		
	- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II B									
	<ul> <li>- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II C</li> </ul>									
WP3	Increasing recovery boiler pressure									
	<ul> <li>Boildec: Material testing in furnace (extra tests)</li> </ul>	р								
	<ul> <li>VTT: Analyzes for Boildec extra tests</li> </ul>	р						р		

- Furnace material test analyse report ready
- Final report in english ready



# Changes in steering committee

- New chairman of Finnish Recovery Boiler Committee Timo-Pekka Veijonen, Stora Enso
- Reijo Hukkanen will be the Stora Enso member of steering committee

# New steering committee

Members: Lasse Koivisto Hidenori Ogawa Timo Peltola Mika Paju Keijo Salmenoja Timo-Pekka Veijonen

Matti Tikka Martti Korkiakoski Reijo Hukkanen Kalle Salmi

Non voting members: Esa Vakkilainen Markus Nieminen Andritz Oy, Varkaus Sumitomometal Industries,Ltd. Sandvik, Helsinki Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Andritz Oyj Chairman of Finnish Recovery Boiler Association UPM-Kymmene Oyj, Kymi, chairman Tekes Stora Enso Oyj Metso Power Oy, Tampere

LUT, project coordinator Secretary of Finnish Recovery Boiler Committee



# **English translation SOTU2**

### • Sulfidation tests

- Mustala, Sanni, Pohjanne, Pekka, Heikinheimo, Liisa, Pankakoski, Pekka and Kinnunen, Tuomo, VTT 10.3.2006.
- Field test of furnace materials and heat flux measurements summary
  - Karjunen Timo, Boildec Oy
- Corrosion chemistry of recovery boiler flue gas side – laboratory tests in oxidicing conditions
  - Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars ja Linus Silvander. Åbo Akademi 31.10.2005.

APPENDIX 3 Åbo Akademi, Dew point measurements final report 7.12.2011





## Report: Dew Point Measurements at the Recovery Boilers in Rauma and Heinola

Emil Vainio, Tor Laurén, Nikolai DeMartini, Mikko Hupa Åbo Akademi University 7 December 2011

Åbo Akademi Process Chemistry Centre, Inorganic Chemistry FI - 20500 Turku / Åbo • Finland • Tel: +358 2 215 31 • Fax: +358 2 215 4962 Contents:

1.	Introduction	3
2.	Measurement techniques	4
	2.1.Laboratory study of EPA method 8	4
	2.2.Alternative SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> measurement techniques	5
	2.3.Corrosion probe	7
	2.4.Dew point meter	7
3.	Results and Discussion	7
	3.1.Heinola measurement campaign	7
	3.1.1. Boiler data at Heinola	7
	3.1.2. $H_2SO_4$ and $SO_2$ at Heinola	8
	3.1.3. Measured dew point at Heinola	9
	3.1.4. Corrosion probe results at Heinola	10
	3.2.Rauma measurement campaign	11
	3.2.1. Boiler data at Rauma	11
	3.2.2. $H_2SO_4$ and $SO_2$ at Rauma	12
	3.2.3. Measured dew point at Rauma	12
	3.2.4. Corrosion at Rauma	13
4.	Summary	14
5.	Literature	14

#### 1. Introduction

During combustion of black liquor some  $SO_2$  is formed. The concentration of  $SO_2$  varies between zero and several hundred ppm depending on a number of boiler operating conditions such as liquor dry solids content and air distribution. A small part of this  $SO_2$  oxidizes further to form sulfur trioxide ( $SO_3$ ). As the flue gas temperature drops in the convective pass  $SO_3$  reacts with water vapor to form sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ):

 $SO_3(g) + H_2O(g) -> H_2SO_4(g)$  (1)

The gaseous sulfuric acid starts to form an acid mist below the acid dew point or condensate on cold surfaces. The sulfuric acid dew point temperature at different  $H_2SO_4(g)$  concentrations is shown in Figure 1. Below 100°C practically no gaseous  $H_2SO_4$  is found in the flue gas.

Severe low- temperature corrosion may occur on cold surfaces, e.g., the air-pre-heaters or flue gas duct if their material temperature is below the acid dew point. This kind of corrosion can be avoided by keeping all cold end surfaces above the acid dew point.



### Figure 1. Sulfuric acid dew point temperature in a flue gas with 15 and 25 vol-% $H_2O$ , according to [1].

There is an increased interest in efficient use of the flue gas energy even down to temperatures lower than today and clearly below the normal acid due point temperatures (< 120°C). However, very little information is available for the corrosion tendency in recovery boiler flue gases at these lower temperatures. The objective of this study was to get reliable information of the dew point in recovery boiler flue gas ducts and of corrosion tendencies of surfaces having these low temperatures 70-110°C. This was achieved by:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> measurements
- Dew point measurements with a commercial instrument (Land)
- Measuring corrosion rates with an air-cooled corrosion probe

The measurements were performed at two recovery boilers:

- Heinola (sulfite pulping)
- Rauma (Kraft pulping)

#### 2. Measurement techniques

#### 2.1 Laboratory study of EPA method 8

Before the measurements a laboratory study was made on the isopropanol method (EPA method 8) that was meant to be used in the  $H_2SO_4$  measurements. In the isopropanol absorption method  $SO_3$  and  $H_2SO_4$  is absorbed in 80/20 (v/v) isopropanol/water solution in absorption flasks.  $SO_2$  can be determined by absorbing the gas in absorption flasks containing 3 % by volume hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ). The measurement setup is shown in Figure 2. The amount of  $H_2SO_4$  and  $SO_2$ , respectively, are then determined as sulfate ions by complex titration using barium perchlorate. Thorin is used as an indicator for the titration end-point.





To check if there is some interference from  $SO_2$  for the  $H_2SO_4$  determination a standard gas containing 759 ppmv of  $SO_2$  in nitrogen was bubbled through the solutions of isopropanol and peroxide solutions. The results are shown in Figure 3. In the first test the gas containing 759 ppmv of  $SO_2$  was bubbled through the flasks for 30 min with a flow of 3 l/min. About 25 ppmv of the  $SO_2$  had oxidized to  $SO_4$  in the isopropanol and 528 ppmv was captured in the peroxide solution. If the method would work all the  $SO_2$  should be captured in the peroxide solution and none in the isopropanol. The remaining 206 ppmv of  $SO_2$  was obviously trapped in the isopropanol solution. In the second test the suction time was 90 minutes and after the test air was bubbled through the flasks to drive the  $SO_2$  from the isopropanol to the peroxide flasks. Now the balance of  $SO_2$  was better, but 10 % of the  $SO_2$  was captured in the isopropanol. This may be due to the air that oxidized the  $SO_2$  in the isopropanol to  $SO_4$ . In the third test a solution of 100% isopropanol was used instead of 80% in an attempt to minimize the oxidation of  $SO_2$  in the isopropanol solution. However, 48 ppmv could still be found in the isopropanol solution. A fourth test was done with 988 ppmv of  $SO_2$  through the isopropanol flask for 35 min with the flow of 4.2 l/min. This time the isopropanol was purged with nitrogen gas to remove the adsorbed  $SO_2$  and avoid its oxidation of  $SO_2$  in the isopropanol. However, 12 ppmv of  $SO_4$  was still captured in the isopropanol.

The conclusion from this laboratory study was that in a gas containing high  $SO_2$  and low  $SO_3/H_2SO_4$  an accurate determination of  $SO_3/H_2SO_4$  cannot be made, due to the fact that a part of the SO2 is easily trapped in the IPA solution and becomes oxidized to sulfate thus giving a false result.



Figure 3. Results from bubbling 759 ppmv SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> through isopropanol and 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 2.2 Alternative SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> measurement techniques

After a literature study two additional techniques for measuring gaseous  $H_2SO_4$  was found, which were used in the measurement campaign:

- Controlled condensation
- Salt method

In the controlled condensation method gas is drawn from the flue gas duct and cooled below the acid dew point, but over the water dew point to avoid condensation of water and subsequent  $SO_2$  absorption in the water. The measurement setup used is shown in Figure 4. The flue gas was cooled to  $85^{\circ}$ C to condensate  $H_2SO_4$ . The condensate was then analyzed with ion chromatography for sulfate ions. SO<sub>2</sub> was simultaneously measured with bubble flasks containing peroxide, and the solution was titrated for sulfate ions.



Figure 4. Schematic picture of the controlled condensation method.

The salt method is a more unknown method, and was found in a Värmeforsk report on different  $SO_3$  measurement techniques (Cooper et al., 1994). In this method the  $H_2SO_4$  is absorbed into a salt, e.g. potassium chloride (KCI):

 $2KCl(s) + H_2SO_4(g) \rightarrow K_2SO_4(s) + 2HCl(g)$ (2)

The measurement setup used for the salt method is shown in Figure 5. The salt is heated to about 200°C, to avoid condensation in the salt. The salt is then dissolved in water and analyzed for sulfate ions by ion chromatography.

Potassium chlorine (KCl) was used instead of NaCl in the field measurements, to be able to detect any contamination from  $Na_2SO_4$  from the fly ash. A 99.999% pure KCl salt was used, with a negligible amount of impurities.



Figure 5. Schematic picture of the salt method.

#### 2.3 Corrosion probe

The corrosion rate experiments were conducted using an air-cooled corrosion probe, Figure 6. A fresh test ring of carbon steel is placed in the probe tip. A thermocouple is located in the test ring and the temperature in the test ring is controlled by adjusting the air flow with a PID controller. After the test the corrosion products are washed and the weight loss can be determined by weighing the ring before and after exposure.





#### 2.4 Dew point meter

The acid dew-point temperature was measured in the flue gas duct by the acid dew-point probe from Land. The probe has a sensor in the tip consisting of two platinum electrodes insulated from each other with a pyrex glass. The surface temperature of the sensor is controlled by adjusting the air flow. After the surface temperature reaches the flue gas temperature the temperature can slowly be decreased. As soon as condensation on the sensor takes place the glass surface between the electrodes becomes conductive and an electric current signal can be registered by the instrument.

#### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Heinola measurement campaign

#### 3.1.1 Boiler data at Heinola

The Heinola measurement campaign was conducted at the Stora Enso fluting mill recovery boiler week 23, 2011. This boiler burns a sodium based sulfite liquor with a very high sulfur-to-sodium ratio. It is well known that combustion of sodium based sulfite liquors results in a flue gas with quite high SO<sub>2</sub> concentration in the flue gases. Thus, the boiler was considered a good test location for the measuring system being developed.

The operational data is shown in Table 1.  $SO_2$  was 190-240 ppmv after the scrubber and the oxygen content was 4.6-5.5 vol-% in the flue gas.  $SO_2$  was not normally measured in the flue gases before the scrubber but was measured in this work.

_	Liquor feed (I/s)	BL dry solids <mark>(%)</mark>	O <sub>2</sub> (vol-%, wet)	SO <sub>2</sub> (ppmv, wet)
7.6.2011	3.0	74	5.5	240
8.6.2011	3.0	74	4.9	210
9.6.2011	3.0	74	5.0	220
10.6.2011	3.0	71	4.6	190

#### Table 1. Operational data in Heinola

#### 3.1.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> at Heinola

Figure 7 shows the SO<sub>2</sub> measured between the ESP and scrubber and the mill data for SO<sub>2</sub> after the scrubber. In spite of the high SO<sub>2</sub> measured before the scrubber,  $H_2SO_4$  was less than 1 ppmv measured with the salt method and 1-4 ppmv for the controlled condensation method, which is just at the detection limit for both of the methods. This somewhat surpringly low  $H_2SO_4$  may be due to the reaction of any  $H_2SO_4(g)$  with the sodium sulfate in the fly ash particles to form sodium bisulfate (NaHSO<sub>4</sub>) according to Reaction 3.

$$H_2SO_4(g) + Na_2SO_4(s) \rightarrow 2NaHSO_4(l,s)$$
(3)

This reaction seems to be able to effectively remove any  $H_2SO_4(g)$  from the flue gases.



Figure 7. SO<sub>2</sub> before and after the scrubber at Heinola.

#### 3.1.3 Measured dew point at Heinola

The flue gas temperature and dew point can be seen in Figure 8. The flue gas temperature in the measurement port was between  $150-152^{\circ}$ C. Without sootblowing the dew point was registered by the dew point meter at  $67-70^{\circ}$ C and during sootblowing  $78^{\circ}$ C. No acid dew point was detected. However, an elevated water dew point was observed, which can be seen in Figure 9. The calculated water vapor content in flue gas during normal operation was 14 vol-% and during sootblowing 26 vol-%. This corresponds to a water dew point of 53 and  $66^{\circ}$ C. The measured dew point was  $12-17^{\circ}$ C higher, as shown in Figure 9. This is most likely due to the high amount of hydroscopic ash (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the flue gas. In the presence of hydroscopic salts the water starts to condense at a higher temperature, before 100% of relative humidity of the gas is reached.



Figure 8. Flue gas temperature and measured dew point at Heinola.



Figure 9. Water dew point in an ash-free flue gas and measured dew point at Heinola.

Some gaseous HCl may also be present in the flue gas. Thus, the HCl dew point was also considered. Figure 10 shows calculated HCl dew point temperature as a function of HCl concentration for 14 and 26 vol-% of water vapor. The striped lines show the measured dew point for the two cases. Noticeable is that even at 1000 ppmv of HCl the measured dew point is about 8 °C higher. This means that the elevated dew point is not due to HCl.



Figure 10. HCl dew point for a flue gas with 14 and 26 vol-% H<sub>2</sub>O. The dashed lines show the measured dew point for the two water vapor concentrations. HCl dew point according to [4].

#### 3.1.4 Corrosion probe results at Heinola

The corrosion probe results are shown in Figure 11. Sootblowing was not in use for the 2 h experiments. Sootblowing did occur during the longer tests: 3 cycles during the 12.5 h; and 4 sootblowing cycles during the 16 h test. Heavy corrosion was detected on the probe at surface temperatures 70°C and 80°C. Some minor corrosion was observed at 90°C but no detectable corrosion at 110°C.



Figure 11. Corrosion test results at Heinola.

#### 3.2 Rauma measurement campaign

#### 3.2.1 Boiler data at Rauma

The Rauma measurement campaign was conducted at the Metsä-Botnia recovery boiler week 37, 2011. The Rauma liquor is a high solids Kraft liquor. With this liquor the SO<sub>2</sub> content in the flue gas is normally very low (below the detection limit of 2 ppm) but can at some conditions rise to a measurable level (for example when burning oil).

The operational data is shown in Table 2. The boiler load was about 90% on the  $13^{th}$  and  $14^{th}$  of Sept. The SO<sub>2</sub> was below the detection limit during the measurements and the oxygen content was 2.2 vol-% in the flue gas. In an attempt to increase the SO<sub>2</sub> in the flue gas on the  $16^{th}$ , the load was lowered and about 1.1 kg/s of oil was combusted in the boiler, however, the SO<sub>2</sub> was still below the detection limit. Sootblowing was continuously on during the measurements. The measurements were conducted in the flue gas duct between the ESP and flue gas fan.

	Liquor feed (I/s)	BL dry solids (%)	Oil (kg/s)	O <sub>2</sub> (vol-%, wet)	SO <sub>2</sub> (ppmv, wet)
13.9.2011	37	78	-	1.8	<2
14.9.2011	36	78	-	1.8	<2
16.9.2011	28	76	1.1	1.8	<2

#### Table 2. Operational data in Rauma

#### 3.2.2 $H_2SO_4$ and $SO_2$ at Rauma

Four  $H_2SO_4$  and  $SO_2$  measurements were done during normal operation and one measurement was done during low load and oil firing. Neither  $SO_2$  nor  $H_2SO_4$  were found in any of the five measurements that were conducted.

#### 3.2.3 Measured dew point at Rauma

The flue gas temperature and dew point can be seen in Figure 12. The flue gas temperature in the measurement port was between 180-182°C for the normal operational mode and 165°C when the load was lowered and oil was fired. No acid dew point was detected with the dew point probe. The dew point was measured to be 62-64°C, which is consistent with the water dew point. The calculated water vapor in a flue gas was 20 vol-% which results in about the same dew point as measured, which can be seen in Figure 13.



Figure 12. Flue gas temperature and dew point.



Figure 13. Water dew point in an ash-free flue gas and measured dew point.

#### 3.2.4 Corrosion probe results at Rauma

The corrosion probe results are shown in Figure 14. With a probe surface temperature of 55°C, which is below the condensation temperature measured, corrosion was significant, equivalent to some 0.7 mm/year. No measurable corrosion was observed in the experiments with ring temperatures between 65-70°C.



Figure 14. Corrosion test results.

#### 4. Summary

At the Rauma Kraft mill the dew point measured was equal to the water dew point, 62-64°C. Neither SO<sub>2</sub> nor  $H_2SO_4$  was found in the flue gas. Corrosion started below 65°C, i.e. below the dew point of water.

At the Heinola sulfite mill a somewhat elevated dew point of water was found. This can be explained by the high amount of fly ash and the hydroscopic nature of  $Na_2SO_4$ . The concentration of  $SO_2$  was between 1200-1600 ppmv, in dry gas, before the scrubber. The measured  $H_2SO_4$  was below 1 ppmv measured with the salt method and 1-4 ppmv measured with controlled condensation method. This implies that there is a reaction between  $H_2SO_4$  with  $Na_2SO_4$  to form acidic NaHSO\_4. At 80°C significant corrosion was observed.

The flue gases of the two boilers appear not to cause sulfuric acid induced low-temperature corrosion.

#### 5. Literature

1. Haase, R. och Borgmann, H. W., VGB 76, pp 16-19, 1962.

2. Cooper, D.; Ferm, M. Jämförelse av mätmetoder för bestämning av SO<sub>3</sub> koncentrationer i rökgaser. Värmeforsk, Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Göteborg 1994, Report 937

3. http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-08.pdf

4. Yen Hsiung Kiang, "Predicting Dewpoints of Gases", Chemical Engineering 88 (3): 127 (1981).

APPENDIX 4 Åbo Akademi, Corrosion tests in reducing conditions, PART II presentation 12.4.2012





UNIVERSITY

April 12th, 2012

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Selection of new salts – TGA tests

Pure  $Na_2SO_4$  and the mixture of  $Na_2SO_4$  + BL char was tested in TGA in  $N_2$ and in  $N_2$  + 5% CO gas mixture and heated up to 1000 °C:

- in  $N_2$ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - negligible weight loss was observed Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BL char - weight loss 20%

- in N<sub>2</sub> + CO
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - negligible weight loss was observed
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BL char - weight loss 46% (C available from BL char + from CO) - best reduction level

Reduction of  $Na_2SO_4$  to  $Na_2S$  occurred in both cases with BL char but above 730 °C (above the corrosion test temperature)

Selection of new salts – TGA tests



The mix of  $Na_2SO_4$ -BL char was heated up to 500 and 600 °C in  $N_2$  and  $N_2$  + CO

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Selection of new salts – TGA tests

- At 500 °C the reduction of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to Na<sub>2</sub>S was negligible
- At 600 °C <10 wt-% mass loss was observed (including water evaporation)</li>

Since the reduction at 600 °C also proceeded quite slowly it was decided to prepared a salt mixture which already contains certain level of reduced  $Na_2SO_4$  ( $Na_2S$ ). The half (mol%) of  $Na_2SO_4$  form the previously used Salt 10 was exchanged with  $Na_2S$ . Additionally, to stimulate reduction 30 wt-% of BL char was added to the salt mixture

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	KCI	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BL char (wt-%)
Salt 10 (mol%)	78	-	5	17	-
Salt 10r (mol%)	36	39	5	18	30

### Skyrec II - trial test

Reducing vs. Oxidising conditions at 550 °C. Exposures with Salt 10 and 10r50+BL char



## Laboratory method for HT corrosion tests

- 1. Preparation of salts
- 2. Preparation of steel samples for the experiment
- 3. Tube furnace tests

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

4. Preparation of samples for SEM/EDXA



### 5. Analysis of SEM results

# Skyrec II - Testing of wood char effect

- 5 samples of 10CrMo were tested
- 10r50 mixture (Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ KCI) was used
- 0, 5, 5, 10 and 30 % of BL char was added to the synthetic ash respectively and mixtures were placed on the samples
- tests were done in reducing atmosphere at 565 °C for 168 h

## Results – digital pics of the samples after test



After the test, the salt containing BL char was swollen and very brittle. Surrounding of the sample was full of black, soot-like powder.

