

Liite 2

**Boildec Oy,
Tulipesämateriaalikokeet - koe No.5
raportti 22.12.2011**

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 22.12.2011

Subscriber: 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 $440^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Materials tested were 3R12 (304L), Sanicro28, Sanicro38 and HR11N.

The test was started by installing the test probe in place on 26nd 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 19th 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 Vänskä

Date: 22.12.2011

Subscriber: 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.

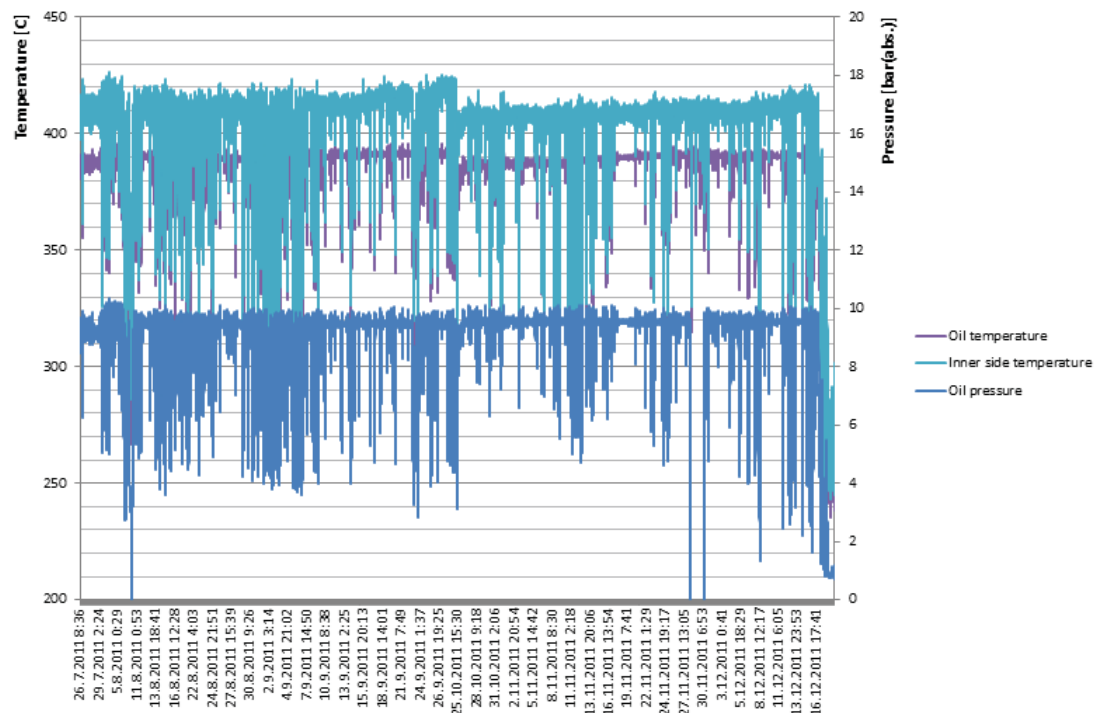


Figure 1. Inner side surface temperature, cooling oil saturation temperature and system pressure during the test.

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^2 and 173 kW/m^2 across the lowest test piece. Average inner side temperature was now $410,8 \text{ }^\circ\text{C}$, which is close to what it was in previous test $411,6 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ is $22 \text{ W/m}^2\text{C}$, $45,3 \text{ W/m}^2\text{C}$ for carbon steel at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and cladding thicknesses $1,65 \text{ mm}$ for 3R12 material and $4,88 \text{ mm}$ for carbon steel. Heat transfer coefficient for HR11N material (lowest test piece) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ is $18,5 \text{ W/m}^2\text{C}$ and material thickness $3,64 \text{ mm}$.

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.

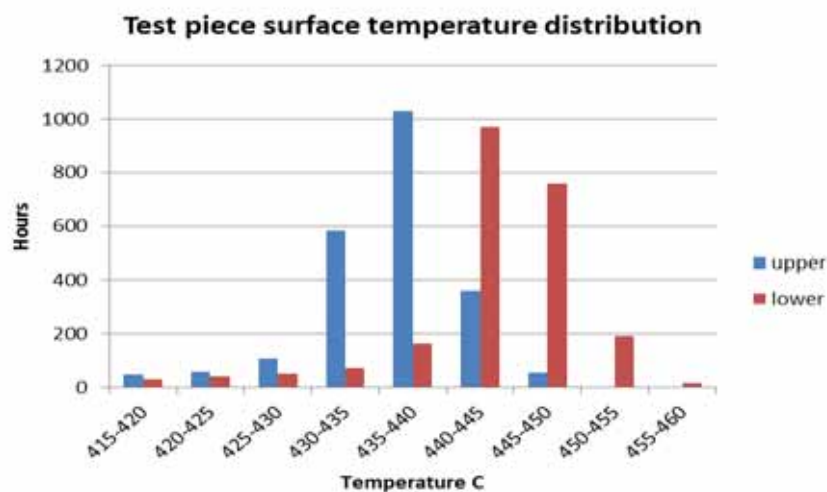


Figure 2. Temperature distribution on upper and lower test piece on furnace side surfaces during the test.

Prepared by: Jussi Vänskä

Date: 22.12.2011

Subscriber: 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 $440 \pm 10^{\circ}\text{C}$ for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

Liite 3

VTT

Materiaalianalyysi 3RE28 ja 3xRE28

[illegible]

Liite 4

KTR

Materiaalisuositus, kappale 1, materiaalit ja hitsaukset

ESIPUHE

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	3
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET.....	3
2.1	Yleistä.....	3
2.2	Terästen jaottelu.....	3
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräsputket.....	3
2.2.2	Runsasseosteiset teräsputket.....	4
2.2.3	Ruostumattomat teräsputket.....	4
2.2.4	Kompound-putket.....	5
2.3	Materiaalit käyttökohteen mukaan.....	5
2.3.1	Pohja.....	6
2.3.2	Seinät.....	6
2.3.3	Katto.....	6
2.3.4	Verho.....	6
2.3.5	Tulistin.....	6
2.3.6	Ekonomaiseri.....	6
2.3.7	Tulistinsiteet.....	6
2.3.8	Lieriö.....	6
2.3.9	Aukot, läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010).....	7
2.3.10	Kammiot valitaan kuten putket.....	7
2.4	Hitsaus.....	7
2.4.1	Erikoishitsaukset.....	7
2.4.2	Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010).....	8
1	JOHDANTO.....	2
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET.....	2
2.1	Yleistä.....	2
2.2	Terästen jaottelu.....	2
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräsputket.....	2
2.2.2	Runsasseosteiset teräsputket.....	3
2.2.3	Ruostumattomat teräsputket.....	3
2.3	Kompound-putket.....	4
2.4	Materiaalit käyttökohteen mukaan.....	4
2.4.1	Pohja.....	5
2.4.2	Seinät.....	5
2.5	Katto.....	5
2.6	Verho.....	5
2.7	Tulistin.....	5
2.8	Ekonomaiseri.....	5
2.9	Tulistinsiteet.....	5
2.10	Muut materiaalit.....	5
2.10.1	Lieriö.....	5
2.10.2	Läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010).....	6
2.11	Kammiot valitaan kuten putket.....	6
2.12	Aukot ja niiden suojaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010).....	6

<u>2.13</u>	<u>Hitsaus</u>	<u>6</u>
<u>2.14</u>	<u>Erikoishitsaukset</u>	<u>6</u>
<u>2.15</u>	<u>Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)</u>	<u>7</u>

1 JOHDANTO

2 SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET

2.1 Yleistä

Valmistajalla tulee olla laatujärjestelmä (esim. ISO 9001 mukainen), jossa kuvataan (soveltuvin osin) materiaalin valinta, tilaus, vastaanotto, aineodistusten käsittely, materiaalin tuotantoonotto ja materiaalin tunnistettavuuden säilyttäminen.

2.2 Terästen jaottelu

Soodakattiloissa yleisimmin käytetyt teräkset voidaan jaotella monella tapaa kuten mikrorakenteen tai kemiallisen koostumuksen perusteella, taulukko 2-1.