### Results - BL char effect - oxide layer thickness



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

### Results – x-ray maps (Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+KCI, 30-wt% BL char)





Not much of the corrosion products were found on the surface of the sample exposed to salt containing 30% BL char. The surface was, however, visibly damaged.

The sample was swollen and it was difficult to retain all the products present on the surface exactly as they were (this was the case for all the samples containing BL char)

## Remarks

- in all cases the corrosion rates were significant

- when <u>no BL char</u> was added to the salt mixture, the surface of the steel was mainly internally degraded

- BL char additions (5 and 10%) caused increased material degradation with visibly consumed material. Internal oxide + material degradation occurred

- addition of 5% of BL char seems to be enough

- reasonably low corrosion rate was measured when 30% BL char was added - too big dilution of the salt

- BL char addition seems to influence (decrease slightly) T<sub>0</sub> of the salt mixture

- I. When no BL char was added, the separate salt particles were visible
- II. When BL char was added, the salt looked more molten like on the SEM pics, also the salt cake was heavily swollen and brittle after taking out from the oven, surrounded with black soot like powder

# Skyrec II - project

Temperatures:

Salts:

1. High temperature behaviour of steels under alkali- sulfates/sulfides and chlorides containing synthetic ashes in reducing atmosphere

_							
	mol%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCI	BL char wt%	TO, °C
	5	100					886
Γ	5r10	90	10	0	0	5	585*
Γ	5r50	50	50	0	0	5	583*
Γ	5r80	20	80	0	0	5	571*
Γ	10	78		17	5		522
Γ	10r10	70	8	17	5	5	496
	10r50	39	39	17	5	5	504
	10r80	15	62	17	5	5	510

\* very little melt, a lot starts to form at 730 °C

Steels:

10CrMo9-10, T91, S28, HR11N

Atmosphere: reducing (5% CO + 95%  $N_2$  – 2 l/min)

525°C 565°C

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

### Skyrec II - tested steels composition


# Skyrec II – performed tests

Temp, °C	Salt	Steel	Mean corr layer thickness, μm	Temp, °C	
525	5r80+5% Blchar	10CrMo	18	E 2 E	10-1
525	5r80+5% Blchar	T91	72	525	1011
525	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	12	525	10r1
525	5r80+5% Blchar	HR11N	2	525	10r1
565	5r10+5% Blchar	10CrMo	53	525	10r8
565	5r10+5% Blchar	T91	92	525	10r8
565	5r10+5% Blchar	Sanicro 28	8	525	10r8
565	5r10+5% Blchar	HR11N	6	565	10r8
565	5r50+5% Blchar	10CrMo	120	565	10r1
565	5r50+5% Blchar	T91	151	565	10r1
565	5r50+5% Blchar	Sanicro 28	5	565	10r1
565	5r50+5% Blchar	HR11N	3	565	10r5
565	5r80+5% Blchar	10CrMo	192	565	10r5
565	5r80+5% Blchar	T91	170	565	10r5
565	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	42	565	10r5
565	5r80+5% Bichar	HR11N	6	565	10r8
dunliastas	oroono // Biomai		U	565	10r8
duplicates		<b>0</b> 1 00	<u> </u>	565	10r8
525	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	2	565	10r8
565	5r10+5% Blchar	10CrMo	15	duplicates	-
565	5r50+5% Blchar	HR11N	2	525	10r1
565	5r80+5% Blchar	<b>T91</b>	118	525	10r8
				505	

525	10r10+5% Blchar	10CrMo	11
525	10r10+5% Blchar	T91	12
525	10r10+5% Blchar	Sanicro 28	17
525	10r10+5% Blchar	HR11N	55
525	10r80+5% Blchar	10CrMo	180
525	10r80+5% Blchar	T91	189
525	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	6
525	10r80+5% Blchar	HR11N	14
565	10r10+5% Blchar	10CrMo	274
565	10r10+5% Blchar	T91	735
565	10r10+5% Blchar	Sanicro 28	9
565	10r10+5% Blchar	HR11N	51
565	10r50+5% Blchar	10CrMo	562
565	10r50+5% Blchar	T91	467
565	10r50+5% Blchar	Sanicro 28	18
565	10r50+5% Blchar	HR11N	80
565	10r80+5% Blchar	10CrMo	490
565	10r80+5% Blchar	T91	316
565	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	26
565	10r80+5% Blchar	HR11N	19
duplicates			
525	10r10+5% Blchar	HR11N	32
525	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	4
565	10r10+5% Blchar	10CrMo	185
565	10r50+5% Blchar	HR11N	38
565	10r80+5% Blchar	<b>T91</b>	90

Steel

Salt

Mean corr layer

thickness, µm

# Skyrec II results with Salts 5r (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + Na<sub>2</sub>S + BL char at 525 °C and 565 °C



All the salts mixtures contained 5 wt-% BL char

# Skyrec II T91 exposed to Salts 5r50 at 565 °C



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Skyrec II 10CrMo9-10 exposed to Salts 5r80 at 565 °C



### The SEM analysis of the corrosion product (flakes)

Element	Wt.%	At.%
С	64.89	82.89
0	9.64	9.25
Na	1.63	1.09
Fe	22.33	6.14

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Skyrec II results with Salts 10r10 and 10r80 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KCI) + Na<sub>2</sub>S + BL char at 525 °C



# Skyrec II results with Salts 10r (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KCI) + Na<sub>2</sub>S + BL char at 525 °C and 565 °C



All the salts mixtures contained 5 wt-% BL char

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

# Skyrec II 10CrMo9-10 exposed to Salts 10r50 at 565 °C





### The SEM analysis of the corrosion product (flakes)

Element	Wt.%	At.%
С	64.35	82.15
0	9.94	9.53
Na	2.12	1.42
Fe	19.76	5.43

# Skyrec II HR11N exposed to Salts 10r10 at 525 °C



The degradation of the austenitic materials (S28 and HR11N) was different from the one observed on low alloy steels – no flakes

# Skyrec II S28 exposed to Salts 10r80 at 565 °C



# Skyrec II – conclusions

 the exposures to salts 5r resulted in a high corrosion of low alloy materials (10CrMo9-10 and T91)

 corrosion products were voluminous, brittle and composed of Fe, O, some Na and high amount of C

S28 and HR11N showed quite good resistance to salts 5r – corrosion < 10 μm</p>

 the exposures to salts 10r caused extreme degradation of low alloy materials (10CrMo9-10 and T91) and also significant degradation of HR11N

• the morphology of the corrosion products on low alloys materials was similar to the one observed after the exposures with salts 5r

S28 performed best out of tested materials, however increased corrosion was measured after the exposures to salt 10r80 at 565 °C APPENDIX 5 Åbo Akademi, Corrosion tests in reducing conditions, PART II final report 15.2.2012





# **Skyrec II**

**Final report** 

Confidential

Dorota Bankiewicz, Patrik Yrjas

Report written at the Laboratory of Inorganic Chemistry/ÅA lead by prof. Mikko Hupa

February 2012

Åbo Akademi Process Chemistry Centre, Inorganic Chemistry FI - 20500 Turku / Åbo • Finland • Tel: +358 2 215 31 • Fax: +358 2 215 4962

## Preface

Skyrec II is a continuation of the previous project Skyrec. This report is based on the results obtained from laboratory tests performed at Åbo Akademi University by the Laboratory of Inorganic Chemistry. The experiments were carried out during 2011 in agreement with Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee. The analyses of the samples were finalized in the beginning of 2012. The first results from Skyrec II were presented on a Skyrec internal meeting at Pöyry October, 5 2011 in Vantaa and also on the Skyrec Seminar October, 20 2011 in Helsinki. 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 the form of pictures. However, all the results (SEM/EDX) will be delivered together with the report on DVD:s.

In the first part of the Skyrec project it was concluded that only a low reduction level of sulfate to sulfide was achieved with the test setup used. Thus, in Skyrec II Black Liquor (BL) char and Na<sub>2</sub>S (simulating reduced Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were added to the previously tested salts (5 and 10). The goal of the project was to estimate the resistance/behavior of the chosen boiler steam/superheater tube materials under alkali- sulfates/sulfides and 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/corrosion layer thickness or/and depth of the material degradation. The recognition of the oxide/corrosion layer composition is also included.

The laboratory work was carried out by Jaana Paananen and Jan-Erik Eriksson. The SEM/EDX analyses were done by Linus Silvander. TGA tests were carried out by Peter Backman. 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: 3 DVD's 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 2012

## Table of Contents

Skyrec II	I
Final report	I
Confidential	I
Dorota Bankiewicz, Patrik Yrjas	I
Preface	II
Table of Contents	IV
1. Introduction	1
1.2 Selection of "new" salts for Skyrec II	1
1.2.1 The effect of Black Liquor Char	6
2. Experimental	7
3. Results and discussion	11
3.1. Tests with salts 5r10, 5r50, and 5r80 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> S)	12
3.2. Tests with salts 10r10, 10r50, and 10r80 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> S-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -KCl)	15
4. Reducing vs. oxidizing conditions	
5. Conclusions	20
References	





## 1. Introduction

#### 1.2 Selection of "new" salts for Skyrec II

Within the first part of the Skyrec project four different steam tube materials used in recovery boilers were tested (10CrMo9-10, T91, Sanicro 28 and HR11N) with four different synthetic ashes containing main black liquor components (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl and NaCl) in a simulated reducing atmosphere (95N<sub>2</sub>-5CO vol%) at 525°C and 565°C. The analysis of the results indicated, however, that no or only a small reduction (at 600°C) of the sulfate to sulfide was achieved with the test setup used. In the second part of Skyrec, Skyrec-Part II, the tests were suggested to be done with Black Liquor (BL) char included in the salt despite the fact that it may contain some chlorine. In order to establish the temperature where the reduction of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a mixture with BL-char begins TGA tests were performed.

#### **DTA/TGA** tests

Firstly, pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was tested in a TGA in N<sub>2</sub> and then in a N<sub>2</sub> + 5%CO gas mixture (Figure 1). The performed TGA tests were run up to 1000°C (above the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melting temperature) with a 20°C/min heating rate. Later on, the mixture of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and BL char was tested in N<sub>2</sub> and then in N<sub>2</sub> + 5%CO (Figure 2). In this case, the TGA tests were run above 900°C (above the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melting temperature) with a 20°C/min heating rate and then kept in isothermal conditions for 40 min.

#### **Results/conclusions:**

- in N<sub>2</sub>
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - negligible weight loss was observed

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + BL char - weight loss 20%

- in N<sub>2</sub> + CO

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - negligible weight loss was observed

 $Na_2SO_4 + BL char - weight loss 46\%$  (C available from BL char + from CO) - best reduction level



Figure 1. TGA curves of  $Na_2SO_4$  in pure  $N_2$  and  $N_2$ +5vol%CO heated up to 1000°C.



Figure 2. TGA curves of  $Na_2SO_4$  + 30wt% BL char run in pure  $N_2$  and  $N_2$ +5vol%CO heated up to 900°C and kept at isothermal conditions for 40 min.

The melting temperature for pure  $Na_2SO_4$  is 882°C but for the mixture with BL char (30 wt-%) the melting temperature dropped down to 726°C. The reduction of  $Na_2SO_4$  to  $N_2S$  (green curves in Figure 2) occurred in both tested atmospheres ( $N_2$  and  $N_2$ +CO) with BL

char added but in the presence of CO the reaction seems to continue also after the initial stage (dashed green curved in Figure 2). Accordingly, it was assumed that when all C from the BL char was consumed, CO continued the reduction reaction, but at a slower rate.

Since, the temperature at which most of the reduction occurred was above the temperature of interest for corrosion tests (>730°C) few additional tests with the TGA were performed. A mixture of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and BL char was heated up to 500 and 600°C in N<sub>2</sub> + 5%CO and kept under isothermal conditions for 2 h in order to study the level of reduction at lower temperatures. Additionally, the amount of CO was increased during the test from 5 to 10 vol% (Figure 3). The increase of CO had no visible influence on the sample's mass loss. The reduction of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to Na<sub>2</sub>S at 500°C was negligible (green dashed curve in Figure 3). At 600°C, a mass loss of <10 wt% including water evaporation was observed (solid green curve).



Figure 3. TGA curves of  $Na_2SO_4$  + 30wt% BL char run in pure  $N_2$  and  $N_2$ +5vol%CO heated up to 600°C and kept under isothermal conditions for 2 h.

#### **Pre-corrosion tests**

Since the reduction of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 600°C proceeded quite slowly it was decided to prepare a salt mixture which already contained a certain level of reduced Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> meaning Na<sub>2</sub>S. Half (in mol%) of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a previously used salt (Salt 10) was exchanged with Na<sub>2</sub>S. Additionally, 30-wt% of BL char was added to the salt mixture. The composition of the new salt named Salt 10r, which is thus a modification of Salt 10, is presented in Table 1.

Table 1. The compositions of Salt 10 and Salt 101 (mony).					
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	KCI	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BL char (wt%)
Salt 10 (mol%)	78	-	5	17	_
Salt 10r (mol%)	36	39	5	18	30

#### Table 1. The compositions of Salt 10 and Salt 10r (mol%).

A trial corrosion test at 550°C with the new salt mixture (Salt 10r) was done with the same four metals which were used in the first part of the project. Those were: 10CrMo9-10, T91, S28, HR11N. The corrosion test method is described in Chapter 2, and also in the earlier report of Skyrec project. Compared to the normal experimental procedure it is here worth noticing that no pre-melting of the salt mixture was done due to the risk of unwanted Na<sub>2</sub>S oxidation.

A 168 h test was performed in a  $5CO-95N_2$  (vol%) atmosphere at  $550^{\circ}C$ . The appearance of the samples after the heat treatment is shown in Figure 4. The sample holder was full of "soot" after the test.





The mean corrosion layer thickness from this test together with the results from the previous tests with Salt 10 ( $Na_2SO_4$ -KCl-K\_2SO\_4) in a reducing as well as in an oxidizing atmosphere is presented in Figure 5. When comparing the results between the two

salts (10 and 10r) under reducing conditions (dark and light red bars) the following can be observed:

- 10CrMo performed significantly worse when exposed with salt 10r when comparing to results from tests with Salt 10
- T91 and S28 performed similar to earlier results and the corrosion layers were in the pre-test about 4  $\mu$ m, while the thicknesses earlier were about 2  $\mu$ m
- HR11N corroded slightly more (~10μm) than in the test with Salt 10 (~2μm) but the difference was not dramatic



Figure 5. The mean corrosion layer thickness of the tested materials in reducing and oxidizing atmosphere at 550°C. The corrosion tests duration 168h. Exposures with Salt 10 and 10r.

The corrosion products formed on 10CrMo were well adhering to the steel surface and resembled a molten phase. The steel surface was rich in Na, S with Cl enrichment in the corrosion products, Figure 6. The surface of HR11N is presented in Figure 7. The thin pieces of the steel from the sample's surface became loose.



Figure 6. X-ray maps of 10CrMo steel after the test with Salt 10r.



Figure 7. A panorama image of HR11N after the test with Salt 10r.

#### 1.2.1 The effect of Black Liquor Char

Apart from replacing part of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with Na<sub>2</sub>S in the salts it was decided also add some BL-char to additionally enhance the reducing properties of the tested salts. One test was performed to estimate the optimal amount of BL char to be added to the synthetic ashes. Five coupon samples of 10CrMo were tested with 0, 5, 5, 10 and 30 % of BL char added to the salt mixture (Salt 10r; Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+KCl). The tests were performed in reducing atmosphere at 565°C for 168 h.



Figure 8. Digital pictures of 10CrMo9-10 samples after tests in 565°C under reducing conditions with Na,S+Na,SO,+K,SO,+KCl + BL-char mixtures (Salt 10r + 0-30 wt-%BL char).

After the test, the salts containing BL-char were swollen and very brittle, which was not observed in the salt without BL-char. The surrounding of the sample was full of black, soot like powder (Figure 8). The mean corrosion layer thicknesses from this test are presented in Figure 9. In all cases the corrosion rates were significant. When no BL-char was added to the salt mixture, the surface of the steel was mainly internally degraded, while not much of the corrosion products were found on the surface of the sample exposed to salt containing 30% BL-char. The surface was, however, visibly damaged. The

sample was swollen and it was difficult to retain all the corrosion products exactly as they were (this was case for all the samples containing BL-char). The low corrosion in the case with 30 wt-% BL-char was concluded to be due to the dilution of the salt with char, while the additions of 5 and 10 wt-% BL-char to the salt mixture caused an increased degradation with visibly consumed material. It was decided that the addition of 5 wt% of BL-char is enough to enhance the reducing properties of the salt mixtures.





## 2. Experimental

Four different superheater materials were delivered by the customer of the project and used in the experiments. Table 2 presents the detailed steel compositions (weight-%) as analysed with a SEM/EDX analyzer.

	10CrMo9-10	T91	Sanicro 28	HR11N
Fe	95,96	88,82	36,11	28,81
Cr	2,24	8,76	27,36	28,67
Мо	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		
С	0,07	0,10	0,01	
Nb		0,08		
Ν		0,05		0,15
AI		0,02		
Ρ	0,01	0,01	0,01	
S	0,01		0,01	

Table 2. The detailed compositions of the tested steels (wt%).

The materials can be classified as two low alloy steels: ferritic (10CrMo9-10) and martensitic (T91), one high nickel austenitic stainless steel (S28) and one 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 and cleaned in an ultrasound bath. Before the tests, the specimens were pre-oxidised for 24 h at 200°C and covered with a certain salt mixture (of 0.25g/specimen), which is also called synthetic ash. 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 525°C and 565°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% N<sub>2</sub> with a flow of 2.0 l/min. The furnace with the inner reactor is shown in Figure 10.



Figure 10. The horizontal tube furnace with an inner glass reactor.

The chemical composition of the synthetic ashes used in the experiments is shown in Figure 11. The names: Salt 5r and Salt 10r are introduced in aspect to the previous project – Skyrec/SOTU2 dealing with salts 5 and 10 and are used for comparison and recognition purposes. The difference between Salts 5 and 10 and 5r and 10r lies in a fact that in salts 5r and 10r part of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 mol%, 50 mol% or 90 mol%) was replaced with Na<sub>2</sub>S and additionally 5 wt-% of BL-char was added to each mixture. The numbers 10, 50 or 80 (mol%) after "r" stands for the amount of Na<sub>2</sub>S instead of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the salt mixtures. The detailed composition is presented in Table 3.



Figure 11. The chemical compositions of the salts (synthetic ashes) used in the corrosion tests in wt%, BL-char was not included.

Salt	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCI	BL char	т0, °С
		mol	%		wt%	
5	100					886
5r10	90	10	0	0	5	585*
5r50	50	50	0	0	5	583*
5r80	20	80	0	0	5	571*
10	78		17	5		
10r10	70	8	17	5	5	494
10r50	39	39	17	5	5	498
10r80	15	62	17	5	5	513

Table 3. The detailed compositions of the salts and their first calculated melting points, T<sub>0</sub>.

\* very little melt, a lot starts to form at 730°C, calculated by Daniel Lindberg/ÅA

The composition of a typical BL char is presented in Table 4. The same composition of BL char was used in the calculations of  $T_0$ . As already implied in Table 3, the calculations show only a very small amount of melt at  $T_0$  in salts 5r10, 5r50, and 5r80. A significant increase in melt formation takes place at temperatures above 700°C, according to the calculations. The melting curve in Figure 12 was calculated for Salt 5r80 as an example.