Taulukko 2-1. Terästen jaottelu kemiallisen koostumuksen mukaan

<u>Kemiallinen koostumus</u>	<u>Teräsluokka</u>
	<u>Seostamattomat teräkset</u>
<u>Cr, Mo, Ni, Cu, V, Nb (Cb)</u> <u>< 5 %</u>	<u>Niukkaseosteiset teräkset</u>
<u>Cr, Mo, Ni, Cu, V, Nb (Cb)</u> <u>≥ 5 %</u>	<u>Runsasseosteiset teräkset</u>
<u>Min 13% Cr</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Ferriittiset & martensiittiset</u>
<u>Min 18% Cr + 4-6% Ni</u> <u>(lean duplex +N)</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Austeniittis-ferriittiset (duplex)</u>
<u>Min 18% Cr + min 7% Ni</u> <u>(myös Mn seostus)</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Austeniittiset</u>
<u>Enemmän muita metalleja (esim. Ni) kuin Fe</u>	<u>Seosteräkset</u>

Putket valitaan lujuuslaskujen perusteella paineestiamääräysten ja standardien mukaan. Suomessa on perinteisesti käytetty saksalaisen DIN-standardin (lähinnä DIN 17175) mukaisia teräksiä. Eurooppalaiset EN-standardit (kuten EN 10216 ja EN 10217) ovat muuttaneet terästen merkintöjä (ks. taulukot 2-2, 2-3, 2-4), seostamattomien terästen kohdalla merkinnät ovat muuttuneet oleellisesti, mutta seostettujen terästen merkinnät ovat hyvin lähellä toisiaan.

Putkien koestusvaatimukset ja muut vaatimukset on esitetty edellä mainituissa standardissa. Vaadittava todistuslaji on yleensä standardin EN 10204 mukainen.

2.1.12.2.1 Seostamattomat ja niukkaseosteiset Hiili- ja matalaseosteiset teräsputket

Terästä sanotaan seostamattomaksi teräkseksi jos rautaan ei ole seostettu mitään lisäainetta parantamaan sen ominaisuuksia. Kuitenkin kaikki hiiliteräkset sisältävät jonkin verran mangaania, piitä ym. Standardit määrittelevät seosainepitoisuuksille ylärajat, joiden ylittäminen merkitsee teräksen nimikkeen muuttumista seosteiseksi teräkseksi. Niukkaseosteisiin teräksiin päästään, kun lisätään muita metalleja, tyypillisimmin kromia ja molybdeenia. Kuitenkin niin, että seosaineita on yhteensä vähemmän kuin 5 prosenttia, taulukko 2.2.-

Taulukko 2-2. Yleisesti käytetyt EN 10216-2 DIN 17175 mukaiset seostamattomat ja niukkaseosteiset putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	Tyyppi	Tyypillinen käyttöalue
<u>P235G1TH</u>	St 35.8	SA-192	Hiiliteräs	< 400 °C
<u>P255G1TH</u>	St 45.8	SA-210	Hiiliteräs	< 400 °C
<u>16 Mo 3</u>	15 Mo 3	SA-209 T1	≤ 0.3 % Mo	< 470 °C
<u>13 CrMo 4-5</u>	13 CrMo 4 4	SA-213 T12	1% Cr - 0.5% Mo	< 500 °C
<u>10 CrMo 9-10</u>	10CrMo 9 10	SA-213 T22	2.25% Cr - 1%-Mo	< 540 °C
<u>7 CrWVMoNb 9-6</u>	<u>HCM 2S</u>	<u>SA-213 T23</u>	<u>2.25% Cr - MoWV</u>	
<u>7 CrMoVTiB 10-10</u>	<u>7 CrMoVTiB 10-10</u>	<u>SA-213 T24</u>	<u>2.25% Cr - 1%MoVTiB</u>	

2.1.22.2.2 Runsasseosteiset teräspanketmateriaalit

Runsasseosteisiin teräsiin päästään kun mm. kromin seostusta lisätään, soodakattiloissa yleisesti käytössä olevia putkimateriaaleja on lueteltu taulukko 2-3.

Taulukko 2-3. Yleisesti käytetyt EN 10216-2 mukaiset runsasseosteiset putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	Tyyppi	Tyypillinen käyttöalue
<u>X10CrMoVNb9-1</u>	<u>X10CrMoVNb91</u>	<u>SA-213 T91</u>	<u>9% Cr – 1%Mo mod.</u>	
<u>X20CrMoV11-1</u>	<u>X20CrMoV12 1</u>		<u>12% Cr – 1%MoNiV</u>	

mm. 9-12 % Cr:a sisältävät ferriittiset teräkset X 20 CrMoV 12 1 (DIN 17175) ja X 10CrMoVNb9 1 (~~VdTUV Werkstoffblatt 511/2 09.95~~) sekä erilaiset austeniittiset teräkset.

Ferriittisiä lajeja käytetään korkeissa lämpötiloissa lähinnä voimakattiloissa. Soodakattiloissa teräsiä, joilla on korkea virumisluku, ei yleensä käytetä, koska yleensä tulistetun höyryn lämpötila ei ole kovin korkea.

2.2.3 Ruostumattomat teräspanket

Ruostumattomissa teräksissä minimi kromipitoisuus on 13%. Sen jälkeen eri seosaineita lisäämällä saadaan erityyppisiä ruostumattomia kuten ferriittiset, duplex-teräkset ja austeniittiset ruostumattomat teräkset. Näistä austeniittisiä teräsiä käytetään vaikeissa korroosio-olosuhteissa tulipesä- ja tulistinputkena. Austeniittiset teräkset ovat kromi- nikkeli -teräsiä, joiden kromipitoisuus vaihtelee välillä 17–26 % ja nikkelipitoisuus välillä 7-22 %, pitoisuuksien summan ollessa vähintään 23 %. Hiiltä austeniittisissä teräksissä on hyvin vähän, yleensä alle 0,1 %.

Mikäli käytetään austeniittista materiaalia, on muistettava sen jännityskorroosioalttius.

Taulukko 2-4. Yleisesti käytetyt EN 10216-5 ja EN 10088 mukaiset ruostumattomat putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<u>X5CrNi18-10</u>	<u>X5CrNi189</u>	<u>304</u>	<u>18%Cr – 10%Ni</u>	
<u>X2CrNi19-11</u>	<u>X5CrNi189</u>	<u>304L</u>	<u>19%Cr – 11%Ni</u>	
<u>X5CrNiMo17-12-2</u>	<u>X5CrNiMo17 12 2</u>	<u>316</u>	<u>17%Cr - 2%Mo12%Ni</u>	
<u>X2CrNiMo18-14-3</u>	<u>X2CrNiMo18 14 3</u>	<u>316L</u>	<u>18%Cr – 3%Mo14%Ni</u>	
<u>X6CrNiNb18-10</u>	<u>X6CrNiNb 18 10</u>	<u>347</u>	<u>18%Cr- 10%NiNb</u>	
<u>X8CrNi 25-21</u>	<u>X12CrNi 25 20</u>	<u>310S</u>	<u>25%Cr- 21%Ni</u>	
<u>X6NiCrNbCe32-27</u>			<u>AC-66</u>	

Siinä vaiheessa kun muita metalleja, kuten nikkeliä on enemmän kuin rautaa, ei puhutakaan enää teräksistä vaan seosteräksistä.

2.1.32.2.4 **Kompound-putket**

Soodakattiloissa käytetään yleisimmin AISI —304L -tyyppisellä pinnoitteella valmistettua compound-putkea. Joissakin tapauksissa on pohjaputkissa käytetty myös Alloy 825 -tyyppistä pintamateriaalia. Kuten edellä mainittiin, myös tulistinmateriaalina voidaan käyttää compoundputkea, jolloin pintakerros voi olla esim. AISI 310 -tyyppinen. Tulistinolosuhteissa sisemmän komponentin tulee tietysti olla lujuutensa puolesta ko. lämpötilaan ja paineeseen sopivaa terästä. Eri pintamateriaalien koostumuksia on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Compound-putkien pintamateriaaleja

Materiaali	Cr %	Ni %	Mo %	Muut
AISI 304L	17 - 19	9 - 12	-	-
AISI 310	24 - 26	19 - 22	-	-
Alloy 825 (Sanicro38)	19 - 23.5	38 - 46	2.5 - 3.5	Cu,Ti

Kompound-putket valitaan kuhunkin sovellutukseen lujuuslaskujen ja korroosionäkökohtien perusteella. Lujuuslaskuissa painetta kantavaksi seinämäksi otetaan ainoastaan “musta” osuus. Compound-putkien koestus- ja muut vaatimukset on esitetty valmistajan spesifikaatiossa, jonka mukaan putket tilataan.

Kompound-putkien käsittelyssä tulee huolehtia siitä, että pintakerrosta ei vahingoiteta ja että voimakas kontakti hiiliterästyökaluihin estetään.

Kompound-putkien säröilyä esiintyy soodakattilan alaosassa tyypillisesti kolmessa eri paikassa: pohjanputkissa sekä ilma- ja sula-aukoissa. Tarkastuksissa ja vauriotutkimuksissa on todettu, että säröillä on esiintymispaikasta riippumatta samoja luonteenomaisia piirteitä. Säröjä on todettu putkien ylä- ja sivupinnoilla sekä putkia yhdistävissä evissä että evä-putkihitseissä.