Element	Wt-%	
Na	29,9	
К	2,5	
Cl	0,23	
S	10,5	
С	43,1	

Table 4. The composition of the BL char added to the salt mixtures





After the corrosion test, the specimens were allowed to cool down to room temperature inside the 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 panorama image. After that the panorama images were digitally treated by using contrast differences. An example of the treatment stages of a typical SEM panorama image is shown in Figure 13. After the panoramic images were colored, the thickness of the corrosion layer was determined for each vertical line of pixels and recalculated into  $\mu$ m.





The corrosion layer was defined as the thickness of the corrosion layer for each line and the material degradation is expressed as the mean thickness of the corrosion layer [1, 2].

## 3. Results and discussion

All together, six salt mixtures (with respect to Na<sub>2</sub>S content) were tested within this part of the project. The bases of the salts were same as for Salt 5 and Salt 10 tested in previous projects Skyrec/SOTU2 with a part of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> substituted with different amounts of Na<sub>2</sub>S. This chapter is divided in two separate sections which describe firstly the results from tests with Salt 5r and secondly the results from the tests with Salt 10r.

#### 3.1. Tests with salts 5r10, 5r50, and 5r80 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>S)

(Salt 5 - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

In Table 5 a full matrix and the mean corrosion layer thicknesses for the samples exposed to Salts 5r10, 5r50 and 5r80 are presented. For each oven test there was one duplicate sample. The results from duplicate samples are listed at the end of the table and are marked in green.

Table 5. Corrosion test matrix and the mean corrosion layer thicknesses from the tests with Salts 5r10,5r50 and 5r80.

Temp, °C	Salt	Steel	Mean corr layer thickness, μm
525	5r80+5% Blchar	10CrMo	18
525	5r80+5% Blchar	T91	72
525	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	6
525	5r80+5% Blchar	HR11N	2
565	5r10+5% Blchar	10CrMo	53
565	5r10+5% Blchar	T91	92
565	5r10+5% Blchar	Sanicro 28	8
565	5r10+5% Blchar	HR11N	6
565	5r50+5% Blchar	10CrMo	120
565	5r50+5% Blchar	T91	151
565	5r50+5% Blchar	Sanicro 28	5
565	5r50+5% Blchar	HR11N	3
565	5r80+5% Blchar	10CrMo	192
565	5r80+5% Blchar	T91	170
565	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	10
565	5r80+5% Blchar	HR11N	6
duplicates			
525	5r80+5% Blchar	Sanicro 28	2
565	5r10+5% Blchar	10CrMo	15
565	5r50+5% Blchar	HR11N	2
565	5r80+5% Blchar	<b>T91</b>	118

The results from all the tests with Salts 5r10, 5r50 and 5r80 are also presented in a bar diagram in Figure 14.



Figure 14. The mean corrosion layer thickness of the tested materials with Salts 5r10, 5r50 and 5r80 in reducing atmosphere at 525°C and 565°C. The corrosion tests duration 168 h.

The results show that both Fe-based steels 10CrMo9-10 and T91 did not stand mixtures of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>S very well. The mean corrosion layer thickness was substantial already at 525°C and degradation of the materials increased further at a higher temperature (565°C). The results show that the corrosion on Fe-based materials increases with increasing amount of Na<sub>2</sub>S. Both austenitic stainless steels (Sanicro 28 and HR11N) corroded significantly less with Salts 5rX much better than Fe-based materials. The mean corrosion layer thickness did not exceed 10  $\mu$ m.

The corrosion products on the Fe-based steels (10CrMo9-10 and T91) were growing in a form of curled, cloudy flakes under the salt cake, lifting the salt up, and composed mainly of Fe, O and C, sometimes with some Na and S. Although, the corrosion products did not have a homogenous form, the surface of the steel looked in some cases quite smooth. However, on the sides of sample where the protective paste was still quite well adhering, a material loss was observed. The degradation of T91 at 565°C is presented in Figure 15.



Figure 15. A SEM image of T91 exposed to Salt 5r50 at 565°C, 168h.

The image of the second tested low alloy steel - 10CrMo9-10 together with the x-ray maps is shown in Figure 16.



Figure 16. A SEM image and x-ray maps of 10CrMo9-10 exposed to Salt 5r80 at 565°C, 168h.

In this case the surface of the material was characterized by a visible roughness. As already discussed in the T91 case, the corrosion products were also here in a form of curled flakes composed of Fe, O and a lot of C. The SEM analysis of the corrosion product, described above as a "flake" is presented in Figure 17.



Element	Wt.%	At.%
С	64.89	82.89
0	9.64	9.25
Na	1.63	1.09
Fe	22.33	6.14

Figure 17. Composition analysis (with SEM) of corrosion products, a "flake" on 10CrMo9-10 after exposure to Salt 5r80 at 625°C for 168 h.

The corrosion products on the high alloy steels, Sanicro 28 and HR11N, were usually in a form of (often broken) layer on the steel surface. The small amounts of corrosion

products that could be found contained Ni, Cr and Fe. The surface of the materials was smooth and the corrosion was very low with Salt 5rX.

#### 3.2. Tests with salts 10r10, 10r50, and 10r80 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>S-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KCl)

(Salt 10 - 78 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 17 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 KCl mol%)

 $\frac{\text{Salt 10r10}}{\text{Salt 10r50}} - 70 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5\text{wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 496^\circ\text{C} \\ \frac{\text{Salt 10r50}}{\text{Salt 10r50}} - 39 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 39 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5\text{wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 504^\circ\text{C} \\ \frac{\text{Salt 10r80}}{\text{Salt 10r80}} - 15 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 62 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5\text{wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{\text{Salt 10r80}} - 15 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 62 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5\text{wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 15 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 62 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5 \text{ wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 15 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 62 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5 \text{ wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 15 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 62 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5 \text{ wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 15 \text{ Na}_2\text{S} + 17 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ KCl mol}\% + 5 \text{ wt}\% \text{ BL char, } T_0 = 510^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} + 100^\circ\text{C} + 100^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} + 100^\circ\text{C} + 100^\circ\text{C} \\ \frac{100^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} + 100^\circ\text{$ 

In Table 6 a full matrix and the mean corrosion layer thicknesses for the samples exposed to Salts 10r10, 10r50 and 10r80 are presented. For each oven test there was one duplicate sample. The results from duplicate samples are listed at the end of the table and are marked in green.

Table 6. Corrosion test matrix and the mean corrosion layer thicknesses from the tests with Salts10r10, 10r50 and 10r80.

Temp, °C	Salt	Steel	Mean corr layer thickness, μm
525	10r10+5% Blchar	10CrMo	11
525	10r10+5% Blchar	T91	12
525	10r10+5% Blchar	Sanicro 28	17
525	10r10+5% Blchar	HR11N	55
525	10r80+5% Blchar	10CrMo	180
525	10r80+5% Blchar	T91	189
525	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	6
525	10r80+5% Blchar	HR11N	14
565	10r10+5%Blchar	10CrMo	274
565	10r10+5% Blchar	T91	735
565	10r10+5% Blchar	Sanicro 28	9
565	10r10+5%Blchar	HR11N	51
565	10r50+5% Blchar	10CrMo	562
565	10r50+5% Blchar	T91	467
565	10r50+5%Blchar	Sanicro 28	18
565	10r50+5% Blchar	HR11N	80
565	10r80+5% Blchar	10CrMo	490
565	10r80+5% Blchar	T91	316
565	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	26
565	10r80+5% Blchar	HR11N	19
duplicates			
525	10r10+5% Blchar	HR11N	32
525	10r80+5% Blchar	Sanicro 28	4
565	10r10+5%Blchar	10CrMo	185
565	10r50+5%Blchar	HR11N	38
565	10r80+5% Blchar	T91	90

The results from all the tests (apart from the ones with Salt 10r10 at 525°C which are presented separately in Figure 19) with Salts 10r10, 10r50 and 10r80 are presented in a bar diagram in Figure 18.



Figure 18. The mean corrosion layer thickness of the tested materials with Salts 10r10, 10r50 and 10r80 in reducing atmosphere at 525°C and 565°C. The corrosion tests duration 168 h.

The exposures with Salt 10rX resulted in a dramatic degradation of Fe-based materials. The corrosion layer thickness reached over 700  $\mu$ m in some cases. Also, the austenitic stainless steel, HR11N, suffered from heavy corrosion, while Sanicro 28 managed quite well, although, a slowly increasing corrosion layer growth followed with the increase of Na<sub>2</sub>S in the salt mixture was observed. At 565°C, with Salt 10r80 the thickness of the corrosion products was already substantial also for Sanicro 28.

In Figure 19 a comparison of the results with salts 10r10 and 10r80 at 525°C is presented. At 525°C with 10r80 the corrosion layer on HR11N was not extreme; however, at the same temperature with Salt 10r10 (with decreased amount of  $Na_2S$ ) the measured corrosion layer was thicker. A similar situation was observed with Sanicro 28, although the numbers are smaller and the difference is not as obvious. The reason of such behaviour is not clear.



Figure 19. The mean corrosion layer thickness of the tested materials exposed to Salts 10r10 and 10r80 at 525°C in a reducing atmosphere for 168 h.

The morphology and the composition of the corrosion products on the low alloy materials (10CrMo9-10 and T91) were very similar to the cases with Salt 5rX. Under the salt cake, the growth of curly, flake shaped corrosion products was observed. The composition of such a formation on one of the low alloy materials is presented in Figure 20. The flakes contained Fe, O, little of Na and a lot of C. Close to the steel surface the amount of Fe and Na increase, and also some S was present.



Element	Wt.%	At.%
С	64.35	82.15
0	9.94	9.53
Na	2.12	1.42
Fe	19.76	5.43

Figure 20. Composition analysis (with SEM) of the corrosion product, a "flake" on 10CrMo9-10 after exposures to Salt 10r50 in 625°C for 168 h.

The corrosion products on the austenitic materials (Sanicro 28 and HR11N) after exposures with Salts 10rX looked different when comparing to what was observed on low alloy materials. All three main steel components: Fe, Cr and Ni were found in the corrosion products. Ni was usually found close to the steel surface together with S suggesting some formation of NiS. Cr was always found above the Fe (under oxidising conditions eventual Cr has always been found below Fe, since Cr or its volatile compounds oxidises at lower  $p(O_2)$  than Fe). The surface of the high alloy materials was depleted from Fe and Cr and was visibly damaged (Figure 21).



Figure 21. A SEM image and x-ray maps of HR11N exposed to Salt 10r10 at 525°C for 168h.

## 4. Reducing vs. oxidizing conditions

The tests in Skyrec II were performed under different temperatures than in the previous projects (Skyrec and SOTU2) thus a direct comparison of the results is difficult. Nevertheless, two graphs comparing some of the results from the previous and current projects were plotted. Figure 22 A shows the results from the tests with Salt 5r10 at 565°C compared to the results obtained from tests under oxidizing conditions at 600°C with Salt 5. The corrosion at the lower test temperature (550C) under oxidising conditions showed only some corrosion on 10CrMo while the other steels were intact [3].The tests with Salt 5r10 under reducing conditions appear to have caused higher damage to the tested materials (especially to the low alloy steels), although the "reducing tests" were performed at a lower temperature. A similar situation was observed after comparing the results from the tests with Salt 10r10 in 565°C compared to with the results obtained from tests under oxidising conditions in 600°C with Salt 10 (Figure 22 B). Also in this case the results from the tests under reducing conditions with

Salt 10r10 showed to cause higher corrosion (although the temperature was lower) to the low alloy steels when compared to tests under oxidizing conditions.

In the cases with HR11N and S28 a thin corrosion layer was observed at 565°C with Salt 5r10, while no corrosion was observed under oxidation conditions even at a higher temperature (600°C) with Salt 5. The situation changes clearly with Salt 10. HR11N corrodes severely under reducing conditions already at 525°C, while under oxidising conditions no corrosion was observed at 500°C, however, at 550°C it corroded heavily. Sanicro 28 seemed to be able to withstand the reducing conditions significantly better than HR11N in the tests with Salt 10rX, although the situation was the other way around under oxidising conditions [3].



Figure 22. The mean corrosion layer thickness of the tested materials exposed for 168 h to A) Salt 5r10 at 565°C in reducing atmosphere and Salt 5 at 600°C in oxidising atmosphere (results from Skyrec), and B) Salt 10r10 at 565°C in reducing atmosphere, Salt 10 at 600°C in oxidising (results from Skyrec). Red bars – reducing atmosphere, green bars – oxidising atmosphere.

## 5. Conclusions

The presented results should be taken as indicative. The precision of the received results may differ due to the fact that the handling of the samples, especially of the low alloy materials which corroded to a high degree, after the heat treatment was extremely difficult. The corrosion products were brittle, powdery and swollen. Even the gentlest movement of the sample was causing replacement of the corrosion products. The samples were, however, treated with the highest caution.

Test exposures were carried out with Salt 5r10, Salt 5r50 and Salt 5r80 which were mixtures of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>S, and Salt 10r10, Salt 10r50 and Salt 10r80, which in turn were mixtures of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl and Na<sub>2</sub>S. To all salt mixtures 5wt-% of Black Liquor char was added. The tests were performed in a reducing atmosphere at 525°C and 565°C.

The exposures to Salt 5r10, Salt 5r50 and Salt 5r80 resulted in high corrosion of the low alloy materials, 10CrMo9-10 and T91. The corrosion products were very brittle, voluminous and had a form of curled flakes. The flakes composed of Fe, O and high amounts of C. The high alloy materials, Sanicro 28 and HR11N, performed well under the tested conditions. The corrosion measured on those materials did not exceed 10  $\mu$ m.

The exposures to Salt 10r10, Salt 10r50 and Salt 10r80 resulted in an extreme corrosion of low alloy materials, 10CrMo9-10 and T91. The corrosion product thickness was measuring a few hundred  $\mu$ m. The morphology and the composition of the corrosion products was similar to the one observed after exposures with salts 5r. Also significant corrosion was measured on the HR11N in most of the tests. Some exposures indicated slightly better resistance, but since no clear trend could be observed in this case, no finite conclusions can be drawn. The Sanicro 28 performed best out of tested material, however, a clear corrosion was observed at 565°C with the highest amount of Na<sub>2</sub>S in the salt. The results from tests with two salts 5r10 and 10r10 (both at 565°C) in reducing conditions were compared with results from oxidizing conditions (at 600°C) with corresponding salts 5 and 10. The comparison of the results showed that reducing conditions and reduced salts were more aggressive to the tested materials, especially to the low alloy steels 10CrMo9-10 and T91, although the comparison was made to results obtained at a higher temperature. The corrosion layer thickness on austenitic stainless steels was measurable but <10 µm under reducing conditions in tests with Salt 5r10 while in tests under oxidizing conditions with Salt 5 no corrosion was detected. The results for HR11N with Salt 10r10 under reducing conditions at 565°C were comparable to the results obtained from tests under oxidizing conditions with Salt 10 at 600°C while S28 performed better in a reducing environment with Salt 10rX.

## References

[1] 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

[2] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Hupa, M. *High temperature corrosion of steam tube materials exposed to zinc salts*. Energy&Fuels 23 (7), 3469-3474 (2009)

[3] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Hupa, M. Skyrec Final report, February 2010.
APPENDIX 6 VTT, composition analyses of 3RE28 and 3xRE28 materials

	VTT Expert Services Oy PL 1001, 02044 VTT (Kemistintie 3, 02150 Espoo)					ANALYYSITODISTUS Optinen emissiospektrometri, Spectrolab S Kantokaasumenetelmä, Leco TC-136								N:o			
	Puh. 020	722 111,	Fax 020 7	722 7010		(sisäiset menetelmät T001-021, T001-022, T001-023)								Sivuja 1/1			
Tilaaja:	VTT Pekka Pohjanne												Saapumispäivä: 9.11.2011				
Tilaus:												Analysointipäivä: 10.11.2011					
NT.								Anal.									
nayte	С	Si	Mn	S	Р	Cr	Ni	Мо	Cu	Al	W	V	Ti	Со			n:o.
3RE28	0,023	0,39	1,77	0,002	0,015	25,6	21,0	0,06	0,06	0,030	0,01	0,06	0,01	0,06			445/11
3xRE28	0,012	0,35	1,63	0,002	0,026	25,2	21,3	0,25	0,14	0,035	0,04	0,07	0,01	0,07			446/11
Tulos pätee vain analysoiduille näytteille.   Espoo, 18.11.2011     Mittausepävarmuustaulukko toimitetaan pyydettäessä.   Erikoistutkija   Tomas Törnkvist													s Oy				
VTT Expert	VTT Expert Services Ov:n tai VTT:n nimen käyttäminen mainoksissa tai tämän selostuksen osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT Expert Services Ov:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella																

APPENDIX 7 Boildec Oy, Field tests of furnace materials test report No.5 22.12.2011



Prepared by: Jussi VänskäDate:22.12.2011Subscriber:Finnish Recovery Boiler Committee

#### FURNACE TUBE TEST PROBE

The aim of this test was to expose selected materials to recovery boiler furnace conditions for about 2720 hours, i.e. the same time as used in previous test, so that the average material temperatures on furnace side surface is 440°C  $\pm$  10°C. Materials tested were 3R12 (304L), Sanicro28, Sanicro38 and HR11N.

The test was started by installing the test probe in place on 26<sup>nd</sup> of July 2011. Set value for system pressure was set at 9,4 bar(a). The test began when pressure exceeded 8,0 bar(a) at 8:36 am. The saturation temperature of heat transfer oil exceeded then 370°C according to thermocouple readings (and was about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure).

The test was completed on 19<sup>th</sup> of December 2011 at 10:30 am when the probe had been exposed to recovery boiler furnace conditions for 2630 hours, i.e. close to the target time.

#### Instrumentation of the test device

The test probe was equipped with four thermocouples, two of which installed vertically and horizontally in the middle of the top (3R12) and the lowest (HR11N) test pieces. Other two thermocouples were installed inside the tip, one measuring the cooling oil temperature and the other one inside surface temperature. The set value for system pressure was selected on the basis of the thermocouple readings and the data from previous tests. The pressure was adjusted with a cooling fan regulated by PI controller.

The probe was also equipped with two electric heating elements to make sure that the system pressure would not drop too low when the tip of the probe is sprayed by black liquor (the probe was installed in an empty liquor gun opening, i.e. close to operating liquor guns). The electric heating elements were automatically turned on/off when temperature of the test device dropped below/increased above the set point. The set point was selected so that the system pressure would remain above 3 bar(a) (with cooling oil saturation temperature more than 315°C) all the time the probe is installed.



Prepared by: Jussi VänskäDate:22.12.2011Subscriber:Finnish Recovery Boiler Committee

Inner side surface temperature, cooling oil temperature and system pressure during the test

In figure 1 are shown the temperature on the inner side surface, cooling oil saturation temperature and system pressure during the test.



Figure 1. Inner side surface temperature, cooling oil saturation temperature and system pressure during the test.

During the test there was found small leakages in the test probe cooling oil system and the probe had to be drawn out of the liquor gun opening two times and cooled down for repairing the leakages.

During the test period the recovery boiler in question was also shut down for annual outage for about 30 days. After the outage the cooling oil was replaced and the cooling oil system was rinsed with a solvent to clean the system. That than be seen in a slight drop in probe inner side temperature roughly in the middle of the test period.

During the whole 2630 hour test period the system pressure stayed above 8 bar(a) 2157 hours (2154 hours in previous test).



Prepared by: Jussi Vänskä Date: 22.12.2011 Subscriber: Finnish Recovery Boiler Committee

#### Material temperatures

The two thermocouples inside the test pieces broke down almost immediately after installing the probe into liquor gun opening. Due to this the calculated heat fluxes from the previous test will be referred in estimating the temperatures on test pieces on furnace side surfaces. The probe geometry and operation were the same in both tests.

In previous test the average heat flux across the top test piece was calculated to be 142 kW/m<sup>2</sup> and 173 kW/m<sup>2</sup> across the lowest test piece. Average inner side temperature was now 410,8 °C, which is close to what it was in previous test 411,6 °C. Heat fluxes across the test pieces can now be estimated to be roughly the same as in previous test and can be used in estimating the test piece surface temperatures.

Heat transfer coefficient for 3R12 material (top test piece) at 400  $^{\circ}$ C is 22 W/m $^{\circ}$ C, 45,3 W/m $^{\circ}$ C for carbon steel at 400  $^{\circ}$ C and cladding thicknesses 1,65 mm for 3R12 material and 4,88 mm for carbon steel. Heat transfer coefficient for HR11N material (lowest test piece) 400  $^{\circ}$ C is 18,5 W/m $^{\circ}$ C and material thickness 3,64 mm.

Now the estimates of material temperatures on probe furnace side surface can be calculated by using above mentioned material properties, measured inner side temperature and estimated average heat fluxes obtained from the previous test. In figure 2 are shown the temperature distributions on upper and lower test pieces during the test.



**Figure 2.** Temperature distribution on upper and lower test piece on furnace side surfaces during the test.



Prepared by: Jussi VänskäDate:22.12.2011Subscriber:Finnish Recovery Boiler Committee

#### Summary

Test material average temperatures were estimated to be close to what they were in previous test according to probe inner side temperature measurements (410,8 °C vs. 411,6 °C). The estimate of the average temperature on the surface of the top test piece (3R12) was now 437 °C and 445 °C on the surface of the lowest test piece (HR11N). The total exposure time was 2630 hours of which the pressure stayed above 8 bar(a) 2157 hours, i.e. 82 % of the time.

The temperatures in other two test pieces were not measured, but there is no reason to believe that they would have been markedly different from those of the upper test piece.

As the estimated surface temperatures in all test pieces were reasonable close to the target value of  $440 \pm 10^{\circ}$ C for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

APPENDIX 8 VTT, Analysis of the furnace test materials presentation 12.4.2012



### FIELD TESTS OF FURNACE MATERIALS - Results from probe test No. 5

SKYREC JR 12.04.2012 Pekka Pohjanne, VTT



## **TEST MATRIX**

Test No.	Test materials	Tes	Effective temperature	
		Total	Effective <sup>A)</sup>	
1	3R12(AISI 304L), 3RE28(AISI 310S), Sanicro28, Sanicro38	1000	906 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C
2	3R12(AISI 304L), 3XRE28, HR11N, Sanicro67,	1000	744 (pressure over 8 bar)	ca. 440°C
3	3R12(AISI 304L), HR11N, Sanicro38, Super625	1000	750 (pressure over 7 bar)	ca. 430°C
4	3R12(AISI 304L), carbon steel (P265GH), Sanicro67, Super625	2700	2154 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C
5	3R12(AISI 304L), Sanicro28, HR11N, Sanicro38	2630	2157 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C

<sup>A)</sup>Used in corrosion rate calculations



#### **Temperature and circuit pressure in the test No. 5**





#### **Chemical compositions of the 3RE28 and 3XRE28**

-/vit	VTT Exp PL 1001	pert Servi , 02044 V	ces Oy TT			ANALYYSITODISTUS Optinen emissiospektrometri, Spectrolab S								N:o			
VTT EXPERT SERVICES OY	(Kemisti Puh. 020	ntie 3, 02 722 111,	150 Espo Fax 020	o) 722 7010		(si	Kanto säiset mene	kaasumene telmät T00	telmä, Lec 1-021, T00	o TC-136 1-022, T00		Sivuja	1/1				
Tilaaja:	VTT Pekka Pohjanne										Saapumispäivä: 9.11.2011						
Tilaus:	Analysointipäivä: 10.11.2011													1.2011			
Näute		Koostumus %															Anal.
Ivayte	С	Si	Mn	S	Р	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	W	V	Ti	Co			n:o.
3RE28	0,023	0,39	1,77	0,002	0,015	5 25,6	21,0	0,06	0,06	0,030	0,01	0,06	0,01	0,06			445/11
3xRE28	0,012	0,35	1,63	0,002	0,026	5 25,2	21,3	0,25	0,14	0,035	0,04	0,07	0,01	0,07			446/11
														-			
													_				
						_											
													_				
													_				-
													_				+
Finish Accreditation Service T001 (EN ISO/IEC 17025) Espoo, 18.11.2011 VTT Expert Service													1.2011 t Service:	s Oy			
Tulos pätee vain analysoiduille näytteille. Erikoistutkija Tomas Törnkvist Mittausepävarmuustaulukko toimitetaan pyydettäessä.																	



### **TEST MATERIALS**

#### Selected by SKYREC Steering committee

 Carbon steel (P265GH), 3R12 (AISI 304L), 3RE28 (AISI 310S), 3XRE28 (AISI 310/310S)), Sanicro 28, Sanicro 38 (mod. UNSN08825), Sanicro 67 (Alloy 690), HR11N and Super 625.







#### **Results – Corrosion rates**





#### **Corrosion resistance evaluation – Procedures**

# A. Wall thickness measurements before and after testing (corrosion rate)

 Thickness profiles at a function of circumference from three locations (axial direction)
→ average & maximum WT loseses

## B. Characterisation and corrosion mechanism

- SEM/EDS from metallographic cross sections after/before the profile measurements
- Few analysis also from unexposed reference samples
- Tests No.1...3 Materials tested in as received condition
- Tests No.4 and 5 The outer and inner surfaces machined and hand grinded/polished





Measurements with coordinate measurement machine

VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND





### **Probe No.5 after the test**



VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND









### **Results – 3R12 (304L)**



#### 3R12 (AISI 304L) – Examples of WT profiles





### 3R12 (AISI 304L) - Examples of WT thinning





#### 3R12 (AISI 304L) – Comparison btw. test No.4 & 5



 Probe No.4 – Effective test duration 2154 h & temperature 440°C



 Probe No.5 – Effective test duration 2157 h & temperature 440°C



3R12 - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1 - 5

### 3R12 (AISI 304L) – Average corrosion rates

Z = 25mm

Z = 32mm

700

650

600







#### 3R12 (AISI 304L) – Maximum corrosion rates

3R12 - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1 - 5





#### **Results – Sanicro 38**



#### **Sanicro 38 – Examples of WT profiles**





#### Sanicro 38 - Examples of WT thinning





#### Sanicro 38 – Average corrosion rates

Sanicro 38 - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1, 3 and 5





#### Sanicro 38 – Maximum corrosion rates

Sanicro - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1, 3 and 5





#### **Results – Sanicro 28**



#### Sanicro 28 – Examples of WT profiles





#### **Results – Sanicro 28 after the test No.5**



• Thermocouple was welded to inner surface so that thickness measurements are difficult !!!



#### Sanicro 28 – Maximum corrosion rates



Sanicro 28 - Probe test No.5

- P5 (2157h/440°C)
- Needs to be cleaned and measured again

VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND



#### **Results – HR11N**



#### **HR11N – Examples of WT profiles**







#### **Results – HR11N after the test No.5**



Deposits on the inner surface → needs additional cleaning & new measurements



#### **Results – Characterisation**


29

# First results/observations from last year Dec. 2010



# What happens?

White outer layer – Low Fe, Ni

Element	Weight %	Weight % Error
0	14.26	+/- 0.27
Na	1.24	+/- 0.11
Al	0.46	+/- 0.06
Si	1.01	+/- 0.06
S	7.16	+/- 0.26
Cl	0.47	+/- 0.07
K	1.00	+/- 0.06
Ti	0.12	+/- 0.03
Cr	29.57	+/- 0.20
Mn	0.10	+/- 0.10
Fe	7.84	+/- 0.19
Ni	35.45	+/- 0.38
Mo	1.33	+/- 0.56
Total	100.00	

## Thin white outer layer

El	ement	Weight %	Weight % Error
A	l	0.15	+/- 0.03
S	i	0.43	+/- 0.03
Τ	ï	0.21	+/- 0.03
С	r	30.66	+/- 0.14
M	In	0.20	+/- 0.09
F	'e	10.42	+/- 0.19
N	i	57.93	+/- 0.41
To	tal	100.00	

16/04/2012

30

# **Results/observations from Probe No. 4 - 3R12 (304L)**



Unexposed reference



After exposure – effective test duration 2154 h & temperature 440°C

3R12 (304L) - P4	Composition wt%					
	Cr	Ni	Мо	Fe	S	0
Base material	18,8	9,6	0,4	69,3		
Thin outer layer	25,0	3,6		32,8	10,1	24,4

16/04/2012



# 3R12 - Probe No. 5



32



# Conclusions

- Carbon steel corrodes at extremely high rate (4 mm/a) at the temperature of 440 °C.
- The 3R12 (AISI 304L) composite tube material corrodes in such high rate (average ca. 0.5-0.6 mm/a and maximum ca. 0.8 mm/a) that it can't be safely used in the lower furnace
- Sanicro 38 (mod. UNS N08825) and HR11N are ca. 3-4 times better than the 3R12 (AISI 304L). HR11N long term sample needs to be re-analysed (Probe No. 5)
- Sanicro 28? Long term sample needs to be re-analysed (Probe No. 5)



# VTT creates business from technology

APPENDIX 9 Cewic, TOC removal methods – field tests of activated carbon, UV-treatment and RO-treatment final report 28.2.2012

# AKTIIVIHIILI, UV-KÄSITTELY JA KÄÄNTEISOSMOOSI SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN ORGAANISEN AINEEN VÄHENTÄMISESSÄ - TUTKIMUSRAPORTTI



# Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	3
2. AKTIIVIHIILI	4
2.1. Koejärjestelyt	5
2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä	9
2.2.1. TOC- ja johtokykymittaukset	9
2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	15
2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen	18
2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiilistä	
2.3. Tulokset AOUACARB 608C 12X40 -hiilellä	20
2.3.1. TOC- ja johtokykymittaukset	20
2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä	
2.4.1. TOC- ja johtokykymittaukset	
2.5. Online-TOC-mittaukset	
2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi	
2.6.1. SEC-kromatografia	
2.6.2. LC-OCD-menetelmä	31
3 KÄÄNTEISOSMOOSI	42
3.2 Saatuien tariousten erittely	
3.2. Suurajon taijouston onterj	
4 OULUN SOODAKATTILAN JA LEUUPETIKATTILA K3'N VESI-HÖYRYKIERRON	
MITTAUKSET	47
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	52
5.1. Aktiivihiilikokeet	
5.1.1. Aktiivihiililaatujen vertailu TOC-poistossa	
5.1.2. Johtokykymittäykset	
5.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	54
5.1.4. Ominaispinta-alamääritykset	
5 1 5 Kokojakaumamääritykset	55
5.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3 n vesi-hövrykierron TOC- asetaatti- ja	
formiaattipitoisuudet	56
-	
6. JATKOTUTKIMUSKOHTEET	57
7. LÄHDELUETTELO	58
	-

# 1. Johdanto

Tämä tutkimus on jatkoa keväällä 2010 valmistuneelle pro gradu -työlle "Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen".<sup>1</sup> Tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja siihen kuuluvaa Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Tutkimuksen syynä on lisäveden orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteiden (hiilidioksidi ja pienen molekyylikoon orgaaniset hapot) aiheuttama korroosioriski tiettyihin soodakattilalaitoksen vesihöyrykierron osiin.

Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla aktiivihiilisuodatusta, UV-säteilyn käyttöä ja käänteisosmoosia soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Kokeet toteutettiin kesän 2010 – syksy 2011 välillä. Vuoden 2010 osalta kokeet olivat pääasiassa esikokeita ja varsinainen aktiivihiilisuodattimen pitkän aikavälin seuranta toteutettiin vuoden 2011 aikana.

Aktiivihiilisuodatuksen osalta tutkimuksen tavoite oli selvittää mahdollisuutta integroida aktiivihiilisuodatin osaksi suolanpoistolaitosta. Tutkimuksessa verrattiin kolmea eri happopestyä aktiivihiililaatua jatkuvatoimisten suodatuskokeiden avulla. Pitkän aikavälin testiin valittiin kolmesta hiilestä parhaaksi osoittautunut, tosin erot olivat hyvin pienet. Lisäksi selvitettiin muun muassa aktiivihiilisuodattimen biologisen aktiivisuuden merkitystä puhdistustulokseen, johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden muutosta aktiivihiilipatjassa ja orgaanisen aineksen kokojakauman ja koostumuksen vaihteluja aktiivihiilisuodattimessa ja aiemmin vedenpuhdistusprosessissa.

UV-säteilyn käyttö orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ilman hapetinkemikaaleja on suhteellisen tuntematon tekniikka suuren mittakaavan sovelluksissa. Tutkimuksessa selvitettiin suolanpoistolaitoksen sivuvirtaukseen kytketyn UV-laitteen vaikutusta veden TOC-pitoisuuteen, johtokykyyn ja orgaanisten yhdisteiden koko- ja rakennejakaumaan. Lisäksi tutkittiin kontaktiajan, titaanidioksidikatalyytin ja vetyperoksidin vaikutusta UV-käsittelyn tehoon.

Käänteisosmoosin osalta tutkimuksessa selvitettiin laitteistojen hankinta- ja käyttökulut pyytämällä laitetoimittajilta tarjoukset soveltuvista laitteistoista.

Tutkimusta rahoittivat Suomen Soodakattilayhdistys ry, CEWIC-projekti (*Center of expertise in the water industry cluster*), Stora Enso Oyj ja Aquator Oy. Tutkimuksen toteutti JP-analysis ja yhteistyötahoina mukana olivat Oulun yliopiston kemian laitos, Hanovia, IP-Produkter Oy, Chemviron Carbon Ltd. ja Haarla Oy.

Tutkimuksen tuloksia on esitelty Soodakattilapäivillä Tampereella 27.10.2010 ja SKYRECseminaarissa Helsingissä 20.10.2011. Lisäksi projektin aktiivihiilikokeiden tuloksista on laadittu tieteellinen julkaisu. Projektin yhteistyötahot:







# 2. Aktiivihiili

## 2.1. Koejärjestelyt aktiivihiilien vertailuissa

Projektin aikana tutkittiin kolmea erilaista aktiivihiililaatua: AQUACARB 607C 14X40, AQUACARB 608C 12X40 ja CPG-LF 12X40 (taulukko 1 ja kuvat 4 - 6). Aktiivihiilikokeet toteutettiin kuvan 1 mukaisella järjestelyllä.

AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilellä tehtiin kokeita 23.6.2010 - 3.11.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena ja sekavaihtimena käytettiin Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta (kuva 2). Kummankin suodattimen tilavuus oli 18 litraa. Sekavaihtimessa käytettiin Purolite MB-400 -sekaioninvaihtomassaa.

AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin 3.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena toimi kuvan 3 mukainen vedenjakosuuttimilla varustettu suodatin (tilavuus 34 l). Sekavaihtimena käytettiin edelleen Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta.

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin projektin lopuksi 24.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena käytettiin jälleen kuvan 3 mukaista suodatinta. Sekavaihdinta tässä koejaksossa ei käytetty.



Kuva 1. Aktiivihiilikokeissa käytetty suodattimen ja sekavaihtimen kytkentä. Kuvassa AC = aktiivihiili ja MB = sekavaihdin.

	AQUACARB 607C	AQUACARB 608C	CPG-LF 12X40
	14X40	12X40	
Valmistusmateriaali	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori	Kivihiili
Partikkelikoko	0,422 – 1,68 mm	0,422 - 1,40 mm	0,422 - 1,40 mm
Jodiluku	1100 mg/g	> 950 mg/g	> 950 mg/g
Tuhkapitoisuus	< 1 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)
Kokeessa käytetty	Mini-Cyclesorb MS20	Suodatin jakosuuttimilla	Suodatin
suodatin	(kuva 2)	(kuva 3)	jakosuuttimilla (kuva 3)

Taulukko 1. Tutkimuksessa käytettyjen aktiivihiilien teknisiä tietoja ja kokeissa käytetyt suodattimet.



Kuva 2. Vasemmalla: Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinyksikön rakenne ja veden virtaus (merkitty nuolilla).<sup>2</sup> Oikealla: Suodatin toiminnassa.



Kuva 3. Vedenjakosuuttimilla varustettu aktiivihiilisuodatin.



Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 608 12X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva GPG-LF -aktiivihiilestä.

## 2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä

#### 2.2.1. TOC- ja johtokykymittaukset

#### Mittausten toteutus

TOC-mittaukset toteutettiin pääosin keräämällä näytteet happopestyihin (1h HNO<sub>3</sub> ja huuhtelu runsaalla milli-Q-vedellä) TOC-analysaattorin näytepulloihin ja tekemällä mittaukset Oulun yliopistolla Sievers 900 Portable -TOC-analysaattorilla. Tutkimuksen loppuvaiheessa tehtiin samalla laitteella myös online-tyyppisiä mittauksia tehdasympäristössä. Online-mittausten tarkoitus oli muun muassa arvioida näytteenotosta aiheutuva kontaminaatiovaikutus, joka voi olla merkittävä mitattaessa pieniä pitoisuuksia.

Johtokykymittaukset toteutettiin online-johtokykymittareilla, joista tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään.

#### Aktiivihiilisuodattimen ja sekavaihtimen TOC-reduktiot

Aktiivihiilisuodattimen (Mini-Cyclesorb MS20) läpi ajettiin koko koejakson (30.6. – 3.11.2010) ajan täyssuolapoistettua vettä. Täyssuolapoistetun veden TOC oli mittausten perusteella keskimäärin 320 ppb ja aktiivihiilisuodatetun sekä sekaionivaihdetun veden noin 200 ppb. TOC-pitoisuudet ja -reduktio aktiivihiilisuodattimessa ovat esitettyinä kuvissa 7 ja 8. TOC-reduktioita tulee pitää luotettavampina kuin absoluuttisia TOC-lukuarvoja.



Kuva 7. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden orgaanisen hiilen pitoisuudet koejakson (30.6.- 2.11.2010) aikana. Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.



Kuva 8. Aktiivihiilisuodattimen (AC) ja sekavaihtimen (MB) TOC-reduktio sekä kokonaisreduktio (AC + MB). Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

aktiivihiilisuodattimessa Tulosten perusteella **TOC-reduktio** oli keskimäärin 37 %. Aktiivihiilisuodattimen jälkeen sijaitseva sekavaihdin vaikutti TOC-pitoisuuteen noin  $\pm 10$  %, joten sen merkitys orgaanisten yhdisteiden poistossa tässä koevaiheessa oli vähäinen tai jopa haitallinen Sekavaihtimella on kuitenkin merkitystä johtokyvyn hallinnassa (ks. (kuva 8). kpl Johtokykymittaukset, s. 12) sekä liuenneen silikaatin poistossa (ks kpl 2.7.). Kokonaisreduktio (aktiivihiilisuodatin ja sekavaihdin) on käytännössä sama kuin aktiivihiilisuodattimen TOCmittauksissa reduktio. LC-OCD-menetelmällä tehdyissä kuitenkin havaittiin ero aktiivihiilisuodattimen ja sekavaihtimen välillä DOC-pitoisuudessa (DOC = dissolved organic carbon).

Hiilipatjan vaihto uuteen vaikuttaisi aluksi hieman laskevan TOC-reduktiota tai ei vaikuta siihen lainkaan. Tämä on epätyypillistä, sillä reduktion tulisi olla uudella hiilipatjalla aluksi korkea.

Aiemmassa tutkimuksessa<sup>1</sup>, syksyllä 2009, täyssuolapoistetun veden TOC oli selkeästi alempi (ks. kuva 9). Myös aktiivihiilisuodattimella saavutettiin suurempi TOC-reduktio. Todennäköinen syy tähän on Oulujoen veden orgaanisen aineen koostumuksen vaihtelu. Jokiveden orgaaninen aines sisälsi todennäköisesti syksyllä 2009 vähemmän sähköisesti neutraaleja jakeita (polysakkaridit, proteiinit yms.), jotka eivät poistu ioninvaihdossa. Myös orgaanisen aineksen kokojakauma oli todennäköisesti toinen kuin kesällä ja syksyllä 2010. Kuvassa 9 on esitetty vertailu syksyllä 2009 ja 2010 Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelyprosessista mitattujen TOC-arvojen välillä.



Kuva 9. Stora Enson Oulun tehtaan vedenpuhdistusprosessista 2009 ja 2010 syksyllä mitattujen TOC-arvojen vertailu.