2.22.3 **Materiaalit käyttökohteen mukaan**

Soodakattilan lämpöpintojen materiaalivalinta on tasapainottelua käyttöominaisuuksien ja kustannusten välillä. Korkea tuorehöyryn lämpötila ja paine mahdollistavat rakennusasteen nostamisen, mutta vaativat samalla kestävämpiä materiaaleja. Soodakattilassa vallitsee useita lämpötilatasoja ja lämmönsiirtopinnoilla vauriomekanismit vaihtelevat, joten materiaalivalinnassa kullekin kattilan osalle on huomioitava kohteen olosuhteet ja vauriomekanismien riskit. Muita valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat mm. materiaalin lujuusominaisuudet, valmistettavuus ja hinta.

Koska soodakattilassa vallitsevat korrodoivat olosuhteet, valitaan usein suuri seinämänpaksuus niin, että saadaan suuri syöpymisvara.

Tulistinalueella korroosio-olosuhteet ovat vaikeat. Tähän vaikuttavat ennen kaikkea tulistinputkien pintaan syntyvien kerrostumien sulamisalue sekä materiaalin lämpötila. Kloridit ja kalium ovat oleellisia aineita erityisesti kerrostumissa (ja lipeässä), sillä ne laskevat kerrostumien sulamislämpötiloja. Edellä mainituissa olosuhteissa on kiinnitettävä erityistä huomiota materiaalin valintaan ja siihen, että materiaalin lämpötila pidetään mahdollisimman alhaisena.

Vesikiertojen sulkeminen aiheuttaa edellä mainittua haitallisten aineiden rikastumista mm. mustalipeään, mikä tulee ottaa huomioon materiaaleja valittaessa.

Seostamattomien ja matalaseosteisten terästen korroosiosuojana voidaan käyttää myös erilaisia pinnoitteita.

2.2.12.3.1 **Pohja**

2.2.22.3.2 **Seinät**

2.2.32.3.3 **Katto**

2.2.42.3.4 **Verho**

2.2.52.3.5 **Tulistin**

2.2.62.3.6 **Ekonomaiseri**

2.2.72.3.7 **Tulistinsiteet**

Putkien lisäksi tulee kiinnittää huomiota tulistinsiteiden konstruktion ja materiaaliin. Siteiden kesto ja materiaalin valinta riippuu suuresti putkien välisestä etäisyydestä ja sidekonstruktiosta eli putken kyvystä jäähdyttää sidettä sekä kerrostuvan suolan koostumuksesta. Mitä alhaisemmassa lämpötilassa sulavia kerrostumia syntyy, sitä vaikeammat ovat korroosio-olosuhteet ja sitä paremmin on huolehdittava siteiden jäähdytyksestä ja sitä suurempi huomio on kiinnitettävä materiaalin valintaan.

2.2.82.3.8 **Lieriö**

Lieriön kohdalla menetellään kuten edellä eli lujuuslaskujen ja paineastiamääräysten perusteella valitaan sopiva materiaali. Lieriömateriaalille vaaditaan standardin vaatimien koestusten lisäksi kerrostumatarkastus. Lieriömateriaalia valittaessa on

syötä punnita eri vaihtoehtojen lujuuksia ja säröilyalttiutta (ks. raportti VTT-MET C-206).

2.2.92.3.9 Aukot, läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)

2.2.102.3.10 Kammiot valitaan kuten putket

Voimakkaalle korroosiolle alttiissa osissa, kuten erilaisissa läpivienneissä tms. heikommin jäähdytetyissä osissa, tulee kiinnittää erityistä huomiota niiden korroosionkestävyyteen, jäähdytykseen ja suojaukseen. Monesti korroosionopeutta ei voida kovinkaan paljon pienentää millään toimenpiteillä, jolloin osa joudutaan vaihtamaan tai korjaamaan huoltoseisokeissa määrä ajoin.

2.32.4 Hitsaus

Valmistajalla tulee olla laatujärjestelmä (esim. ISO 9001:n mukainen), jossa kuvataan menettelyt hitsausmenetelmien ja hitsaajien pätevöimiseksi, hitsauslisäaineiden tilaaminen ja käsittely sekä lisäaineiden jakelu tuotantoon ja palautus varastoon.

Painetta kantavien ja niihin liitettävien osien hitsaukseen tulee olla käytettävissä pätevöidyt hitsausohjeet ja hitsaajat. Lisäaineiden käsittelyn tulee tapahtua em. järjestelmän mukaan. Lisäaineiden tulee olla viranomaisen hyväksymiä.

Lämpökäsittelyuunien tulee olla kalibroituja samoin kuin mahdolliseen esilämmitykseen käytettävien laitteiden. Tämä koskee myös hitsauskoneita.

Itse hitsaustyö tulee suorittaa tarkoin kyseisen hitsausohjeen mukaan. On erittäin tärkeää, että railosovitus, esilämmitys ja hitsaus-parametrit ovat oikeat. Kaikilla materiaaleilla, mutta erityisesti runsaasti seostetuilla, on hitsattavan alueen puhtaus tärkeää.

Mikäli käytetään runsaasti seostettuja ferriittisiä teräksiä, ovat ne hitsauksen jälkeen (ennen lämpökäsittelyä) huoneenlämmössä hyvin hauraita, mikä on otettava huomioon niiden käsittelyssä.

Erityisesti ohutseinämäisten putkien evähitsauksessa on varottava läpipalamista, joka tehokkailla menetelmillä, kuten jauhekaarihitsauksella tapahtuu helposti häiriötilanteessa. Käsien hitsattavilla eväosuuksilla tulee taata riittävä tunkeuma, mikä yleensä edellyttää viistettyä evää.

2.3.12.4.1 Erikoishitsaukset

Austeniittisen ja ferriittisen teräksen liitos

Tällaisen ns. eripariliitoksen hitsauksessa on erityisesti huomioitava, että erilaisten terästen sekoittuessa toisiinsa syntyy helposti hauras rakenne. Tästä syystä on oltava erittäin huolellinen oikean lisäaineen valinnassa ja itse hitsaustyössä.

Koska eripariliitoksissa käytetyt lisäaineet ovat yleensä huonommin hitsattavia, on syytä tehdä tällaisista liitoksista mahdollisimman suuri osa konepajalla.

Kompound-putkien hitsauksessakin joudutaan tavallaan tekemään em. kaltainen eripariliitos, ja on luonnollista, että siihen on oltava omat erityisohjeet ja compound-materiaalilla pätevoitetyt hitsaajat.

Erikoisesti on huomattava, että pinnoitemateriaalia on kuorittava liitoksen läheltä niin, että se ei "mustaa" osuutta hitsattaessa pääse sekoittumaan hitsisulaan. Pintapalot hitsataan ns. yliseostetulla lisäaineella käyttämällä sellaisia hitsausmenetelmiä ja -parametrejä, että "mustan" hitsi- ja perusaineen sulaminen ja sekoittuminen pintakerrokseen on mahdollisimman vähäistä eikä luotettava liittyminen tämän vuoksi vaarannu. Hitsausta on käsitelty mm. Sandvikin raportissa "Welding of Sandvik Composite Tubes".

Evähitsauksessa on compoundia hitsattaessa varottava tunkeumaa putken hiiliteräsosaan, koska hiiliteräksen seostuminen evähitsiin vaikuttaa haitallisesti laatuun ja lujuuslaskut perustuvat ainoastaan hiiliteräsosan paksuuteen.

2.3.22.4.2 **Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)**

Liite 5

**Teollisuuden Vesi Oy,
Vesikemian ohjearvot
raportti 9.12.2011**



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vesikemian ohjearvot

**Jani Vuorinen, Maija Vidqvist
Teollisuuden Vesi Oy**

9.12.2011



Vesikemian ohjeavot



Esipuhe

Vedenkäsittely ja vesikemia liittyvät oleellisesti soodakattilan turvalliseen käyttöön, mutta varsinaista vesikemian ohjetta soodakattilaympäristöön ei ole aiemmin julkaistu. Laitoksilla käytössä olevat ohjearvot ovat perustuneet sekä vanhoihin normeihin, kattila- ja kemikaalitoimittajilta saatuihin arvoihin että omiin hyviksi havaittuihin käytäntöihin. Tarve ohjearvojen päivytykselle ja niiden yhtenäistämiseksi on ollut olemassa jo pidemmän aikaa, kun kattilapaine on uusilla kattiloilla noussut, tehoa on laitoissa nostettu, uusia kemikaaleja on otettu käyttöön ja vesikemian seurantaa on vähennetty.

Tämä ohjearviotyö toimii vesikemian oppikirjana laitoissa. Se kattaa perusasiat vesikemiasta, ohjearvoista sekä kemikaalien käytöstä. Ohjearvot on esitetty perustuen parhaaseen käytettävissä olevaan tietoon.