#### Johtokykymittaukset

Johtokykymittaukset otettiin käyttöön 27.7.2010. Tavoitteena oli selvittää hajoaako orgaaninen aines aktiivihiilisuodattimessa ioniseen muotoon ja irtoaako aktiivihiilipatjasta ionisia epäpuhtauksia. Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 10 (mittaustulokset on kerätty tehtaan tietojärjestelmästä vesinäytteiden keräyshetkiltä).

Johtokyky nousee selkeästi aktiivihiilisuodattimessa ja palautuu aktiivihiilisuodattimen jälkeisessä sekavaihtimessa takaisin TSP-veden tasolle. Johtokyvyn nousun syy jäi tutkimuksessa osittain epäselväksi. Mahdollisia selityksiä ovat ionisten epäpuhtauksien irtoaminen aktiivihiilipatjasta tai orgaanisen aineksen hajoaminen ioniseen muotoon. Aktiivihiilisuodatetun veden metallipitoisuuksia tarkkailtiin (taulukko 2), mutta merkittäviä muutoksia ei havaittu. Orgaaninen aines ei toisaalta hajoa aktiivihiilisuodattimessa merkittävissä määrin ioniseksi, sillä sekavaihtimen tulisi tällöin alentaa TOC:ta. Myöskään ionikromatografiamäärityksissä ei havaittu kohonneita asetaatti- tai formaattipitoisuuksia (oletetut hajoamistuotteet).



Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekavaihdetun (MB) veden johtokyvyt vesinäytteiden keräyshetkillä.

Taulukko 2. Vesianalyysitulokset aktiivihiilisuodatetusta vedestä (28.7.2010) Stora Enson Oulun laboratorion tekemänä.

Ominaisuus	Arvo
pH	5,8
Na	0,001 mg/l
Ca	0,002 mg/l
Mg	0,000 mg/l

Kuvassa 11 on esitetty TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodattimen jälkeinen johtokyky samassa kuvaajassa ja niiden välillä voidaan havaita tiettyä korrelaatiota, kuitenkaan pitkän aikavälin seurantakokeissa (ks. kpl 2.7.) ei selkeää korrelaatiota havaittu. Kuvassa 12.8.2010 näkyvä johtokykypiikki liittyy kokeiluun lisätä käytettyä aktiivihiiltä uuden hiilipatjan joukkoon biologisen toiminnan tehostamiseksi. Käytetystä hiilestä liukeni tällöin epäorgaanisia epäpuhtauksia.



Kuva 11. Aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky.

#### Uuden hiilipatjan käyttöönotto

Uusi aktiivihiilipatja otettiin kokeissa käyttöön antamalla hiilen ensin vettyä (kaasut poistuvat aktiivihiilen huokosista) vuorokauden ajan ja tämän jälkeen huuhtelemalla hiilipatjaa noin kaksi vuorokautta virtauksella 1,5 l/min.<sup>3</sup>

Kuvassa 12 on esitetty aktiivihiilisuodatatun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana. Kuvasta havaitaan, että johtokyvyn lasku tasaantuu noin kahden vuorokauden huuhtelun jälkeen, jolloin aktiivihiili on valmista käytettäväksi.



Kuva 12. Uudella aktiivihiilipatjalla (käyttöönotto 23.9.2010) suodatetun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana.

#### 2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiilisuodattimen toimintatapoja ovat mekaaninen (adsorptio) ja biologinen suodatus. Biologisessa suodatuksessa aktiivihiilen pinnalla elävät mikro-organismit käyttävät veden orgaanista ainesta ravinnokseen. Biologinen suodatus on aktiivihiilen optimaalinen toimintatapa kun tavoitteena on poistaa orgaanista ainesta. Aktiivihiilisuodattimeen muodostuvaa mikrobiologista aktiivisuutta on toisaalta pidetty myös riskinä valmistettavan veden puhtaudelle.<sup>4</sup>

Tutkimuksessa selvitettiin aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismia antamalla suodattimen ensin asettua stabiiliin tilaan ja johtamalla suodattimeen tämän jälkeen kuumaa (lähes 100 °C) lauhdetta. Lauhteen voidaan olettaa tappavan kaiken biologisen toiminnan hiilipatjasta. Kuuman lauhteen suodatuksen jälkeen suodatin siirrettiin takaisin TSP-vedelle. Kokeessa tarkkailtiin TOC-reduktiota suodattimessa sekä veden johtokyvyn muutosta (taulukko 3).

Taulukko	3.	Aktiivihiilisuodattimen	TOC-reduktio	ja	johtokyky	toimintamekanismin
selvityskok	teessa	1.				

Ominaisuus	Stabiili tila (keskiarvo)	Lauhdekokeen jälkeen
TOC-reduktio	40 %	21 %
aktiivihiilisuodattimessa		
Johtokyky	0,06 mS/m	0,03 mS/m
aktiivihiilisuodattimen jälkeen		

Kokeen tulosten perusteella kuuman lauhteen suodatus vaikuttaa TOC-reduktioon alentavasti noin 50 %. Lisäksi havaitaan selkeä korrelaatio aktiivihiilisuodattimen jälkeisessä johtokyvyssä ja TOC-reduktiossa: molemmat puolittuvat kuumien lauhteiden suodatuksen jälkeen.

Aktiivihiilisuodattimen biologista aktiivisuutta koetettiin parantaa seuraavilla tavoilla: puhdistettavan veden seisottaminen suodattimessa, suodattimen siirtäminen aiempaan vedenpuhdistusprosessin vaiheeseen ja käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon. Testatuista menetelmistä vain käytetyn hiilen sekoittaminen uuden joukkoon paransi TOCreduktiota hieman, mutta sekin vain hetkellisesti. Käytetty hiili oli peräisin Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitoksen aktiivihiilisuodatusaltaasta. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Biologisen toiminnan tehostamiskokeen tulokset. Kokeessa sekoitettiin (11.8.2010) käytettyä aktiivihiiltä uuden joukkoon.

Käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon nostaa johtokyvyn korkeaksi. Johtokyvyn nousu johtuu käytetystä hiilestä liukenevista epäpuhtauksista, joita olivat muun muassa metallikationit (taulukko 4).

Taulukko 4. Käytetyn hiilen lisäämisen jälkeen tehty metallipitoisuusanalyysi Stora Enson laboratoriossa aktiivihiilisuodatetusta vedestä.

Metallipitoisuus	13.8.2010 otettu vesinäyte
Ca	0,17
Mg	0,023
Na	0,007

#### Pesäkelukumittaukset

Pesäkeluku kuvaa veden yleistä mikrobiologista aktiivisuutta. Tässä kokeessa sen oli tarkoitus toimia indikaattorina aktiivihiilisuodattimessa tapahtuvalle biologiselle toiminnalle.

Pesäkelukumittaukset toteutettiin ostopalveluna Nab labs Oy:n Oulun laboratoriossa. Pesäkelukumittaukset suoritettiin SFS-EN ISO 6222:1999 -standardin mukaisesti. Pesäkelukumääritykset tehtiin kahdella eri inkubointiajalla ja -lämpötilalla. Näytteet kerättiin steriloituihin muovipulloihin ja toimitettiin välittömästi näytteenoton jälkeen laboratorioon analysoitavaksi. Taulukossa 5 on esitetty pesäkelukumääritysten tulokset.

Näyte	Pesäkeluku, kpl/ml (22 °C, 68 h)	Pesäkeluku, kpl/ml (36 °C, 48 h)
TSP-vesi, 2.7.2010	4	0
Aktiivihiilisuodatettu	7	3
vesi, 2.7.2010		
TSP-vesi, 11.8.2010	91	6
Aktiivihiilisuodatettu	48	31
vesi, 11.8.2010		
TSP-vesi, 21.9.2010	0	0
Aktiivihiilisuodatettu	7	12
vesi, 21.9.2010		
Sekaionivaihdettu vesi,	11	8
21.9.2010		

Taulukko 5. Pesäkelukumääritetysten tulokset.

Käytetyistä inkubointilämpötiloista ja -ajoista sopivammalta vaikuttaa 36 °C ja 48 h. Tulosten perusteella pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiilisuodattimessa vain vähän. Pesäkelukumäärä on suhteellisen pieni verrattuna esimerkiksi Oulun Veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiilisuodattimen jälkeisen veden pesäkelukumääriin (suuruusluokka kymmeniä tuhansia). Pesäkelukumääritysten perusteella biologinen aktiivisuus on vähäistä.

#### 2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

Virtaaman vaikutusta aktiivihiilisuodattimen toimintaan tutkittiin virtaaman arvoilla 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ja 5 l/min. Kokeessa havaittiin, että aktiivihiilisuodattimen tuli olla ko. virtaamalla noin vuorokausi, jotta aktiivihiilipatja ehti reagoida muutokseen (ts. jotta TOC-reduktiossa näkyi vaste). Kuvissa 14, 15 ja 16 on esitetty TOC, TOC-reduktio ja johtokyky virtaaman funktiona.



Kuva 14. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden TOC-pitoisuus veden virtaaman funktiona.



Kuva 15. TOC-reduktio aktiivihiilisuodattimessa veden virtaaman funktiona.



Kuva 16. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden johtokyky veden virtaaman funktiona.

Tuloksista voidaan havaita, että aktiivihiilisuodatin toimii tehokkaammin pienemmillä virtaaman arvoilla. Kokeen tuloksista nähdään myös johtokyvyn ja TOC-reduktion välillä korrelaatiota.

#### 2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiilistä

Aktiivihiilen (AQUACARB 607C 14X40) ominaispinta-ala määritettiin typpikaasun adsorptioon perustuvalla BET-menetelmällä. Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä hiilestä sekä kahdesta eri ajan käytössä olleessa hiilestä. Näytteet kuivattiin ennen mittausta lämpötilassa 105 °C. Mittausten tavoitteena oli selvittää aleneeko hiilen ominaispinta-ala käytössä, mikä kertoisi hiilen huokosten tukkeentumisesta ja heikentyneestä adsorptiokapasiteetista. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Näyte	Ominaispinta-ala (m²/g)
Käyttämätön aktiivihiili	Mitattu: 1074 m <sup>2</sup> /g
	Valmistajan ilmoittama: 1100 m <sup>2</sup> /g
Käytetty aktiivihiili (24.2.2010 - 28.6.2010)	$1141 \text{ m}^2/\text{g}$
Käytetty aktiivihiili (26.7.2010 - 11.8.2010)	$1032 \text{ m}^2/\text{g}$

Taulukko 6. Aktiivihiilinäytteiden ominaispinta-alamittausten tulokset.

Käytetystä ja käyttämättömästä aktiivihiilestä otettujen näytteiden välillä ei ole merkittäviä eroja ominaispinta-alassa. Toisen käytetystä aktiivihiilestä otetun näytteen ominaispinta-ala kasvaa verrattuna käyttämättömään hiileen: tämä voi johtua epähomogeenisesta rakenteesta.

# 2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä

#### 2.3.1. TOC- ja johtokykymittaukset

AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä tehty koesarja (4.11. – 18.11.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

Kuvassa 17 on esitetty saavutetut TOC-tasot ja kuvassa 18 TOC-reduktiot. Aktiivihiilen TOC-reduktio oli keskimäärin 39 %. Aktiivihiilen TOC-reduktio laskee noin kuukauden mittaisen koejakson aikana jonkin verran, mikä viittaa osittaiseen kapasiteetin ehtymiseen. Sekavaihtimen TOC-reduktio oli koejakson aluksi 10 - 20 %. Tämä oli yllättävä tulos, sillä sekavaihtimeen pääsi

koejakson alussa aktiivihiilen huuhteluvettä ja pieni määrä itse aktiivihiiltä. Sekaionivaihtimen massa vaihdettiin 25.11.2010, jolloin myös TOC-reduktio putosi. Koejakson aluksi sekavaihtimessa vaikutti todennäköisesti jokin muu puhdistusmekanismi kuin ioninvaihto.



Kuva 17. Täyssuolapoistetun veden (TSP), AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä suodatetun veden (AC) ja sekaionivaihdetun veden (MB) TOC-tasot.



Kuva 18. AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilen (AC), sekavaihtimen (MB) ja kokonais-TOCreduktio (AC + MB).



Kuva 19. Johtokyky AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihiilisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihiilisuodatettu vesi, MB = sekaionivaihdettu vesi).

Kuvassa 19 on esitetty noin kaksi vuorokautta TSP-vedellä huuhdellun aktiivihiilen johtokyky koejakson aikana. Johtokyvyssä havaitaan aluksi kasvu tasolle 0,08 mS/m, josta johtokyky alkaa laskea. Tämäntyyppinen trendi esiintyi aina huuhdellussa aktiivihiilessä: kasvu tietylle tasolle ja hidas laskeminen. Syy johtokyvyn havaittuun käyttäytymiseen jäi tutkimuksessa tuntemattomaksi.

# 2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä

## 2.4.1. TOC- ja johtokykymittaukset

CPG-LF 12X40 -aktiivihiilellä tehty koesarja (24.11. - 10.12.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

Kuvassa 20 ovat esitettynä täyssuolapoistetun veden ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiilellä suodatetun veden TOC-tasot. Kuvassa 21 on esitetty aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktio.



Kuva 20. Täyssuolapoistetun (TSP) ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiilellä suodatetun veden TOC.



Kuva 21. Aktiivihiilisuodatetun veden TOC-reduktio.

Projektin loppumisen vuoksi näytteitä ehdittiin CPG-LF-aktiivihiilellä tehdyn kokeen aikana kerätä vain kaksi. Aktiivihiilen TOC-reduktio oli kahden näytteen perusteella keskimäärin 41 % eli noin samaa tasoa kuin muillakin tutkituilla aktiivihiilillä suodatusjakson alussa.

Kuvassa 22 on esitetty täyssuolapoistetun veden ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky. Johtokyvyssä havaitaan sama trendi kuin AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilelläkin (kuva 27), mutta koejakson lyhyestä kestosta johtuen johtokyky ei ole ehtinyt vielä saavuttaa maksimiarvoa, josta se alkaa laskea.



Kuva 22. Johtokyky CPG-LF 12X40 -aktiivihiilellä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihiilisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihiilisuodatettu vesi).

#### 2.5. Online-TOC-mittaukset

Online-TOC-mittaukset tehtiin 8.12.2010. Mittaukset toteutettiin mittaamalla online-tyyppisesti puolen tunnin ajan seuraavia näytekohtia tässä järjestyksessä: koe-MB-vaihtimen jälkeen, CPG-LF 12X40 -aktiivihiilen jälkeen, AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilen jälkeen, molemmat aktiivihiilet peräkkäin, TSP-vesi (yhdistelmä neljältä suolanpoistosarjalta) ja 4. suolanpoistosarjan

TSP-vesi. Ennen mittauksia laitetta huuhdeltiin milli-Q-vedellä noin puoli tuntia (milli-Q-veden TOC oli 130 ppb). Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 7.

Näyte	TOC (ppb)
TSP-vesi (yhdistelmä ioninvaihtosarjoilta)	290 ppb
TSP-vesi (4. ioninvaihtosarja)	150 ppb
AC (CPG-LF 12X40)	160 ppb
AC (AQUACARB 608C 12X40)	180 ppb
AC (CPG-LF 12X40) + AC (AQUACARB	150 ppb
608C 12X40)	
koe-MB	170 ppb

Taulukko 7. Online-TOC-mittausten tulokset.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että taulukon 7 mukaiset tulokset ovat samaa suuruusluokkaa kuin offline-mittausten tulokset (esim. kuva 7). Taulukossa 7 on kuitenkin yksi poikkeava mittaustulos: TSP-vesi 4. ioninvaihtosarjalta. Sen TOC-pitoisuus on ollut offline-mittauksissa noin 300 ppb ja online-mittauksessa vastaava lukema oli 150 ppb. Saksassa tehtyjen analyysien perusteella (ks. kpl 2.6.2.) TSP-veden todellinen TOC-pitoisuus on todella noin 150 ppb. Toinen huomio liittyy milli-Q-veden ja muiden esimerkiksi aktiivihiilisuodatettujen vesinäytteiden väliseen hyvin pieneen eroon TOC-lukemassa. Milli-Q-vesi on ultrapuhdasta laboratoriovettä, jonka TOC-pitoisuus tulisi olla hyvin pieni.

## 2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi

#### 2.6.1. SEC-kromatografia

Stora Enson Oulun tehtaiden vesilaitokselta ja suolanpoistolaitokselta 11.8.2010 kerättyjen vesinäytteiden molekyylikokojakaumat määritettiin SEC-kromatografisella (*size exclusion chromatography*) menetelmällä. SEC-kromatografiassa kolonni erottelee erikokoiset yhdisteet siten, että suurten molekyylien retentioaika on pieni ja pienten molekyylien vastaavasti suuri. Seuraavissa kuvissa (23 - 30) on esitetty vesinäytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 23. Raakaveden (musta) ja koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen jälkeen (violetti) otetun näytteen molekyylikokojakaumat.



Kuva 24. Koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen (musta) ja hiekkasuodatuksen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylikokojakaumat.



Kuva 25. Hiekkasuodatuksen (musta) ja kationinvaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylikokojakaumat.



Kuva 26. Kationinvaihtimen (musta) ja anionivaihtimien (violetti) (kolme kertaa suurempi injektio analysoinnissa) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 27. Anionivaihtimien (musta) ja sekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 28. Sekavaihtimen (musta) ja CPG-LF 12X40 –aktiivihiilen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 29. Sekavaihtimen (musta) ja AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiilen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 30. AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilen (musta) ja koesekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.

Kuvasta 23 havaitaan, että vesilaitoksen koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheet pilkkovat orgaanista ainesta pienemmiksi molekyyleiksi. Tämä ei ole todennäköisesti orgaanisten yhdisteiden poiston kannalta optimaalista, mutta asian varmistamiseksi tulisi tehdä lisätutkimuksia. Hiekkasuodatusvaihe (kuva 24) ei vaikuta merkittävästi molekyylikokojakaumiin. Suolanpoiston ensimmäinen vaihe (kuva 25), kationinvaihdin, ei kykene poistamaan liuenneita orgaanisia
yhdisteitä. Anionivaihtimen jälkeen otetuista näytteistä on jouduttu tekemään kolmen kertaiset injektiot, koska liuenneiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat niin pienet. Kuvasta 26 on nähtävissä, että anionivaihdin poistaa suurimman pääfraktion. Sekavaihdin (kuva 27) kykenee poistamaan pienen osan anionivaihtimien läpi menneestä orgaanisesta jakeesta. Kuvasta 28 havaitaan, että CPG-LF 12X40 -aktiivihiili poistaa vain pienen osan jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kookospohjainen AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiili (kuva 29) kykenee poistamaan lähes puolet jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kuvasta 30 nähdään, että koesekavaihdin mahdollisesti aiheuttaa näytteeseen epäpuhtautta tai kyseessä voi olla näytteenotosta johtuva mittausvirhe.

#### 2.6.2. LC-OCD-menetelmä

Vesinäytteiden sisältämät orgaaniset jakeet karakterisoitiin LC-OCD-tekniikalla (tai tarkemmin SEC-OCD-UVD-OND-tekniikalla, *size exclusion chromatography – organic carbon detection – UV detection – organic nitrogen detection*). Menetelmä perustuu SEC-kromatografiaan, jossa detektoidaan orgaanista hiiltä, UV-absorbanssia ja orgaanista typpeä. Tekniikan avulla orgaaninen aines voidaan jakaa kuuteen jakeeseen, joista saadaan myös ko. jakeen pitoisuus. Analyysit teetettiin tilauspalveluna saksalaisessa DOC-Labor Dr. Huber -laboratoriossa.<sup>5</sup>

Vesinäytteitä kerättiin Stora Enson Oulun vesilaitokselta (9.12.2010 ja 22.9.2011) ja UPM-Kymmenen Pietarsaaren vesilaitokselta (10.12.2010). Oulun näytteet olivat raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu ja sekaionivaihdettu vesi. Pietarsaaren näytteet olivat raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu vesi ja käänteisosmoosilla käsitelty vesi. Pietarsaareen vietiin Oulusta 10.12.2010 Minicyclesorb MS20 -suodatin täytettynä AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä. Suodatin vietiin käyttökunnossa Pietarsaareen ja se ehti olla toiminnassa noin kaksi tuntia. Käänteisosmoosinäyte otettiin Ahlholmens Kraft -voimalaitoksen suolanpoistolaitokselta, jossa tulevana vetenä on UPM:n vesilaitoksen kemiallisesti puhdistettu vesi.