Ohjeistus on tehty yhteistyössä Teollisuuden Vesi Oy:n kanssa. Projektiryhmään ovat kuuluneet Keijo Salmenoja Soodakattilayhdistyksestä sekä Jani Vuorinen ja Maija Vidqvist Teollisuuden Vedestä. Lisäksi projektissa on toiminut tuki- ja keskusteluryhmä työn aikana jäseninään Soodakattilayhdistyksen yritysäsenten edustajista koottu ryhmä. Siihen ovat kuuluneet

Tero Arvilommi,	StoraEnso
Marja Heinola,	Andritz Oy
Arja Lehikoinen,	Metso Power Oy
Toni Orava,	UPM
Toni Wahlman,	Botnia

Kiitokset projektiin osallistuneille ja kaikille tukiryhmän jäsenille saaduista kommentteista sekä tuesta työn aikana.

Helsinki toukokuu 2011

Maija Vidqvist

Teollisuuden Vesi Oy

Foreword

Water treatment and water chemistry are essential to the safe operation of black liquor recovery boilers. The guidelines presently used in the plants are based on old norms, on the values given by boiler or by chemical suppliers, and on best practices based on plants' own experiences. There has been a need for updating and standardizing the guidelines for some time since the boiler pressure has increased in new boilers, the capacities of the old plants have been increased, the usage of the new chemicals has increased, and the monitoring of the water chemistry is largely done by on-line measurements.

These guidelines can be used as a water chemistry textbook at the plants. It covers the basics of water chemistry, the guidelines and the chemicals in use. The guidelines are based on the best information currently available.

Teollisuuden Vesi Oy has completed the guidelines in the collaboration with the Finnish Recovery Boiler Committee. The project group members were Keijo Salmenoja from Finnish Recovery Boiler Committee and Jani Vuorinen and Maija Vidqvist from Teollisuuden Vesi Oy. The project group was supported by a number of specialists collated from company representatives of the Finnish Recovery Boiler Committee:

Tero Arvilommi,	StoraEnso
Marja Heinola,	Andritz Oy
Arja Lehtikainen,	Metso Power Oy
Toni Orava,	UPM
Toni Wahlman,	Botnia

I would like to thank all the people that took part in this project and all the comments and support during the work.

Helsinki May 2011

Maija Vidqvist
Teollisuuden Vesi Oy

Abstract

These guide lines will show the present state of the water chemistry and they are applied to the recovery boilers within the pressure range from 6.0 to 16.0 MPa. VGB, EPRI and Värmeforsk water chemistry guide lines and recommendations are used as a reference point. The quality requirement for steam has been referenced from IEC report. As an addition to these guidelines, standard EN129852-12 reinforced in 2003 for the safe use of the pressure boilers has been used as a supportive material. The biggest difference between EU standards and other guideline compilations is that the focus of the EU standards is on the safe use of the pressure boilers, whereas other guidelines aim to promote the economic use of the pressure boilers. This work follows the work of EPRI and VGB. When writing the guidelines, both the safe and the economical production have been thought.

Compared to the heat and power boilers, recovery boilers have special features not found in the other power plants. They are the high heat flux in the boilers, the steam usage in the air pre-heaters, the probable contamination of the process condensates, the great portion of the make-up water in the feed water and the increasing usage of the organic conditioning chemicals. One of the main objectives of this work is the increase of the control of the steam-water cycle in the situations when there is a high concentration of the organic substances in the feed water, when there are possible leakages to the condensates and when the feed water consists 30...40 % of make-up water.

The second important part of the guidelines is to give instructions how to control and follow water chemistry. It emphasizes the use of most comprehensive and reliable on-line analysers combined with the manual sampling and the laboratory analysis. The alternatives for the extensive and time consuming measuring routines have been found from the other standards, e.g. ASME and EPRI. The objective has been to find the required minimum number of the measurements by putting the emphasis on the quality of the measurements instead of quantity.

In addition to the actual guidelines and to the monitoring instructions estimations on the benefits achieved by the better quality water are explained. They include efficiency improvement, decrease in the corrosion rate and minimization of the deposit formation

both in the boiler and in the turbine. In case of being below or over the limits the included tables describe the possible reasons, explain the seriousness of the abnormalities with action limits and give instructions for checks and procedures.

The condensate polishing and the selected technology e.g. mixed bed and softening ion exchange are fundamentally connected to the recovery boiler processes due to occasionally poor quality condensates and due to the use of the organic conditioning chemicals making them demanding processes to run and follow up. Thus, the quality of condensates, the applicability and the functionality of the condensate polishing have been considered as its own entity.

The guidelines do not comment the measures how make up water is processed to the desired quality. It is assumed that from any kind of raw water source it is possible to produce make-up water with the required quality but both the technique and the cost will vary. This needs to be considered when designing a new plant. When necessary the old plants may improve their water quality with the different measures such as scavenger, UV-technology and membrane processes.

This report has been structured in a way it is both the guide book and the water chemistry work book. The guidelines have been shown in the separate tables and figures. They enable the operator or the plant personnel to compare the plant specific values easily to the guidelines given for their boiler depending on the pressure and on the materials in the condensate cycle.

Water Chemistry Guidelines for Recovery Boilers is an easily accessible report that includes the up-to-date information on the water chemistry, on the conditioning chemicals, on the sampling points, on the limit values, on the condensate polishing and on the make-up water quality. The report supports the personnel to select such water chemistry that the economical operation of the plant is possible during the life-time of the boiler and the turbine.

Sisällys

ESIPUHE

FOREWORD

ABSTRACT

1 JOHDANTO	7
2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ.....	9
3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI.....	10
3.1 VESI-HÖYRYKIERTO	11
3.1.1 Syöttövesisäiliö	13
3.1.2 Kattila	13
3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat	14
3.1.4 Lauhdejärjestelmä	16
3.2 VESI-HÖYRYKIERRON EPÄPUHTAUKSIEN LÄHTEET	16
3.2.1 Ulkopuoliset tekijät	17
3.2.2 Sisäpuoliset tekijät	18
3.3 SISÄPUOLINEN KORROOSIO	20
3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue).....	21
3.3.2 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking, SCC).....	21
3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosionmuodot (Under Deposit Corrosion).....	22
3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC).....	23
3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion).....	24
3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion).....	24
3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion).....	24
3.4 KATTILAVESI- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN TAVOITTEET JA VALINTAPERUSTEET	27
3.4.1 Vesikemian tavoitteet	27
3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit.....	27
3.4.3 Syöttövesi ja lauhde	28
3.4.4 Höyry	29
3.4.5 Kattila	29
4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA.....	31
4.1 FOSFAATTIKEMIA	31
4.2 NAOH-KEMIA	36
5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA.....	37
5.1 AMMONIAKKI	38
5.2 AMIINIT	40
5.3 HAPENPOISTO	42
5.3.1 Hydratsiini	43
5.3.2 Karbohydratsidi	44
5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO	44
5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA	45
5.4 LAUHTENPUHDISTUS	46
5.4.1 Pehmennyssuodatin	47
5.4.2 Täyssuolanpoisto	47
6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA.....	50
6.1 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO	50
6.2 NÄYTEPISTEET	52
6.2.1 Lisävesi	54
6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen.....	55
6.2.3 Syöttövesi	57
6.2.4 Kattilavesi	58
6.2.5 Höyry	59

6.3 VESIHÖYRYKIERRON MITTAUKSET JA SEURATTAVAT KOMPONENTIT	59
6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti	60
6.3.2 Johtokyky	61
6.3.3 Happi	63
6.3.4 Kovuus	64
6.3.5 Fosfaatti	64
6.3.6 Silikaatti	64
6.3.7 Rauta ja kupari	65
6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi	65
6.3.9 Hiilidioksidi	65
6.3.10 Orgaaniset aineet	66
6.3.11 Muut mittaukset	66
6.4. VÄHIMÄISVAATIMUKSET VALVONNALLE	67
7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT	68
7.1 TOIMINTARAJAT	69
7.2 HÖYRY	72
7.3 KATTILAVESI	75
7.4 SYÖTTÖVESI	79
7.5 LAUHDE	82
7.6 LISÄVESI	83
8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET	84
8.1 POIKKEAMATILANTEET	84
8.2 TARKISTUS- JA TOIMINTAOHJEET	85
9 KIRJALLISUUS	90

Liite 1. Ohjearviivistelmä

1 JOHDANTO

Tässä ohjearvoesityksessä tuodaan esille nykytilanne ohjearvoista ja sovelletaan niitä soodakattilaympäristöön painealueelle 6,0...16,0 MPa:n. Vertailupohjana on käytetty sekä VGB:n, EPRI:n että Värmeforskin julkaisemia ohjearvosuosituksia. Höyryn laatuvaatimuksissa on viitattu IEC:n raporttiin. Näiden ohjearvoraporttien lisäksi työssä on käytetty tukena v. 2003 vahvistettua paineastioiden turvalliseen käyttöön tähtäävää standardia EN12952-12. EU:n standardien ja muiden ohjearvokokoelmien välillä suurin ero on se, että EU-standardin paneutuessa laitosten turvalliseen käyttöön muut ohjearvot pyrkivät edistämään laitosten taloudellista käyttöä. Sama linja otetaan käyttöön tässä esityksessä. Ohjearvoja kirjattaessa on ajateltu erityisesti taloudellisen käytön varmistamista turvallisen käytön lisäksi.

Verrattuna voimalaitoksiin ja lämpökattiloihin soodakattilalaitoksilla on prosessin tuomia erityispiirteitä, jotka on huomioitu esitystä rakennettaessa. Niitä ovat korkea tulipesärasitus kattilassa, höyryn käyttö polttoilman esilämmittimissä, prosessilauhteiden mahdollinen kontaminoituminen, lisäveden suuri suhteellinen osuus syöttövedessä sekä orgaanisten kemikaalien käyttö. Yhdeksi keskeiseksi tavoitteeksi työssä on asetettu vesihöyrykierron kontrollin ja valvonnan lisääminen tilanteissa, joissa kierrolle tunnusomaista on suuret orgaanisen aineen pitoisuudet, mahdolliset vuodot lauhteisiin ja lisäveden suuri määrä.

Toinen keskeinen osa ohjearvotyössä on vesihöyrykierron laadun valvonnan ohjeistaminen. Se painottuu jatkuvatoimisten mittalaitteiden mahdollisimman kattavaan ja luotettavaan käyttöön yhdistettynä käsin tehtäviin laboratoriomäärityksiin. Varsin mittaviin ja aikaa vieviin mittausrutiineihin on etsitty vaihtoehtoja muista standardeista esim. ASME ja EPRI. Tavoitteena on ollut hakea mittauksille riittävä vähimmäistaso painottaen tehtävien mittausten laatua ja tarkoituksenmukaisuutta määrän sijaan.

Varsinaisten ohjearvojen ja valvontaohjeiden ohella tuodaan esille arvioita, mitä etuja/hyötyjä paremmalla veden laadulla sekä kattilalle että turbiinille on hyötysuhteen, korroosion tai kerrostumien kannalta. Lisäksi on taulukoitu mahdollisia syitä ohjearvojen

alituksiin tai ylityksiin, tuotu esille poikkeamien vakavuutta sekä kerrottu tarkistus- ja toimintaohjeita poikkeamatilanteisiin.

Lauhteenpuhdistus ja sen tekniikka liittyy oleellisesti soodakattilaympäristöön, sillä ajoittainen huono prosessilauhteiden laatu sekä orgaanisten kattilavesikemikaalien käyttö tekevät siitä vaativan ajettavan sekä seurattavan. Tämä koskee sekä sekavaihdinta että pehmennyssuodatinta. Lauhteiden laatua, lauhteenpuhdistuksen tasoa, soveltuvuutta ja tarpeellisuutta on käsitelty omana kokonaisuutenaan.

Ohjearvoesityksessä ei ole otettu kantaa siihen, miten lisävesi käsitellään haluttuun tasoon. On lähdetty siitä, että kaikesta raakavedestä voidaan puhdistaa vaatimusten mukaista vettä, mutta sekä tekniikat että kustannukset veden valmistuksessa voivat muuttua. Tämä tulee ottaa huomioon uutta laitosta suunniteltaessa. Vanhoilla laitoksilla lisäveden laatua voidaan tarvittaessa parantaa eri tekniikoilla (esim. humussuodatin, UV-käsittely ja kalvotekniikat).

Raportti on jäsennelty niin, että se toimii samalla vesikemian oppaana ja työkirjana. Ohjearvot on esitetty sekä kuvina että taulukoina, jolloin oman laitoksen arvoja on hyvä verrata niihin. Tavoitteena on ollut helppolukuinen raportti, josta löytyvät tänä päivänä laitoksilla tarvittavat vesikemian tiedot sekä perusteet kemikaalien, mittauspisteiden, mitattavien suureiden sekä lauhteenpuhdistuksen valinnalle ja lisäveden laadulle.

2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ

Nämä ohjearvot tukevat soodakattilaympäristössä toimivaa henkilökuntaa valitsemaan sellaisen vesikemian, että laitoksen taloudellinen käyttö on turvattu pitkäksi aikaa (> 25 vuotta). Annetut ohjearvot tukeutuvat alalla julkaistuihin suosituksiin esim. EPRI /1/, /2/, VGB /3/ ja Värmeforsk /4/. Pohjana esityksen rakentamisessa näiden ohjearvojen lisäksi on käytetty EN-standardia EN 12952-12 /5/, joka sisältää minimiarvot sekä syöttövedelle että kattilavedelle turvallisen käytön varmistamiseksi. Nyt rakennetut ohjearvot poikkeavat osittain EN-standardista, koska tavoitteena on turvallisen käytön lisäksi taloudellinen käyttö pitkällä aikavälillä.

Ohjearvot on tehty soodakattilalaitosten erityispiirteet huomioiden, mutta niitä voi soveltaa myös muihin lieriökattiloihin. Ohjearvoja noudattamalla saavutetaan parempi vesikemian hallinta, mutta Soodakattilayhdistys ei voi taata, etteivätkö vauriot tästä huolimatta olisi mahdollisia. Kattilat ja vesihöyrypiirit ovat yksilöllisiä ja arvoista tulee löytää kullekin kattilalle riittävä toimintataso. Vesikemian luonteeseen kuuluu myös, että ohjearvojen ylityksistä ja alituksista harvoin seuraa välittömiä ongelmia, mutta ne vaikuttavat kattilan tai muiden vesi-höyry-piirin komponenttien elinikään tai esim. kattilan peittäusväliin.

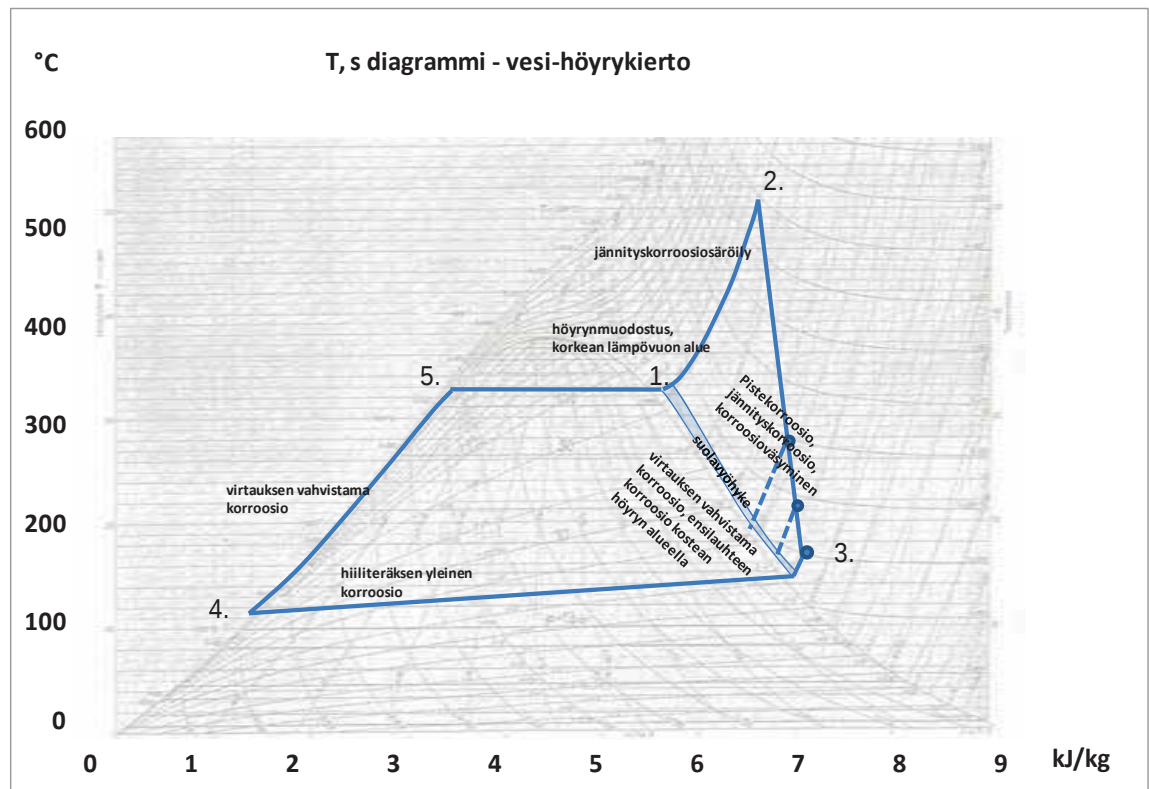
Kattilaveden laadun valvonnan perusteeksi on otettu korroosion ja kerrostumien estäminen höyrystinputkistossa. Samanaikaisesti kattilaveden laadun ohjeistamista on huolehdittu turbiinille menevän höyryn laadusta. Sen laatuvaatimukset noudattavat kansainvälisesti hyväksyttyä IEC:n teknistä määritelmää /6/.