#### Oulun näytteet talvella 2010

Taulukossa 8a on esitetty Oulun vesinäytteiden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä. Kuvassa 31a on esitetty vesinäytteiden koostumus kaaviona. Alkuperäinen analyysiraportti on esitetty liitteellä 7.

Näyte	DOC	Hydrofobinen	Hydrofiiliset jakeet (ppb)						
	(ppb)	jae (ppb)							
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet	MM	MM		
					(building blocks)	neutraalit	hapot		
Raakavesi	8410	0 %	2 %	70 %	15 %	14 %	0 %		
Kem. puhd.	2646	3,8 %	3 %	32 %	38 %	23 %	0 %		
TSP-vesi	145	0 %	14 %	0 %	14 %	70 %	2 %		
Aktiivihiilis.	109	0 %	22 %	0 %	14 %	65 %	0 %		
koe-MB	86	0 %	26 %	0 %	14 %	59 %	1 %		

Taulukko 8a. Oulun vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset talvella 2010 (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

Raakaveden DOC on samaa suuruusluokkaa kuin syksyn aikana mitatuissa näytteissä. Humusaineiden osuus on noin 2/3. Kemialliselta rakenteeltaan sähköisesti neutraalit jakeet muodostavat noin 1/6 orgaanisesta hiilestä.

Kemiallinen vedenpuhdistus (koagulaatio polyalumiinikloridilla ja natriumaluminaatilla pH:ssa noin 6, flotaatio ja hiekkasuodatus) poistavat noin 69 % liuenneesta orgaanisesta hiilestä. Neutraalien jakeiden osuus kemiallisesti puhdistetussa vedessä on jo noin neljännes. DOC-Laborin analyysiraportissa todetaan kemiallisen vedenpuhdistuksen tuloksen olevan "niin hyvä, ettei sitä voi parantaa".

Täyssuolapoistetusta vedestä humusaineet ovat hävinneet täysin. Biopolymeereistä poistuu myös merkittävä osa. mikä saattaa aiheuttaa pitkällä välillä likaantumisongelmia välttämättä ioninvaihtohartseihin. Regenerointi ei kaikkia biopolymeerejä. poista Täyssuolapoistetun veden DOC on 145 ppb eli noin kaksinkertainen verrattuna Oulun yliopiston TOC-analysaattorilla saatuihin tuloksiin.

Aktiivihiilisuodatetun veden DOC on 109 ppb. Reduktio aktiivihiilisuodattimessa on 25 % (ko.aktiivihiilipatja, AQUACARB 608C 14X40, ollut käytössä noin kaksi kuukautta). Vaikka absoluuttisissa TOC-lukuarvoissa (tai DOC-) on virhettä Oulun yliopistolla tehtyihin mittauksiin nähden, reduktio vaikuttaa olevan samaa suuruusluokkaa. Aktiivihiilisuodatin poistaa vedestä ioninvaihdon aikana ilmestyneen hydrofobisen jakeen ja osan neutraalista jakeesta. Analyysiraportissa todetaan, että aktiivihiilisuodatin ei voi toimia biosuodattimena, koska vedessä ei ole tarpeeksi ravinteita.

Sekavaihdin poistaa kaikkia jäljelle jääneitä jakeita hieman. Sekavaihtimen jälkeen veden DOC on 86 ppb eli hyvälaatuista lisävettä. Orgaanisen hiilen reduktio TSP-veteen nähden on 41 %.



Kuva 31a. Stora Enson Oulun vesilaitokselta kerättyjen näytteiden LC-OCD-analyysitulokset piirakkakaaviona. Kaavioissa esitetyt numerot ovat ko. jakeen pitoisuus (ppb).

#### Oulun näytteet syksyllä 2011

NT ----

Taulukossa 8b on esitetty Oulun vesinäytteiden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä.

Taulukko	8b.	Oulun	vesinäytteiden	LC-OCD-analyysie	n tulokset	syksyllä	2011	(MM	=	matala
moolimas	sa, T	SP = tä	yssuolapoistetti	u, RO = käänteisosm	oosi).					

Inayte	(ppb)	jae	nyuronmset jakeet						
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet	MM	MM		
					(building blocks)	neutraalit	hapot		
Raakavesi	7832	8,1 %	2 %	60,7 %	16,2 %	12,5 %	0,5 %		
Kem. puhd.	3136	17,2 %	1,8 %	25,6 %	33,1 %	22,3 %	0 %		
TSP-vesi	155	18,9 %	14,5 %	0 %	17,1 %	46,6 %	3 %		
Aktiivihiilis.	62	2,6 %	29,5 %	0 %	13,9 %	49,1 %	4,8 %		
koe-MB	125	0 %	25,4 %	0 %	24,1 %	39,2 %	11 %		
Aktiivihiilis.	37	0 %	36,3 %	0 %	13,4 %	44,9 %	5,5 %		

Kemiallinen vedenkäsittely ja suolanpoisto toimivat samoin kuin talvella 2010 (ks. ed. kpl). Mielenkiintoista verrattuna taulukkoon 8 on, että aktiivihiilisuodattimen TOC-poistoteho on noin 10 kuukauden käyttöjakson aikana parantunut jonkin verran. Tuloksista havaitaan myös, että koe-MB-suodatin on alkanut nostaa TOC-tasoa, mikä johtuu todennäköisesti ioninvaihtohartsin kapasiteetin täyttymisestä. MB-suodatinta seuraava aktiivihiilisuodatin alentaa veden TOC-tasoa edelleen ja saavutettava DOC on käänteisosmoosilaitteistolla tuotettavan veden tasoista (vrt. taulukko 9).

Kuvassa 31b on esitetty täyssuolapoistetun veden, ensimmäisen aktiivihiilisuodattimen, MBvaihtimen ja toisen aktiivihiilisuodattimen jälkeisten vesinäytteiden orgaanisen aineen koostumus.



Kuva 31b. Täyssuolapoistetun (demineralized water), 1. Aktiivihiilisuodattimen (AC1), MBvaihtimen (MB) ja toisen aktiivihiilisuodattimen (AC2) jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumukset (yksikkö ppb).

#### Pietarsaaren näytteet

Taulukossa 9 on esitetty Pietarsaaren näytteiden DOC sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä. Kuvassa 32 on esitetty vesinäytteiden koostumus kaaviona. Alkuperäinen analyysiraportti on esitetty liitteellä 8. Liitteellä 6 on esitetty Pietarsaaren UPM:n tehtaan vedenkäsittelyn kuvaus.

Taulukko 9. Pietarsaaren vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

Näyte	DOC	Hydrofobinen	Hydrofiiliset jakeet (ppb)						
	(ppb)	jae (ppb)							
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet	MM	MM		
					(building blocks)	neutraalit	hapot		
Raakavesi	16324	0 %	3 %	62 %	18 %	17 %	1 %		
Kem. puhd.	5870	1 %	3 %	34 %	37 %	23 %	3 %		
TSP-vesi	455	13 %	30 %	0 %	19 %	38 %	0 %		
Aktiivihiilis.									
RO	42	0 %	6 %	0 %	5 %	81 %	6 %		

Analyysituloksista havaitaan, että raakaveden liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus on korkea. Pitoisuus on samaa suuruusluokkaa kuin Oulujoen vedessä pahimmillaan. Raakavedessä suurin osa orgaanisesta hiilestä on humusaineita. Sähköisesti neutraalien tai matalan varaustiheyden jakeiden osuus on noin neljännes DOC:sta.

Kemiallinen vedenpuhdistus (saostus rauta(III)sulfaatilla ja natriumaluminaatilla, flokkaus ja flotaatio) poistaa humusjakeesta noin 80 %. Kemiallisen vedenpuhdistuksen aikana veteen ilmestyy osuus hydrofobista orgaanista ainesta.

Täyssuolapoistettu (kolme humussuodinta, kationinvaihdin, anioninvaihdin ja sekavaihdin) vesi sisältää huomattavan paljon liuennutta orgaanista hiiltä: 455 ppb. Orgaaninen hiili on pääosin biopolymeereja ja matalan moolimassan neutraaleja yhdisteitä, jotka eivät poistu ioninvaihdossa. Biopolymeerit voivat aiheuttaa pitkällä aikavälillä tukkeutumisongelmia käänteisosmoosilaitteen kalvoilla.

Käänteisosmoosikäsitelty vesi on orgaanisen aineen osalta hyvälaatuista: DOC-pitoisuus on 42 ppb. Suurin osa jäljelle jääneestä hiilestä on pienen molekyylimassan neutraalia jaetta.



Kuva 31. UPM:n Pietarsaaren vesilaitokselta kerättyjen näytteiden LC-OCD-analyysitulokset piirakkakaaviona. Kaavioissa esitetyt numerot ovat ko. jakeen pitoisuus (ppb).

# 2.7. Aktiivihiilisuodattimen pitkän aikavälin toiminta tutkituissa olosuhteissa

Joulukuusta 2010 alkaen aktiivihiilisuodattimien toimintaa seurattiin kerran kuussa tehdyillä TOCmittauksilla. Tällöin suodattimien kytkentä oli seuraava:



Kuvassa 32 on esitetty TOC-mittausten tulokset aikavälillä 21.12.2010 – 12.10.2011. TOC-reduktio suodattimessa vaihteli välillä 40 - 60 %. Noin 10 kuukautta kestäneen koejakson aikana aktiivihiilisuodattimen TOC-poistoteho ei kuitenkaan muuttunut selkeästi kumpaankaan suuntaan. LC-OCD-tulosten perusteella kuitenkin DOC-poistoteho parantui hieman 10 kk koejakson aikana.

Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 33. Kuvasta nähdään kuinka johtokyky nousee ensimmäisessä aktiivihiilisuodattimessa, laskee sekavaihtimessa ja nousee jälleen toisessa aktiivihiilisuodattimessa. MB-suodattimen rooli on tärkeä johtokyvyn laskemisessa lähelle teoreettista minimiä 0,005 ms/m.



Kuva 32. Pitkän aikavälin aktiivihiilisuodatinkokeiden TOC-mittausten tulokset. Kuvassa demineralized water = täyssuolapoistettuvesi, AC1 = ensimmäinen aktiivihiilisuodatin, MB = koesekavaihdin, AC2 = toinen aktiivihiilisuodatin.



Kuva 33. Johtokykymittausten tulokset aktiivihiilisuodattimen pitkän aikavälin seurantakokeen aikana. Kuvassa AC1 = ensimmäinen aktiivihiilisuodatin, MB = koesekavaihdin, AC2 = toinen aktiivihiilisuodatin.

## 2.8. Tehdasmittakaava aktiivihiilikoe

Tehdasmittakaavan aktiivihiilikoe toteutettiin Stora Enson Oulun tehtaan suolanpoistolaitoksella 23.3.2011 - 6.7.2011. Kokeessa suodatinsäiliönä käytettiin tyhjennettyä anioninvaihdinta (tilavuus noin 5 m<sup>3</sup>), joka täytettiin AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiilellä. Suodattimeen johdettiin

täyssuolapoistettua vettä noin 8 l/s virtaamalla. Virtaamassa oli jonkin verran vaihtelua aktiivihiilisuodattimen pohjan vedenjakosuuttimien osittaisen tukkeutumisen vuoksi. Aktiivihiilisuodattimen jälkeen vesi johdettiin täyden mittakaavan MB-vaihtimeen. Vedestä mitattiin johtokykyä ja silikaattipitoisuutta online-tyyppisesti. TOC-mittaukset toteutettiin näytteenoton ja off-line-mittausten avulla.

TOC-mittausten tulokset koejaksolla ovat kuvassa 34. TOC-reduktio täyden tehdasmittakaavan aktiivihiilisuodattimessa oli noin samaa tasoa kuin pilot-suodattimissakin. Kolmen kuukauden testijaksolle ei havaittu selkeitä muutoksia poistotehossa.

Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 35. Johtokyky korreloi jälleen tietyllä tasolla TOC-reduktion kanssa. Johtokyky tasaantuu aktiivihiilisuodatinta seuraavassa sekavaihtimessa. Johtokykymittaukset eivät ole yhtä tarkkoja kuin pilot-kokeissa (anturista johtuen), joten lukemat eivät ole suoraan vertailukelpoisia.

Silikaattimittausten tulokset on esitetty kuvassa 36. Silikaattia irtosi melko suuria määriä aluksi noin 200 mg/l. Silikaatin taso vakiintui noin kahden viikon kuluessa tasolle 20 mg/l. Sekavaihdin poistaa irronneen silikaatin (silikaattitaso MB-vaihtimen jälkeen on noin 0,002 – 0,002 mg/l). Aktiivihiilisuodatinta seuraava sekavaihdin on tässä suhteessa erittäin merkittävässä roolissa, sillä silikaatti aiheuttaa hyvin vaikeasti puhdistettavia saostumia vesi-höyry-kiertoon.



Kuva 34. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikokeen tulokset. Kuvassa demineralized water = täyssuolapoistettu vesi, AC = aktiivihiili.



Kuva 35. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikokeiden johtokykymittausten tulokset.



Kuva 36. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikokeiden silikaattimittausten tulokset (aktiivihiilisuodattimen jälkeinen vesi).

# 3. Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosilaitteiden osalta tutkimus rajoittui tarjousten pyytämiseen laitetoimittajilta ja niiden arviointiin. Tarjouspyyntöjä lähetettiin neljälle Suomessa toimivalle käänteisosmoosilaitteiden toimittajalle. Seuraavassa kappaleessa on esitetty lyhyesti muutamia laitetoimittajien kanssa käydyissä keskusteluissa esille tulleita asioita ja saatujen tarjousten pääkohdat. Täydelliset tarjoukset ovat liitteellä 5.

## 3.2. Saatujen tarjousten erittely

Käänteisosmoosilaitteita käytetään Suomessa useilla höyrykattilalaitoksilla lisäveden puhdistamiseen (esimerkiksi Pietarsaaressa toimiva Alholmens Kraft Oy). Käänteisosmoosin käyttö soodakattilan lisävedenkäsittelyssä on kuitenkin haasteellista suuren veden tarpeen vuoksi (lisäveden tarve noin 50 - 70 kg/s). Saaduissa tarjouksissa laitteisto koostuu useista rinnakkaisista yksiköistä, jolloin tuotettavan veden määrä saadaan suuremmaksi. Laitteiden toimittajat arvioivat laitteistolla päästävän noin 85 % TOC-reduktioon, saavutettavan TOC-tason ollessa noin 30 - 50 ppb. Arvio käänteisosmoosilaitteella tuotettavan veden hinnasta on alle 0,1 €/m<sup>3</sup>. Tähän vaikuttaa veden suolapitoisuus: jos käänteisosmoosilaitteella puhdistetaan täyssuolapoistettua vettä, tarvittava osmoottinen paine käänteisosmoosilaitteella on pieni. Veden lämpötilalla on myös vaikutusta puhdistuksen kustannuksiin: lämpimämmän veden alempi viskositeetti alentaa kustannuksia. Veden optimilämpötila olisi noin 25 - 40 °C.

Tarjoukset käänteisosmoosilaitteista pyydettiin neljältä laitteiden toimittajalta: HyXo, Separtec, Prominent ja Aquaflow. Tarjoukset saatiin HyXo:lta, Separtecilta ja Aquaflowlta (Prominentilla ei ollut sopivaa laitetta). Tarjousten pääsisältö on esitetty seuraavassa lyhyesti (taulukko 10). Tarjoukset täydellisinä ja laitetoimittajien yhteystiedot ovat raportin lopusta löytyvillä liitteillä.

Toimittaja	Hinta (0 % Alv)	Veden tuotto
НуХо Оу	205 000 €	120 m <sup>3</sup> /h (33 kg/s)
Separtec Oy	396 400 €	180 m <sup>3</sup> /h (50 kg/s)
Aquflow ltd	848 000 €	190 m <sup>3</sup> /h (53 kg/s)

Taulukko 10. Tarjottujen käänteisosmoosilaitteiden hinnat ja veden tuotot.

HyXo Oy:n tarjoama käänteisosmoosilaite sisältää esisuodattimen (2 kpl 1 μm patruunasuodatin), paineenkorotuspumpun, kalvot (72 kpl), instrumentoinnin (mm. virtaus- ja johtokykymittarit) ja paineputket. Tarjoukseen eivät sisälly laitteiston asennus, taajuusmuuttajat, automaatio ja sähköistys. Käänteisosmoosilaitteen saanto on noin 90 % ja tuotto 33 kg/s.

Separtec Oy:n tarjoama laitteisto koostuu esisuodattimesta (5  $\mu$ m pussisuodatin), kiertopumpusta, kalvoista (50 kpl, polyamidi), kalvojen pesuyksiköstä (CIP), ohjauspaneelista ja tarvittavista putkistoista instrumentteineen ja venttiileineen. Tarjouksessa mainittua korkeapaineista syöttöpumppua ei tarvita. Laitteen saanto on 75 % ja veden tuotto on 50 kg/s.

Aquaflow:n käänteisosmoositarjous sisältää itse laitteiston lisäksi laitteiden toimituksen, prosessisuunnittelun, asennuksen, käyttökoulutuksen, käyttöönoton, laitoksen rakennustehtävätiedot, prosessiautomaation tehtäväkuvauksen ja kenttäinstrumentoinnin. Tarjoukseen eivät sisälly rakennesuunnittelu (paitsi rakennustehtäväsuunnittelu), teräsrakenteet ja hoitotasot ja sähköistys (MCC:ltä kenttäkoteloille ja pumpuille). Käänteisosmoosilaitteen esisuodatin on 1 µm pussisuodatin. Käänteisosmoosilaitteen saanto on 90 % ja tuotto max. 53 kg/s.

# 4. UV-valon käyttö

UV-valolla suoritetut kokeet tehtiin yhteistyössä Hanovian ja IP-Produkter Oy:n kanssa. Kokeiden ensimmäinen osa suoritettiin 28.3. - 1.4.2011 ja toinen osa 20.9. – 22.9.2011. Kokeissa käytetty laitteisto on esitetty ao. kuvassa. Laitteistossa olevat lamput olivat keskipaine-UV-lamppuja, joiden tuottamassa aallonpituusjakaumassa 185 nm kohdalla on voimakas piikki, mutta lamput tuottavat myös 254 nm UV-valoa vähäisemmässä määrin.



Kuva 37. UV-kokeissa käytetty pilot-laitteisto.

## 4.1. Kokeiden ensimmäinen osa

## 4.1.1. Kontaktiajan ja virtaaman vaikutus

Yhden UV-kammion ollessa käytössä 6 m<sup>3</sup>/h virtaamalla TOC-reduktio oli 20 % (0,099 log). TOCpitoisuudet olivat tällöin seuraavat: tuleva vesi (täyssuolapoistettu) 274 ppb, UV-kammion jälkeen 261 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 218 ppb. Kun virtaamaa kasvatettiin arvoon 9 m<sup>3</sup>/h, TOCreduktio oli 14 %, TOC-pitoisuudet olivat tällöin: tuleva 259 ppb, UV-kammion jälkeen 259 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 222 ppb. Kun kaikki neljä kammiota otettiin käyttöön ja virtaama oli 6 m<sup>3</sup>/h, TOC-reduktio oli 38 %, TOC-pitoisuuksien ollessa: tuleva 306 ppb, UV-kammion jälkeen 298 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 191 ppb. Kun virtaamaa säädettiin neljän kammion ollessa käytössä välillä 1 - 6 m<sup>3</sup>/h, TOC-reduktion muutos oli vain 4 %, mikä viittaa siihen, että ko. järjestelyn maksimi TOC-reduktio saavutettiin. Johtokyvyssä huomattiin kasvua UV-kammiossa, mikä viittaa siihen, että UV-käsittely pilkkoi orgaanista ainesta ioniseen muotoon, jonka sekavaihdin poisti.