Ohjeistuksessa otetaan kantaa myös syöttöveden ja höyryn kunnostamiseen ja siinä käytettäviin kemikaaleihin. Perusvaihtoehdoksi kattilaveden pH:n säätöön esitetään trinitriumfosfaattia (Na_3PO_4). Soodakattilalaitoksilla orgaanisten kemikaalien käyttö on yleistä. Tässä esityksessä otettiin muista standardeista poiketen mukaan ns. ”hyväksyttävä vesikemian taso” toimintarajaksi, johon orgaanisilla kemikaaleilla vielä pääsee. Varsinainen ohjearvojen optimitaso nojaa pelkästään epäorgaanisten kemikaalien käyttöön.

3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI

Kattilalaitoksen vesi-höyrykierto on keino muuttaa sidottu energia höyryn paisunnan kautta liike-energiaksi ja edelleen sähköenergiaksi tai lämmönsiirron kautta lämpöenergiaksi. Vesi-höyrykiertoa voidaan ajatella myös kattilan jäähdytyskiertona, joka mahdollistaa palamisprosessin ja arvokkaiden kemikaalien erottamisen. Kierrosta voidaan puhua, koska suurin osa vedestä kiertää prosessissa höyrystyen ensin kattilassa ja tulistuen edelleen tulistimissa, paisuen turbiinissa ja lauhtuen takaisin vedeksi lauhduttimissa.

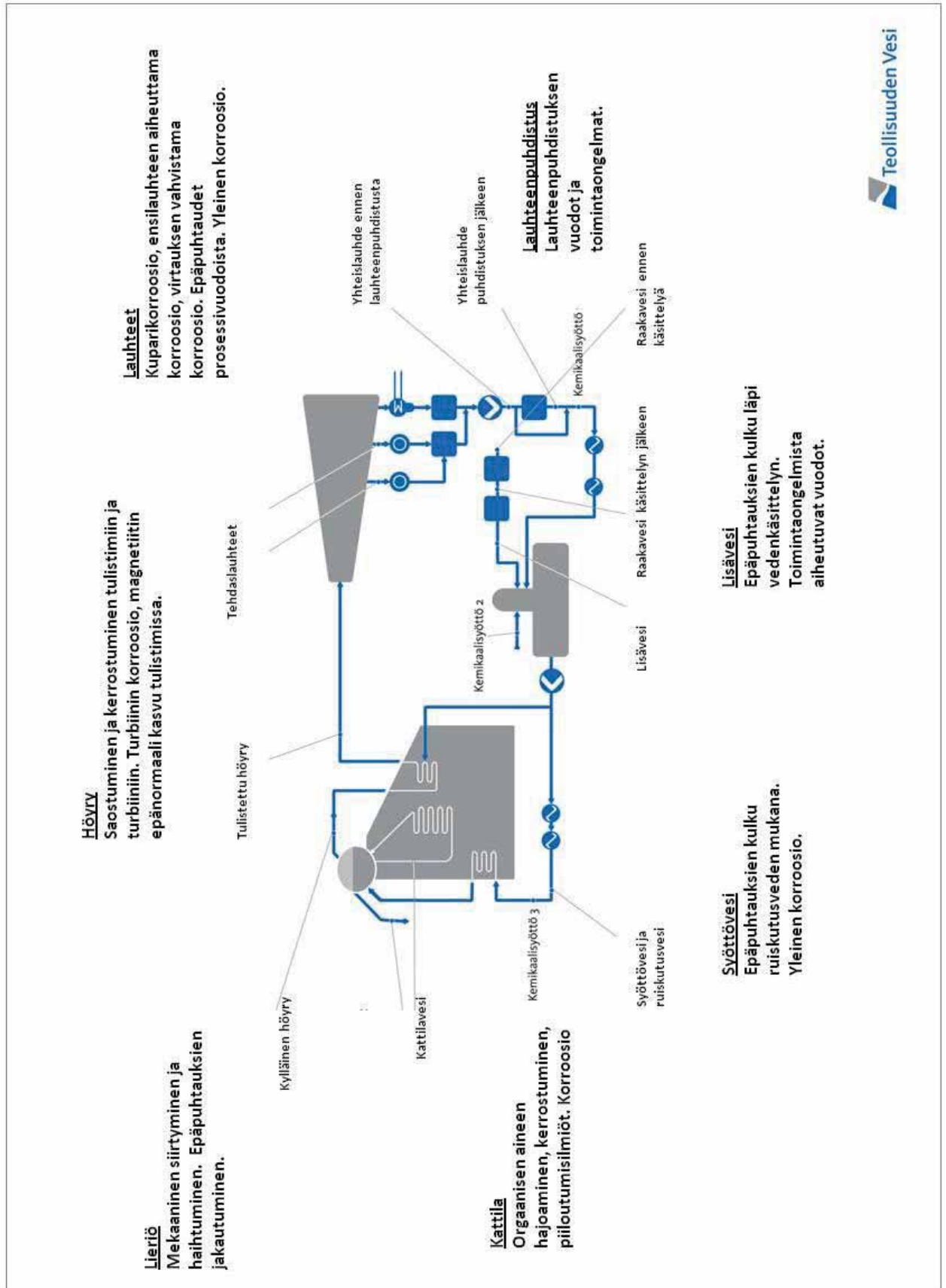
Käytännön prosesseissa vesi sisältää aina epäpuhtauksia, joiden vaikutusta vesi-höyrykierron prosessin osiin yritetään minimoida vesikemian keinoin. Onnistunut vesikemia vaatii prosessin kriittisten komponenttien ja toimintojen tunnistamista. Tarkastelemalla vesi-höyrykiertoa termodynaamisen kuvaajan avulla (kuva 1) voidaan pitkälle päätellä, mitkä korroosio- tai kerrostumamuodot ovat missäkin prosessin osassa mahdollisia. Vesi-höyrykierron ja vesikemian ymmärtäminen sekä hallinta vaativat veden ja siinä olevien epäpuhtauksien käyttäytymisen ymmärtämistä.



Kuva 1. Esimerkki 11,0 MPa:n soodakattilan T, s diagrammista, 1. – 2. höyryn tulistus, 2. – 3. höyryn paisuminen turbiinissa, 3. – 4. lauhtuminen/höyryn käyttö, 4. – 5. syöttöveden esilämmitys, 5. – 1. kattila.

3.1 Vesi-höyrykierto

Kuvassa 2 esitetään periaatekuva vesi-höyrykierrosta sekä sen pääkomponenteista. Kuvassa mainitaan myös epäkäytettävyyttä aiheuttavia tekijöitä. Syöttövesisäiliö, kattila, tulistimet, turbiini ja lauhdejärjestelmä ovat vesi-höyrykierron kannalta kriittisiä komponentteja.



Kuva 2. Vesi-höyrykierron pääkomponentit ja kierron yleisimpiä epäpuhtauksien lähteitä.

3.1.1 Syöttövesisäiliö

Syöttövesisäiliössä suoritetaan kaasunpoisto ja sekoitetaan lisävesi sekä lauhde. Usein myös ns. haihtuva alkali lisätään kiertoon syöttövesisäiliössä. Lisäveden ja lauhdeiden mukana tulevat epäpuhtaudet näkyvät lähes välittömästi syöttövedessä. Kaasunpoiston tarkoitus on poistaa syöttöveden sisältämä happi (O_2) ja vapaa hiilidioksidi (CO_2). Hapen poisto on kaasunpoistimessa yleensä hyvin tehokasta. Happitaso < 5 ppb O_2 saavutetaan helposti. Hiilidioksidin poistaminen on vaikeampaa. Hiilidioksidi muodostaa haihtuvana alkalina käytetyn ammoniakin ja/tai amiinin kanssa vasta korkeammissa lämpötiloissa hajoavia karbonaatteja ja bikarbonaatteja. Ammoniumkarbonaatin hajoaminen alkaa $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ yläpuolella. Syöttöveden sisältämät epäpuhtaudet kulkeutuvat mahdollisen tulistetun höyryn lämpötilan säädön ns. ruiskutuksen kautta suoraan tulistimiin.

3.1.2 Kattila

Ekonomaiserin (syöttöveden esilämmitin) on prosessin osa, jossa vesi ensimmäistä kertaa kohtaa erittäin kuumia putkipintoja. Veden lämpötilan nousu laskee mm. kovuussuolojen ja raudan oksidien liukoisuutta. Usein lauhdejärjestelmän korroosiotuotteet päätyvät juuri ekonomaiserin putkipinnoille.

Kattilaan asti päässeet haihtumattomat saostuvat kovuussuolat tai korroosiotuotteet aiheuttavat kattilan korkean lämpövuon alueella suuren vaurioriskin. Silikaatti (SiO_2) saostuu yhdessä muiden epäpuhtauksien kanssa aiheuttaen kovia vaikeasti poistettavia kerrostumia. Kerrostumat huonontavat kattilan hyötysuhdetta, aiheuttavat putkimateriaalien ylikuumenemista sekä tarjoavat ympäristön kerrostumien alaisille korroosioilmiöille. Ylikuumeneminen lyhentää kattilaputkien elinikää ja johtaa pahimmillaan putkivaurioon sekä kattilaräjähdykseen.

Kattilavesi ja kylläinen höyry erotetaan kattilan höyrylieriössä. Epäpuhtaudet liikkuvat höyryyn sekä mekaanisesti että haihtumalla. Mekaanisella siirtymisellä tarkoitetaan pisaroina siirtyviä epäpuhtauksia, kun taas haihtua voivat vain höyryyn liukenevat epäpuhtaudet. Haihtuvien epäpuhtauksien lisäksi höyryyn liikkuvat myös haihtuvat

syöttövesikemikaalit. Sekä mekaaniseen että haihtumiseen perustuva epäpuhtauksien liikkuminen kasvaa lieriöpaineen kasvaessa. Haihtuvien syöttövesikemikaalien liikkuminen höyryyn vähenee paineen kasvaessa. Mekaaninen siirtyminen on pääasiallinen tapa, jolla epäpuhtaudet liikkuvat höyryyn alle 16,0 MPa:n kattiloissa. Tätä alhaisemmissa paineissa haihtuminen on merkittävää vain silikaatin, kloridin (Cl) ja kuparin (Cu) liikkumisessa. Arvioitaessa epäpuhtauksien liikkumista höyryyn on huomioitava epäpuhtauksien muuttuminen kattilassa. Orgaaniset yhdisteet hapettuvat ja hajoavat pienemmiksi helpommin höyryyn liikkuviksi haihtuviksi yhdisteiksi ja suolat jakaantuvat neutraaleiksi emäksisiksi ja happamiksi yhdisteiksi. Esimerkiksi kloridi liikkuu höyryyn happamana suolahappona (HCl) helpommin kuin ammoniumkloridina (NH₄Cl).

Höyryn lämpötilan nosto tapahtuu tulistimissa. Höyryyn mekaanisesti liikkuneet liukenemattomat yhdisteet kerrostuvat helposti tulistinputkien pinnoille. Kerrostumien lisäksi tulistinputket ovat korkeasta lämpötilasta johtuen alttiita magnetiittikalvon epänormaalille kasvulle. Liian paksu oksidikalvo tulistimissa johtaa putkimateriaalien ylikuumenemiseen ja putkirikkoihin. Riippuen tulistuslämpötilasta ja käytetystä materiaalista voi sallitun ja liian paksun magnetiittikerroksen ero olla hyvinkin pieni. Höyryputken sisäpuolinen magnetiittikalvo korottaa materiaalin lämpötilaa 1 °C jokaista µm kohden. Ylikasvaneesta magnetiittikalvosta irtoaa myös helposti kiintoainetta, joka aiheuttaa eroosioaurioita höyryturbiinin alkupäässä.

3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat

Höyryn paisuessa höyryturbiinissa sen sisältämien epäpuhtauksien liukoisuus höyryyn pienenee. Riippuen epäpuhtauksien pitoisuuksista höyryliukoisuudesta ja koostumuksista kerrostuvat ne eri kohtiin höyryturbiinia. Korkeapaineosaan ja siitä eteenpäin muodostuvat pääsääntöisesti rauta-, fosfaatti- ja mm. kuparikerrostumat. Turbiinin loppupäästä löytyvät silikaatti- ja natriumkerrostumat. Nämä yleensä inertit kerrostumat eivät pääsääntöisesti aiheuta turbiiniin korroosio-ongelmia. Ne huonontavat turbiinin hyötysuhdetta, aiheuttavat värinöitä ja rasittavat aksiaalilaakereita. On huomattava, että tulistimista irtoava kiinteä rauta aiheuttaa turbiinin etupäässä eroosiokorroosioita ja että kerrostumat aiheutuvat höyryssä liukoisena olevista komponenteista.

Korroosioaurioitakin esiintyy turbiineissa. Tällöin kyseessä on useimmiten suolan (NaCl) ja natriumhydroksidin (NaOH) aiheuttama jännityskorroosio ja säröily matalapaineosan siipien liitoksissa sekä pinnoilla. Höyryturbiinin huonot kuivauskäytännöt johtavat säilöntäkorroosioon. Tällöin kostea happipitoinen ilma muodostaa siivillä olevan suolan kanssa hyvin korrodoivan ympäristön. Käytön aikana suolavyöhyke ns. ”Salt Zone” on se alue höyryturbiinissa, jossa ensimmäisten turbiinissa muodostuneiden vesipisaroiden ja suolojen seos on kiehumispisteessä. Suolavyöhykkeellä epäpuhtaudet konsentroituvat ja pitoisuudet ovat moninkertaisia päähöyrystä mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna aiheuttaen korroosioväsymistä. Höyrynkosteuden ollessa tasolla 1 – 4 % esiintyvä ensilauhde voi olla kondensoituvien happojen johdosta hyvin hapanta ja aiheuttaa ns. ensilauhteen korroosioita. Pisaroiden aiheuttamaa eroosiokorroosiota tavataan vasta höyrynkosteuden ylittäessä 10 %, joskin paikallisia eroja höyrynkosteudessa ja pisaran muodostuksessa saattaa olla.

Höyrylinjoissa ja prosessihöyrynkäyttökohteissa vallitsevat ankarat olosuhteet. Lämpötilaerot, paineen pudotus, paikalliset lauhtumisolmat ja suuret virtausnopeudet saattavat aiheuttaa höyrynkäadussa sellaisia muutoksia, jotka johtavat vaurioalttiisiin olosuhteisiin. Kun höyrynkä laatu säilyy eikä osittaista lauhtumista tai paineen pudotusta tapahdu on laitteiden käyttö vesikemiamielessä helpompaa. Höyrynkä kyllästyessä ja muuttuessa kaksifaasiseksi tai osittain lauhtuessa on vesifaasin hallinta kemiallisesti haastavaa. Matalapainehöyryä käytettäessä voidaan aina olettaa ns. kaksifaasitilanne. Materiaali- ja kemikaalivalinnat ovat keskeisessä asemassa hallittaessa matalapaineisen höyrynkä korrodoivaa luonnetta. Syöttöveden ja lauhteen alkalointiin käytettävän kemikaalin on lauhtuttava ja alkaloitava jo ensimmäiset lauhtepisarot, jotta vesifaasin kanssa tekemisissä oleva oksidikalvo kykenee suojelemaan metallipintoja. Epäorgaanisten ja orgaanisten happojen jakautuminen vesi-höyryfaasin välillä on vettä suosivaa ja happaman ensilauhteen muodostuminen on todennäköistä. Tärkeää on myös hallita esimerkiksi erilaisten haihdutusprosessien aiheuttama alkaloivan kemikaalin jakautuminen.

3.1.4 Lauhdejärjestelmä

Lauhdutin on vesi-höyrykierron yksi korroosiolle alttiimmista prosessin osista. Lauhteen puoleiset ongelmat johtuvat usein joko putkivärähtelyistä tai kuparimateriaaleja käytettäessä, ammoniakkin aiheuttamasta korroosiosta. Väsymismurtumiin johtavia lauhdutinputkivärähtelyjä voivat aiheuttaa suuret höyrynvirtausnopeudet erityisesti kuormitusvaihteluiden ja pikasulkujen aikana. Alipaineessa toimivien lauhduttimien esimerkiksi kaukolämpölämmönvaihtimien ilmavuotojen seurauksena lauhteeseen voi päästä happea ja hiilidioksidia. Suuret ilmavuodot saattavat aiheuttaa pistekorroosiota. Alipaineisten lauhduttimien vakuumikaasunpoisto on tehokas keino poistaa happi, mutta hiilidioksidi liukenee lauhteeseen ja päättyy syöttöveteen. Prosessihöyryä tuottavien kattiloiden lauhdeprosessit toimivat ylipaineessa eikä alipaineen tuomaa ilmavuoto-ongelmaa ilmene. Vesijäähdytteiset lauhduttimet ovat usein ilmajäähdytteisiä ongelmattomampia. Ilmajäähdytteisissä lauhduttimissa ilmenee usein vesijäähdytteisiä suurempaa korroosiota ja siten raudan liikkumista.