#### 4.2. Kokeiden toinen osa

Kokeiden toinen aloitettiin mittaamalla UV-laitteistolle tulevan veden TOC-pitoisuutta onlinetyyppisesti. Pitoisuuden todettiin olevan 220 ppb. Seuraavaksi todettiin yhden kammion UVlampun vaikutus TOC-pitoisuuteen: TOC aleni vain noin 5 ppb ja vastaavasti epäorgaanisen hiilen pitoisuus kasvoi 5 ppb.

#### 4.2.1. Lampun tyypin ja aallonpituusjakauman vaikutus

Lampun tyypin ja aallonpituusjakauman vaikutus tutkittiin vaihtamalla keskipaine-UV-lamppu matalapaine-UV-lampuksi. Matalapaine-UV-lampun tuottama aallonpituusjakauma on kapea ja keskittynyt 185 nm alueelle. Matalapaine-UV-lampun virrankulutus on noin 1000-kertaa pienempi kuin keskipainelampun.

Lampun vaihtaminen ei vaikuttanut yhtään tai vaikutti hieman negatiivisesti TOC-reduktioon. Seuraavissa kokeissa siirryttiin käyttämään jälleen keskipaine-UV-lamppua.

### 4.2.2. TiO<sub>2</sub>-katalyytin vaikutus

Seuraavassa koevaiheessa tutkittiin verkkomaiselle tukiaineelle sidotun titaanidioksidi  $(TiO_2)$  – katalyytin (ks. kuva 38) vaikutusta TOC-reduktioon. TiO<sub>2</sub>-katalyytin käyttö on melko tunnettua mm. itsepuhdistuvien lasipintojen, ns. AOP-prosessien (AOP = *advanced oxidation process*) ja ilmanpuhdistussovellusten yhteydessä. Titaanidioksidin toimintamekanismi on tehostaa hydroksyyliradikaalien muodostumista vesimolekyyleistä UV-valon kanssa.

Kokeessa havaittiin, että titaanidioksidikatalyytti ei tehostanut TOC-reduktiota lainkaan. Käytetty verkko oli kaupallinen tuote ja tarkoitettu ilmanpuhdistussovelluksiin, mikä saattoi vaikuttaa heikkoon puhdistustulokseen.

Verkkomaista titaanidioksidikatalyyttiä kokeiltiin erilaisissa asennoissa (verkko virtauksen suuntaisesti rullalla ja verkko 90 ° kulmassa virtaukseen nähden). Eri orientaatioilla ei ollut vaikutusta puhdistustulokseen.



Kuva 38. Kokeissa käytetty titaanidioksidi verkkomaisella tukiaineella.

# 4.2.3. Hapettimen (vetyperoksidin) vaikutus

UV-reaktoriin kokeiltiin annostella 35 % vetyperoksidia (tuotenimi PACS35) pitoisuuksina 3 – 50 ppm  $H_2O_2$ :ta. Vetyperoksidin annostus toteutettiin nostamalla kemikaalisäiliön noin 40 m korkeuteen ja hyödyntämällä muodostuvaa hydrostaattista painetta. Annostus säädettiin halutuksi rotametrin avulla. Ks. ao. kuvat.



Kuva 39. Vasemmalla: kokeissa käytetyn vetyperoksidin kemikaalisäiliö. Oikealla: annostelun säädössä käytetty rotametri.

Vetyperoksidin annostus nosti TOC-pitoisuutta lineaarisesti, mikä johtui käytetystä annosteluputkesta: putkesti irtosi väkevän hapetinkemikaalin vaikutuksesta lisä-, pehmitin- yms. aineita. Näiltä osin kokeet epäonnistuivat. Muovin lisäaineet ovat havaittavissa LC-OCD-kromatogrammissa (kuva 40).



Kuva 40. LC-OCD-kromatogrammi UV-laitteen jälkeen otetusta vesinäytteestä, jossa vetyperoksidiannostus ollut käytössä. Kuvaan on ympyröity tunnistamattomat piikit, jotka ovat todennäköisesti muovin lisäaineita.

## 4.3. UV-laitteen vaikutus orgaanisten yhdisteiden koostumukseen

Kuvassa 41 on esitetty LC-OCD-menetelmällä saadut orgaanisten yhdisteiden koostumukset TSPvedestä, UV-käsitellystä vedestä ja UV-laitetta seuranneella MB-suodattimella käsitellystä vedestä.



Kuva 41. Orgaanisen aineksen koostumus TSP-vedessä (demineralized water), UV-käsitellyssä vedessä ja UV-MB-käsitellyssä vedessä. Lukuarvot ovat ppb DOC (*dissolved organic carbon*).

Kuten kuvasta 41 havaitaan, UV-valon pääasiallinen vaikutus kohdistuu matalan moolimassa neutraaleihin fraktioihin (LMW neutrals) ja biopolymeereihin (biopolymers). UV-valo vaikuttaisi pilkkovan orgaanista ainesta matalan moolimassa hapoiksi (LMW acids) ja hajoamistuotteiksi (building blocks). Edelleen havaitaan noin 30 % alenema DOC-pitoisuudessa. TOC-pitoisuudessa ei kuitenkaan havaittu näin suurta alenemaa.

# 5. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron mittaukset

Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta kerättiin näytteitä TOC- ja ionikromatografiamäärityksiä varten. Tavoitteena oli selvittää vesi-höyrykierron eri näytteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia ja selvittää asetaatti- ja formiaattipitoisuudet. Taulukossa 9 on esitetty TOC- ja ionikromatografiamittausten tulokset 23.9.2010 klo 11.00 otetuille näytteille. Taulukossa 10 on esitetty 15.10.2010 klo 10.30 otettujen näytteiden tulokset. Kuvassa 42 on esitetty 23.9. ja 15.10. otettujen näytteiden TOC-pitoisuudet diagrammimuodossa.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	436	-	-	-
SK kattilavesi	905	150	-	18
SK	260	< 10	< 10	< 10
korkeapainehöyry				
K3	229	< 10	-	-
korkeapainehöyry				
Lauhde ennen	212	-	-	-
precoat-suodinta				

Taulukko 11. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (23.9.2010 klo 11.00) analyysitulokset.

Taulukko 12. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (15.10.2010 klo 10.30) analyysitulokset.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	298	-	-	-
SK kattilavesi	676	157	-	55
SK	208	-	-	-
korkeapainehöyry				
K3	185	-	-	-
korkeapainehöyry				
Lauhde ennen	195	-	-	-
precoat-suodinta				



Kuva 42. TOC-mittausten tulokset Oulun Stora Enson soodakattilan ja K3-leijupetikattilan vesihöyrykierrosta.

# 6. Johtopäätökset

## 6.1. Aktiivihiilikokeet

Aktiivihiilikokeissa tärkein mittausparametri oli orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC). TOC:ta mitattiin offline- ja online-tyyppisesti sekä Saksassa tehtyjen LC-OCD-analyysien yhteydessä. Vaikuttaa siltä, että Oulun yliopiston laitteella saatavat absoluuttiset TOC-lukemat pienille pitoisuuksille sisältävät virhettä noin 50 - 150 ppb. TOC-reduktiot kuitenkin vaikuttavat luotettavilta (virhe supistuu suhteita laskettaessa pois).

#### 6.1.1. Aktiivihiililaatujen vertailu TOC-poistossa

Aktiivihiililaatuja vertailtiin jatkuvatoimisilla suodatuskokeilla. Tavoitteena oli selvittää mikä kolmesta aktiivihiililaadusta poistaa orgaanisia yhdisteitä tehokkaimmin. Aktiivihiiliä testattiin erilaisilla suodattimilla (kuvat 2 ja 3), mikä vaikeuttaa suoraa tulosten vertailua. Kokeet tehtiin myös eri aikoina, joten tulevan veden orgaanisen aineksen koostumus on ollut erilainen. Vertailua on tässä yhteydessä tehty keskimääräisen TOC-reduktion perusteella (taulukko 13) ja noin kuukauden mittaisen koejakson tulosten perusteella (kuva 34). Kaikilla testatuilla aktiivihiililä päästiin suodatusjakson alussa noin samoihin TOC-pitoisuuksiin.

CPG-LF 12X40 -aktiivihiili vaikuttaa taulukon 10 vertailun perusteella parhaalta, mutta sen suodatusjakso oli vasta alussa ja näytteitä ehdittiin analysoida vain kaksi. Kahdella AQUACARB - aktiivihiilellä ei ole merkittävää eroa keskimääräisen TOC-reduktion perusteella. Kuvan 34 perusteella AQUACARB 608C 12X40 vaikuttaa parhaiten toimivalta (GPC-LF -hiiltä ei voi kahden pisteen perusteella kuvasta 33 arvioida), mutta erot eivät ole suuria.

Aktiivihiilten vertailukokeiden perusteella parhaiten soveltuva aktiivihiili on joko AQUACARB 608C 12X40 tai GPC-LF 12X40. Ratkaiseva tekijä lienee hiililaadun hinta ja saatavuus.

Aktiivihiili	Keskimääräinen TOC-reduktio
AQUACARB 607C 14X40	37 %
AQUACARB 608C 12X40	39 %
GPC-LF 12X40	41 %

Taulukko 13. Aktiivihiilillä saavutetut keskimääräiset TOC-reduktiot.



Kuva 34. Aktiivihiililaatujen vertailu noin kuukauden kestäneellä aikajaksolla.

#### 6.1.2. Johtokykymittaukset

Johtokykyä tarkkailtiin TSP-vedestä, aktiivihiilisuodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä.

Veden johtokyky kasvaa merkittävästi aktiivihiilisuodattimessa kaikilla aktiivihiiliaaduilla. Tehdyissä alkuaineanalyyseissä ei kuitenkaan havaittu, että aktiivihiilestä irtoaisi epäpuhtauksia. Myöskään merkittävää orgaanisen aineen hajoamista ioniseksi orgaaniseksi aineeksi ei havaittu. Johtokyvyn nousun voisi selittää orgaanisen hiilen muuttuminen epäorgaaniseksi (karbonaatti, vetykarbonaatti), mikä viittaisi suodattimen mikrobiologiseen toimintaan. Kuitenkaan pesäkelukumittaukset eivät tue tätä tulkintaan. TOC-mittauksissa havaittiin aktiivihiilisuodatetussa vedessä kohonnut epäorgaanisen hiilen pitoisuus. Aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn kasvun syy ja taustalla vaikuttava mekanismi jäi tutkimuksessa kuitenkin osittain tuntemattomaksi.

Tutkimuksessa havaittiin heikohkoa korrelaatiota (R<sup>2</sup>-korrelaatiokerroin lineaariselle riippuvuudelle noin 0,5) aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktion ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn välillä (kuva 11). Johtokykymittausten data hyödyntäminen edellyttää johtokyvyn nousun syyn parempaa ymmärtämistä.

Havaittiin, että aktiivihiilisuodattimen jälkeinen johtokyky seuraa tietynlaista trendiä, jossa johtokyky nousee ensin tietylle tasolle ja alkaa sieltä hitaasti laskea (kuvat 19 ja 22).

Aktiivihiilisuodattimen jälkeisen sekavaihtimen tehtävä on alentaa aktiivihiilisuodattimessa noussut johtokyky takaisin hyväksyttävälle tasolle. Sekavaihdin poisti orgaanista hiiltä noin 10 - 20 % kun sekavaihtimeen pääsi epähuomiossa pieni määrä aktiivihiiltä ja aktiivihiilen likaista huuhteluvettä. Tällöin sekavaihtimen toimintamekanismi ei todennäköisesti ollut ioninvaihto. Vaihdettaessa sekavaihtimeen uusi ioninvaihtomassa, efekti poistui. Sekavaihdin ei tulosten perusteella tavallisesti alentanut TOC:ta merkittävästi.

#### 6.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiilisuodattimen biologista aktiivisuutta tutkittiin pesäkelukumittauksilla, herätyskokeella ja kuumien lauhteiden suodatuskokeella.

Pesäkelukunäytteitä kerättiin TSP-vedestä, aktiivihiilisuodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä. Pesäkeluku kasvaa aktiivihiilisuodattimessa, mutta luvut ovat hyvin pieniä. Pesäkelukumittausten tulosten perusteella aktiivihiilisuodattimen biologinen aktiivisuus on vähäistä.

Herätyskokeessa (Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitokselta otetun käytetyn aktiivihiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon) havaittiin hetkellinen kasvu TOC-reduktiossa, joka mahdollisesti liittyy käytetyn aktiivihiilen mukanaan tuomaan mikrobikantaan. Vaikutus poistui noin kahden viikon aikana. TSP-veden ravinne- ja orgaanisen hiilen pitoisuudet ovat niin pienet, että biologisen toiminnan muodostuminen ja ylläpito vaikuttavat epätodennäköisiltä.

Kuumien lauhteiden suodatuskokeessa kuuman lauhteen ajaminen suodattimen läpi alensi TOC-reduktiota noin 50 %. Kuuman lauhteen (lähes 100 °C) oletettiin poistavan biologinen aktiivisuus suodattimesta. Pesäkelukumittaukset eivät kuitenkaan tue tulkintaa, jonka mukaan suodattimen toiminta olisi jopa 50 % biologinen.

Yhteenvetona voidaan todeta, että aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismi vaikuttaa olevan käytännössä täysin adsorptioon perustuva. Biologisen aktiivisuuden herättäminen näyttäisi olevan mahdollista, mutta vaikutus on suhteellisen lyhytkestoinen.

#### 6.1.4. Ominaispinta-alamääritykset

Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä, noin 4 kk ja noin 1 kk käytössä olleista AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilinäytteistä. Käyttämättömän aktiivihiilen ominaispinta-ala vastasi valmistajan ilmoitusta. Käytettyjen aktiivihiilten pinta-alassa ei havaittu merkittäviä

muutoksia (ks taulukko 6). Johtopäätöksenä voidaan sanoa, ettei aktiivihiilen ominaispinta-ala alentunut, mikä kertoisi huokosten tukkeutumisesta ja alentuneesta adsorptiokapasiteetista.

#### 6.1.5. Kokojakaumamääritykset

Kokojakaumamääritysten perusteella Oulujoen vedessä on selvää vaihtelua orgaanisen aineen koostumuksessa. Tuloksissa näkyy koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheiden orgaanista ainesta pilkkova vaikutus (kuva 23), joka ei todennäköisesti ole ko. vaiheiden toiminnan kannalta optimaalista. Mielenkiintoista on, että kokojakaumamääritysten perusteella AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiili toimisi merkittävästi tehokkaammin kuin GPC-LF 12X40 -aktiivihiili orgaanisten yhdisteiden poistossa (kuvat 28 ja 29). Eroa ei ole havaittavissa TOC-mittausten perusteella. Koesekavaihdin vaikuttaisi hieman vapauttavan orgaanista ainesta, mikä voi olla mahdollisesti näytteenotosta aiheutunut virhe (kuva 30).

#### 6.1.6. LC-OCD-määritykset

LC-OCD-määritysten perusteella aktiivihiilisuodattimien poistamia orgaanisia yhdisteitä pystyttiin karakterisoimaan. Aktiivihiilisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisten yhdisteiden fraktioita paitsi biopolymeerejä melko tehokkaasti. Biopolymeerien huonompi poistoteho voi johtua niiden koosta: toisenlaista huokoskokoa oleva aktiivihiili mahdollisesti voisi poistaa niitä tehokkaammin.

### 6.1.7. Pitkän aikavälin seurantakoe (aktiivihiilen käyttöjakson pituus)

Aktiivihiilen TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan. Tämä näkyi sekä TOC-mittauksissa, että LC-OCD-määrityksessä, joka tehtiin noin 10 kuukautta pitkän aikavälin kokeen alettua. Aktiivihiilen käyttöjakson pituudesta voi tämän tutkimuksen perusteella todeta, että se on ainakin 11 kuukautta.

#### 6.1.8. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikoe

Tehdasmittakaavan koe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40 – 65 %, mikä vastasi pilot-kokeiden poistotehoa. Johtokyky nousi aktiivihiilisuodattimessa myös samoin kuin pilot-kokeissa. Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiilisuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi. Kahden viikon aikana

silikaattitaso aktiivihiilisuodatetussa vedessä laski tasolle noin 20 mg/l. Aktiivihiilisuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.

# 6.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet

Mitatut TOC-pitoisuudet olivat liian suuria suosituksiin ja kattiloissa käytettäviin paineisiin nähden. Kahden mittaussarjan (taulukot 11, 12 ja kuva 32) välillä oli aika suurta vaihtelua. Huomattavan suuri on taulukossa 11 esitetty lisäveden TOC-pitoisuus. Todennäköisesti tuloksessa on virheellisyyttä.

Asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien mittaus ionikromatografilla kertoi orgaanisen aineksen hajoamisasteesta. Ensimmäisen näytesarjan mitatut pitoisuudet (taulukko 11) olivat yllättävän pieniä ja toisessa mittaussarjassa (taulukko 12) ei asetaattia ja formiaattia havaittu kuin ainoastaan kattilavedestä.

# 6.3. UV-kokeet

UV-valon käyttöä TOC:n hajotuksessa kokeiltiin yhteistyössä Hanovian (UV-lamppuvalmistaja) kanssa. Suurin kokeissa saavutettu TOC-reduktio oli noin 30 % (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainelamppu). Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:

- Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos.
- Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamput).
- TiO<sub>2</sub>-katalyytti.
- Vetyperoksidin käyttö hapettimena.

Tutkituista tekijöistä mikään ei oleellisesti parantanut TOC-poistotulosta. Vetyperoksidikokeen toteutus tosin epäonnistui, sillä käytetty putkimateriaali vapautti veteen muovinlisäaineita, mikä näkyi kohonneena TOC-pitoisuutena.

Tehtyjen kokeiden perusteella UV-käsittely TOC:n poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.

# 7. Jatkotutkimuskohteet

Tutkimuksessa avoimiksi tai osittain epäselviksi jääneitä kysymyksiä olivat:

- Aktiivihiilen käyttöjakson pituus: 11 kuukauden mittaisen koejakson aikana ei vielä ehtinyt tapahtua selkeää muutosta TOC-poistotehossa.
- Aktiivihiilen toimintamekanismi (oletus: adsorptio) ionivaihdetuissa vesissä ja johtokyvyn nousun täsmällinen syy.

# 8. Lähdeluettelo

1. Luukkonen T. *Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen*, pro gradu - tutkielma, Oulun yliopisto, Oulu, 2010.

2. Chemviron Carbon Mini-Cyclesorb MS20 -esite, Calcon Carbon Corporation, 2001.

3. Legros, E. (toim.) *Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications*, Chemviron Carbon, Belgium.

4. Huber, S.A. PowerPlant Chemistry 2006, 8, 105-116.

5. DOC Labor Dr. Huber, www-sivusto, http://www.doc-labor.de/ (haettu 15.12.2010).

APPENDIX 10 Cewic, Reduction of TOC in recovery boiler makeup water article Powerplant Chemistry 2/2012

# Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with Activated Carbon Filtration

Tero Luukkonen, Reijo Hukkanen, Jaakko Pellinen, Jaakko Rämö, and Ulla Lassi

#### ABSTRACT

Organic compounds in the water-steam cycle are an emerging issue at recovery boiler plants. Decomposition products of organic compounds, mainly organic acids with low molecular weight and carbon dioxide, are often related to corrosion. Removal of organics from recovery boiler make-up water with activated carbon (AC) was investigated both in pilot and full scale experiments. AC was used in a novel way to remove organic compounds from demineralized water. AC is conventionally used before demineralization, but when implemented later in the process the lifetime of AC can be extended. Total organic carbon (TOC), conductivity, silica concentration and composition of organic compounds were monitored during the experiments. Results show that AC filtration is a suitable technology for TOC removal from demineralized water. A TOC reduction of 38–70 % was achieved. Mixed-bed ion exchange after the AC filters proved to be necessary to remove conductivity, which was increased in the AC bed.

#### INTRODUCTION

Recovery boilers are an essential part of pulp mills using sulphate process. They have two separate functions: recovery of pulping chemicals and steam production by combustion of waste materials (black liquor) [1]. Recovery boilers which supply steam to many separate processes, resulting in incomplete recovery and losses of condensate, are often integrated as part of a large factory complex. Therefore large quantities of make-up water are needed. Make-up water requirements can be up to 50–70 kg  $\cdot$  s<sup>-1</sup> and even relatively very small amounts of impurities (e.g. organic compounds) present in the make-up water can have dramatic negative effects on the operation of a water-steam cycle. Mathews [2] lists organic compounds in the cycle as one of the most important challenges in water-steam cycle chemistry.

Organic compounds in the make-up water originate from raw water (mainly natural organic matter, NOM), organic internal water treatment chemicals and impurities (lubricants, oils, degraded ion exchange resins etc.) [3–5]. Organic compounds decompose at high temperatures and pressures of the water-steam cycle. End products are low molecular weight organic acids (mainly formic and acetic acid), ammonia and carbon dioxide [4]. Organic acids and carbon dioxide are related to corrosion in a water-steam cycle although there is some controversy on their relevance [6,7]. One of the reasons for the aggressive corrosive nature of the decomposition products is the absence of a balancing counter cation for formed anions (e.g. formiate and acetate). Anionic decomposition products also mask cation conductivity measurements, preventing the detection of the potentially more corrosive chloride and sulphate [3,4]. Organic compounds can also contain harmful contaminants such as chloride and release them in decomposition processes [8].

The recommended limit for total organic carbon (TOC) in the make-up water is usually 100–200  $\mu$ g · L<sup>-1</sup>, depending on the operating temperature and pressure of the boiler [9,10]. There is a need to operate recovery boilers as well as other steam electric power plants at higher temperatures and pressures in order to produce electricity that is more energy efficient. The higher the temperature and the pressure, the greater the decomposition of organic compounds that occurs. Therefore TOC removal efficiency has a link to energy efficiency.

Over 90 % of organic compounds are typically removed with the combination of conventional chemical water treatment and demineralization processes. There are however electrically neutral fractions (e.g. polysaccharides, proteins and low molecular weight compounds) present in surface waters that remain in the produced make-up water [8]. As a result, conventional demineralization performed by ion exchange cannot remove these fractions effectively [8]. Currently, there are a number of processes that can produce very low TOC level water: reverse osmosis (RO), electrodeionization (EDI) and short wavelength UV radiation [11–13]. However, the production of high volumes of demineralized water can be expensive with these techniques.

In boiler water treatment granular activated carbon (AC) filters are conventionally used as a last step before demineralization whilst powdered AC can also be used after the coagulation phase in a water treatment process [8,14]. AC can effectively remove organic compounds (especially high molecular weight species) by adsorption and by operating as a bioreactor. The biological mechanism requires certain levels of nutrients in the water before accumulation of microorganisms is sufficient. However the question of microorganisms contaminating treated water often arises if the water to be treated is very pure.

In this study demineralized water was treated further with an AC filter followed by a mixed-bed ion exchanger (MB). There was also a subsequent AC filter after the MB unit. TOC reductions were monitored for 11 months and 3 months in pilot scale filters (Figure 1) and full scale AC filters (Figure 2), respectively. Our goal was to evaluate whether AC can be used to treat demineralized water in order to reduce the residual TOC level without posing a risk of contaminating the water with, for example, microorganisms. We also hypothesized that the operation time of an AC filter could be very long due to low levels of TOC in the influent water.

#### **EXPERIMENTAL**

#### **Experimental Setup**

The first part of the experimental work was to determine the TOC removal efficiency of an existing water treatment process (plant A) and to compare that with two other water treatment processes (plants B and C) using the same raw water source (the Oulu River). Process schemes of the studied processes are shown in Figures 3–5.

Two pilot scale AC filters and a mixed-bed ion exchange (MB) unit were installed inside a stream at plant A as shown in Figure 1. The volumes of the filters were 34 L



#### Figure 1:

Testing scheme of pilot scale activated carbon filters (AC1 and AC2) and mixed-bed ion exchanger (MB). Demineralized water was taken from phase 6 in Figure 3.



Figure 2:

Testing scheme of full scale activated carbon filter (AC) and mixed-bed ion exchanger (MB). Demineralized water was taken from phase 6 in Figure 3.

(AC2), 18 L (MB) and 18 L (AC1). The ACs used in the experiments were acid washed low ash content CPG-LF 12X40 (AC1 filter) and AQUACARB 608C 12X40 (AC2 filter). The AC beds were wetted for about 24 h and then rinsed continuously until online conductivity measurements settled at a constant value. The MB resin used in the experiment was Purolite MB 400, and the flow at each filter was maintained constant at  $1.5 L \cdot min^{-1}$  with rotameters. Samples for TOC analysis and side stream for online conductivity measurements were taken after each unit. The AC filters were monitored over the period 18.12.2010 – 12.10.2011.

A full scale AC filter (old anion exchanger tank, volume  $3.86 \text{ m}^3$ ) was also studied at plant A, whose testing scheme is shown in Figure 2. The AC used in the full scale experiment was AQUACARB 608C 12X40. Once again the AC bed (volume  $2.2 \text{ m}^3$ ) was wetted and rinsed in the same way as the pilot scale AC filters. Flow to the AC filter was approximately 8 L  $\cdot$  sec<sup>-1</sup>. Conductivity and silica were monitored online and TOC samples were taken before and after the AC filter and MB unit. The full scale AC filter was monitored over the period 23.3.2011 – 6.7.2011.



Figure 3: Plant A water treatment process. PAC polyaluminium chloride



Figure 4:

Plant B water treatment process.



Figure 5: Plant C water treatment process.

#### **Chemical Analysis**

The total organic carbon (TOC,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) of the water samples was measured with a Sievers 900 Portable TOC analyser according to the manufacturer specifications. TOC samples were collected in acid washed (1 h soaking in 10 % HNO<sub>3</sub> and rinsed with ultrapure water) vials and preserved at 4 °C before being measured. Control solutions with known TOC concentrations were prepared from glucose and measured occasionally to control the proper operation of the analyser. The analyser was also flushed carefully with ultrapure water before measurements to avoid contamination from the instrument itself.

The conductivity of the influent and AC filtered water was monitored online (Kemetron online conductivity probe) and the values were logged directly to a computer. Conductivity data was then manually edited to remove peaks which were the result of regeneration of ion exchange units or stopping of the water flow. Silica concentrations were also monitored online (Bran & Lübbe 6channel analyser) during full scale AC tests.

The compositions of selected water samples were determined with the liquid chromatography – organic carbon detection (LC-OCD) method, which possesses a detection limit of 1  $\mu$ g · L<sup>-1</sup> as TOC. Details of the LC-OCD method are explained in [15]. Samples were again collected in acid washed bottles and preserved at 4 °C before being analysed.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

# Comparison of Water Treatment Processes Using the Same Raw Water Source

Plant C (Figure 5) supplies potable water while plants A and B (Figure 3 and 4) produce demineralized process water. The main differences in the processes are the coagulation-flocculation chemicals employed and the use of an ozone-AC combination at plant C. A comparison of the results of the three water treatment processes is shown in Figure 6. The comparison is based on three series of samples collected over the period 24.09.2009 – 20.10.2009.

As expected, raw water at all three plants had practically the same TOC level (11.7–11.9 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>) during the sampling period. There is a remarkable seasonal TOC variation in the Oulu River as shown in Figure 7. Plant C has a more efficient coagulation-flocculation-flotation stage (78 % TOC reduction) than plants A and B (71 % reduction). One possible reason for this is the ferric sulphate coagulation chemical used at plant C since ferric-based coagulants generally remove NOM better than aluminium-based chemicals [16-18]. AC filtration at plant C only reduced the TOC level by 17.4 %, which was due to long operation cycles. The AC filter had already been in use for 4.5 years at the time of sampling. The ion exchange series at plants A and B removed a substantial part of the remaining TOC. As expected anion exchangers removed most of the TOC since electrically charged NOM is usually anionic because of carboxyl groups. Finally the MB exchangers acted as polishing filters and removed 69 % of the remaining TOC present at plant B and 5.2 % present at plant A. It is possible that anion exchangers were not working efficiently at plant B during the sampling.



#### Figure 6:

Comparison of TOC levels after each process stage for all three water treatment plants using the Oulu River as a raw water source. Samples were collected between 24.9.2009 – 20.10.2009.



#### Figure 7:

Oulu River TOC levels in 2009 (a) and 2010 (b). Data was provided by Oulu Waterworks.

#### **Activated Carbon Filtration**

The results of TOC measurements during the pilot scale AC filter tests are presented in Figure 8a. Overall, the first AC filter removed 38–70 % of TOC, the MB unit up to 12 % and the second AC filter up to 13 %. Furthermore, the MB unit and especially the second AC filter occasionally increased the TOC level (Figure 8a). The role of the second AC filter after the MB unit seems to be insignificant in terms of TOC reduction, however dissolved organic carbon (DOC) levels measured with the LC-OCD method showed that the second AC filter removed a sub-

stantial part of residual DOC (<u>Table 1</u>). The role of the MB unit is important since conductivity increases extensively in an AC filter (<u>Figure 9a</u>). The MB unit removes ionized inorganic material which is released from the AC bed. However, the identity of this ionized material remains unclear.

TOC reductions measured in the full scale AC filter are shown in <u>Figure 8b</u>. The TOC reductions were between 40–65 % and were slightly higher than those measured with the pilot scale filters. The conductivity of filtered water (<u>Figure 9b</u>) increased similarly as with the pilot scale



#### Figure 8:

TOC measurement results of pilot (a) and full scale AC filter tests (b).

	DOC	Hudrophohio	Hydrophilic					
	DOC	пушорпоріс	Biopolymers	Humic substances	Building blocks	LMW neutrals	LMW acids	
Raw water	7 832	635	155	4 758	1 267	976	41	
Chemically treated water	3 136	541	56	803	1 038	698	n.d.	
Demineralized water	155	29	22	n.d.	26	72	5	
AC1 filtered water	62	2	18	n.d.	9	31	3	
After pilot MB	125	n.d.	32	n.d.	30	49	14	
AC2 filtered water	37	n.d.	14	n.d.	5	17	2	

Table 1:

Composition of organic compounds in different parts of the plant A water treatment process. Samples were collected on 22.9.2011. All concentrations are stated in  $\mu g \cdot L^{-1}$ .

n.d. = not detectable (< 1  $\mu$ g · L<sup>-1</sup>); LMW = low molecular weight

filters and so a subsequent MB unit was needed to reduce conductivity. The conductivity sensors used were not as accurate as the ones used with the pilot scale experiments so the actual conductivity values (Figure 9b) are not comparable with the readings in Figure 9a. The silica level of filtered water (Figure 10) was initially 212 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup> with a new AC bed, however it took about 14 days for the silica levels to settle to a constant value of 20 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>. By positioning the MB unit after the AC filter, the remaining silica was reduced to a concentration of 0.002–0.005 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>.

It was hypothesized that if an AC filter could operate biologically, then the conductivity increase would be due to the conversion of organic carbon to carbonate. However, colony forming unit (CFU) counts of the AC filtered water showed that there was no or insignificant biological activity. The CFU increase in the AC filter was





Online silica measurement results of water after full scale activated carbon filter.



Figure 9:

Conductivity of water:

a) after pilot scale activated carbon filters (AC1 and AC2) and mixed-bed ion exchanger (MB), and

b) after full scale activated carbon filter (AC) and mixed-bed ion exchanger (MB).

	DOC	Hydrophobic	Hydrophilic					
			Biopolymers	Humic substances	Building blocks	LMW neutrals	LMW acids	
Raw water	8 410	n.d.	169	5 833	1 259	1 140	9	
Chemically treated water	2 646	100	74	835	1 009	619	8	
Demineralized water	145	n.d.	21	n.d.	20	102	2	
AC1 filtered water	109	n.d.	23	n.d.	15	70	n.d.	
After pilot MB	86	n.d.	22	n.d.	12	51	1	

Table 2:

Composition of organic compounds in different parts of the plant A water treatment process. Samples were collected on 9.12.2010. All concentrations are stated in  $\mu g \cdot L^{-1}$ .

n.d. = not detectable (< 1  $\mu$ g · L<sup>-1</sup>); LMW = low molecular weight

only 25 CFU per ml maximum. Furthermore the nutrient content of demineralized water is too low to allow microorganisms to accumulate. This is actually beneficial as microbial activity in the AC bed could possibly endanger the water quality.

#### **Composition of Organic Compounds**

The compositions of organic compounds at different stages of the plant A water treatment process are shown in Tables 1 and 2. Organic compounds are divided into hydrophobic and hydrophilic fractions, in which the latter is divided into biopolymers (>> 20 000 g  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>),

humic substances (1 000  $g \cdot mol^{-1}$ ), building blocks, e.g. decomposition products of humic substances, (300–500  $g \cdot mol^{-1}$ ), low molecular weight (LMW) neutrals (<350  $g \cdot mol^{-1}$ ) and LMW acids (<350  $g \cdot mol^{-1}$ ).

Raw water has high levels of humic substances as do most Finnish surface waters. The problematic fractions are biopolymers, building blocks and LMW neutrals, which comprise 1/6 of the DOC. These fractions are characterized by an electrically neutral structure, which is the reason why ion exchange cannot remove them effectively. The AC and MB units remove these fractions in part, resulting in a DOC level of 86  $\mu$ g · L<sup>-1</sup> (<u>Table 2</u>) in the produced water. After about 10 months of continuous use

other sets of samples were analysed and it was discovered that the AC1 filter performance had actually improved. However, the pilot MB unit has started to release organic material, probably because it has reached its ion exchange capacity. Interestingly though, AC2 removes a substantial part of the residual DOC, which can't be seen with the TOC measurements (Figure 8a). The final DOC concentration with an AC-MB-AC set-up is comparable to the DOC achieved with reverse osmosis.

#### CONCLUSIONS

Based on the results of pilot and full scale AC filtration experiments, the following conclusions can be made:

- Activated carbon filtration with acid washed AC is a suitable method for the reduction of residual TOC in demineralized water both in pilot and full scale.
- TOC removal of 38–57 % was achieved in activated carbon filter produced water; the TOC level ranged between 150–200 μg · L<sup>-1</sup>. DOC determined with the LC-OCD method was between 62–109 μg · L<sup>-1</sup>.
- With the AC-MB-AC set-up, as low as 37 μg · L<sup>-1</sup> of DOC was achieved after 10 months of continuous operation.
- Organic fractions removed with AC were mainly decomposition products of humic substances (socalled building blocks) and low molecular weight neutral organic compounds.
- The AC bed releases silica and substantially increases the conductivity of the water.
- The AC filter needs a subsequent mixed-bed ion exchanger, which acts as a polishing filter. The role of the mixed-bed unit is to reduce conductivity and remove silica.
- There was no sign of reduction in the TOC removal efficiency in the pilot scale AC filters during the test period of 11 months.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Finnish Recovery Boiler Committee SKYREC project, the CEWIC project, Stora Enso Oyj and Aquator. We gratefully thank these bodies for their financial support. The authors also wish to thank Mr. Ilkka Laakso (Stora Enso Oyj), Mr. Lauri Määttä (Kemira Chemicals Oy), Mr. Jarmo Lahtinen (Oulun Vesi) and Mr. Ville Komulainen (Oulun Vesi) for valuable comments and co-operation during the tests. The authors acknowledge the participation of M.Sc. Hanna Runtti and M.Sc. Anne Heponiemi for help with sampling and measurements.

#### REFERENCES

- [1] Vakkilainen, E., *Recovery Boiler (Eds.: J. Gullichsen, C. Fogelholm)*, **1999**. Fabet Oy, Helsinki, Finland.
- [2] Mathews, J. A., *PowerPlant Chemistry* **2009**, 11(5), 275.
- [3] Robinson, J., Kluck, R., Rossi, A., Carvalho, L., *PowerPlant Chemistry* **2009**, 11(11), 690.
- [4] Svoboda, R., PowerPlant Chemistry 2009, 11(1), 20.
- [5] Hater, W., Rudschützky, N., Oliviet, D., PowerPlant Chemistry 2009, 11(2), 90.
- [6] Daniels, D. G., Power 2002, 146, 55.
- [7] Daniels, D. G., Power **2006**, 150(7), 54.
- [8] Huber, S. A., PowerPlant Chemistry 2006, 8(2), 105.
- [9] Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants, 2004. VGB PowerTech, Essen, Germany, R 455e.
- [10] Water Quality and Monitoring Requirements for Paper Mill Boilers Operating on High Purity Water, 1999. Steam & Power Committee of the Engineering Division TAPPI, Norcross, GA, U.S.A.
- [11] Wood, J., Power Engineering 2008, 112(9), 62.
- [12] Heijboer, R., van Deelen-Bremer, M. H., Butter, L. M., Zeijseink, A. G. L., *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8(4), 197.
- [13] Baas, M., Ultrapure Water 2003, 20(1), 26.
- [14] Bödeker, J., Gray, R., Gare, S., VGB PowerTech 2002, 82(9), 89.
- [15] Huber, S. A., Frimmel, F. H., *Analytical Chemistry* 1991, 63(19), 2122.
- [16] Budd, G. C., Hess, A. F., Shorney-Darby, H., Neemann, J. F., Spencer, C. M., Bellamy, J. D., Hargette, P. H., *Journal of American Water Works Association* **2004**, 96(2), 102.
- [17] Matilainen, A., Lindqvist, N., Tuhkanen, T., *Environ*mental Technology **2005**, 26(8), 867.
- [18] Lovins, W. A., III, Duranceau, S. J., Gonzalez, R. M., Taylor, J. S., *Journal of American Water Works Association* **2003**, 95(10), 94.
## **THE AUTHORS**

**Tero Luukkonen** (M.Sc., Physical Chemistry, University of Oulu, Finland) has been working in water-related research since 2009. He is currently working as a researcher at PAC-Solution Ltd. and also as a doctoral student at the University of Oulu. His present research is focused on the applications of peracetic acid in water and wastewater treatment, but he is also contributing to boiler make-up water treatment research.

**Reijo Hukkanen** (B.Sc., Energy Technology, Kotka University of Applied Sciences) works as an engineer at the Stora Enso Fine Paper Oulu mill. He has a long working experience with recovery boiler technology and related water systems. He is also the chairman of the Finnish Recovery Boiler Sub-committee.

Jaakko Pellinen (M.Sc., Analytical Chemistry, University of Oulu, Finland) is the managing director at JP-ANALY-SIS. He is also a Ph.D. student at the department of chemistry at the University of Oulu. His Ph.D. work is part of a larger co-operation addressing comprehensive water quality management systems. He founded the company JP-ANALYSIS in 2009. This company is active in the water research and treatment areas.

Jaakko Rämö (D.Sc., Process and Environmental Technology, University of Oulu, Finland) has worked at the University of Oulu since 2001, where he transferred from VTT Technical Research Centre of Finland. In addition to private commissions, he has performed academic research, publishing more than 35 scientific articles. His current focus is chemical water treatment, but he is also strongly involved in corrosion phenomena and in chemical analytics.

**Ulla Lassi** (M.Sc., Chemistry, M.Sc., Chemical Engineering, Ph.D., Chemical Engineering, University of Oulu, Finland) has been the head of the Research Unit of Applied Chemistry and Process Chemistry at the University of Oulu (Finland) since 2006. Her work includes experimental research in the field of material chemistry (especially catalytic materials) in process and environmental applications. She has published more than 40 scientific publications and given a number of conference talks that are relevant to catalysis in exhaust gas and wastewater purification, and catalysis in energy conversion.

## CONTACT

Tero Luukkonen University of Oulu Department of Chemistry FI-90014 University of Oulu Finland

E-mail: tero.luukkonen@pacs.fi