3.2 Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet

Tarkasteltaessa vesi-höyrykierron puhtautta vaarantavia tekijöitä ja toimintoja voidaan tehdä jako kierron ulkopuolisiin ja sisäpuolisiin tekijöihin (taulukko 1). Jaolla on merkitystä ongelmien ratkaisutilanteissa ja prosessisuunnittelussa.

Taulukko 1. Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet.

Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet	
ulkopuolinen tekijä	sisäpuolinen tekijä
lisävesilaitos	lauhdutin ja jäähdytyskierrot
kemikaaliohjelma	ruiskutusvesi
säilöntä	lauhteenpuhdistus laitos
prosessilauhteet	prosessilaitteet ja -putkisto
peittäus	kattila
vesipainekoe	ylös- ja alasajot
kunnossapito toiminta	

3.2.1 Ulkopuoliset tekijät

Lisävedellä korvataan vesi-höyrykierron hävikit esimerkiksi kattilan ulospuhallukset ja likaantuneet lauhteet. Lisävesilaitoksen ja lisäveden merkitys vesi-höyrykierron puhtauteen on ratkaiseva. Merkitys korostuu soodakattilaprosessissa, jossa lisäveden määrä on suuri, keskimäärin 30 % syöttöveden määrästä. Esimerkiksi voimakattiloilla lisäveden määrä on noin 0,5 – 2 % syöttövedestä. Tämän takia lisäveden laatu on soodakattilaprosessissa lähtökohtaisesti oltava parempaa kuin voimakattiloilla. Lisäveden mukana syöttöveteen mahdollisesti joutuvia epäpuhtauksia ovat: ioninvaihtohartsit ja niiden hajoamistuotteet, elvytyskemikaalit, natrium, silikaatti sekä orgaaninen aines.

Korroosion hallitsemiseksi ja kerrostumien ehkäisemiseksi kattilalaitoksella on käytössä kemikaaliohjelma. Kemikaaliohjelman valinnassa huomioidaan mm. lieriöpaine, vesi-höyrykierrossa käytetyt materiaalit ja prosessisuunnitteluvaiheessa tunnistetut ongelmakohdat. Epäpuhtauksia vesi-höyrykiertoon päätyy kemikaalien laimennusvesien myötä. Käytettäessä orgaanisia kemikaaleja lisäävät näiden kemikaalien hajoamistuotteet orgaanisten happojen ja hiilidioksidin määrä kierrossa.

Huomattava määrä vakavista korroosiovaurioista tapahtuu laitoksen seisokin aikana. Puutteelliset tai väärät säilöntäkäytännöt johtavat hapen ja hiilidioksidin pääsyyn vesi-höyrykiertoon ja aiheuttavat ns. säilöntäkorroosiota.

Prosessilauhteet saattavat sisältää käyttökohteestaan vuotaneita epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet voivat olla orgaanista ainesta, lipeää, suolaa, happea, hiilidioksidia ja silikaattia tai prosessilaitteiden ja putkistojen korroosiotuotteita.

Peittäus on uuden kattilan käyttöönoton yhteydessä tehtävä putkipintojen puhdistus ennen höyryntuotannon aloittamista. Peittauksella voidaan tarkoittaa tapauksesta riippuen täysimittaista happopesua ja neutralointia, rasvanpoistoa tai näiden yhdistelmää. Suojaava magnetiittikalvo voi muodostua vain puhtaalle metallipinnalle. Suoritettaessa peittausta käytössä olleelle kattilalle tulee peittauksen tarve perustua prosessin kriittisimmän kohdan analysointiin. Toimenpide on raskas ja riskialtis eikä siihen tule lähteä harkitsemattomasti.

Hyvällä vesikemialla peittäusväliä voidaan huomattavasti pidentää. Äärimmäiset tilanteet, kuten suuren öljymäärän tai suolamäärän vuotaminen kattilaan saattaa johtaa peittäustarpeeseen nopeastikin. Yleisesti voidaan todeta tulipintojen lämpökuormitusten lisääntymisen, mahdollisesti kerrostumavauriolle alttiimpien kattilakonstruktioiden ja korkeampien kattilapaineiden lisäävän peittäustarvetta. Peittauksen jäljiltä kattilaan voi jäädä rasvanpoistokemikaalien jäämiä, happamia korroosiotuotteita ja peittäushappojen jäämiä.

Uuden prosessinosan vesipainekokeessa tulee aina käyttää täyssuolanpoistettua vettä ts. lisävetä. Lisäksi vesipainekokeessa käytettävään veteen on annosteltava märkäsäilönnässä käytettävä kemikaaliseos. Käytettäessä muuta vettä vesipainekokeessa altistetaan prosessinosa vakavalle korroosioauriolle.

Vesi-höyrypiiriin liittyviä venttiilejä, säiliöitä ja mm. putkia joudutaan ajoittain vaihtamaan tai korjaamaan. Kunnossapitotoimintaan lasketaan myös seisokin aikaiset tarkastukset. Kunnossapitotoiminnan seurauksena vesi-höyrykiertoon voi joutua mm. rasvoja, öljyä ja silikaattia.

3.2.2 Sisäpuoliset tekijät

Lisäveden ja prosessilauhteiden lisäksi lauhdutin ja muut jäähdytysvuodot ovat yleisin syy epäpuhtauksien pääsyyn vesi-höyrykiertoon. Jäähdytysvesivuodon ei tarvitse olla suuri nostaakseen epäpuhtauspitoisuuksia vesi-höyrykierrossa. Riippuen jäähdytysvedestä kiertoon voi vuotaa kovuutta (Ca ja Mg), natriumia, kloridia, sulfaattia (SO₄), silikaattia sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Jäähdytysverkon epäpuhtaudet sekä raudan ja kuparin korroosiotuotteet kulkeutuvat vuotojen myötä vesi-höyrykiertoon.

Ruiskutusvesi on epäpuhtauksien ohituskaista suoraan tulistetun höyryn joukkoon. Haihtumattomat epäpuhtaudet ovat suurelta osin poistettavissa kattilassa eivätkä pääse vaarantamaan tulistimia. Ruiskujen kautta tulistimiin päätnyt suola aiheuttaa välittömän kerrostumisriskin ruiskutuslaitteistossa ja tulistinputkissa.

Lauhteenpuhdistuslaitos koostuu yleisimmin patruunasuodatuksista, pre-coat suodatuksista, ioninvaihdosta tai näiden yhdistelmästä. Kaikki lauhteenpuhdistusprosessit voivat vuotaa epäpuhtauksia vesi-höyrykiertoon. Epäpuhtaudet voivat olla orgaanisia aineita, ioninvaihtohartseja ja niiden hajoamistuotteita sekä elvytyskemikaaleja. Lauhteenpuhdistuksen ioninvaihdon käyttöolosuhteet ovat merkittävästi erilaiset kuin lisävesilaitoksen ioninvaihtoprosessin; epäpuhtauksien pienet pitoisuudet, korkea pH ja alkaloivien kemikaalien suuret pitoisuudet, virtausnopeus sekä lämpötila. Nämä seikat tekevät lauhteen ioninvaihdosta prosessin, joka vaatii tarkkaa valvontaa. Muutokset vesi-höyrykierron saattavat johtaa esim. jo sidotun silikaatin nopeaan vuotamiseen käsiteltyyn lauhteeseen. Voidaan todeta, että 100 % lauhteen ioninvaihdolla varustetun laitoksen vesikemian valvonta on suurimmalta osin lauhteenpuhdistuslaitoksen valvontaa.

Prosessilaitteet ja -putkistot ovat alttiita korroosiolle siinä missä muukin prosessi. Korroosiotuotteiden lisäksi prosessilaitteista ja -putkistoista vesi-höyrykiertoon pääsee epäpuhtauspitoisuuksia mm. pumppujen tiivistevesivuotojen ja mahdollisten ilmavuotojen myötä.

Kattilan tarkastelu vesi-höyrykierron sisäisenä epäpuhtauksien lähteenä perustuu jo aiemminkin esillä olleeseen kemiallisten komponenttien muuttumiseen kattilaolosuhteissa. Orgaaniset epäpuhtaudet hajoavat ja liikkuvat kattilasta höyryyn. Lauhduttimen, lisäveden ja mm. prosessivuotojen kautta kiertoon päätnyt hiilidioksidi haihtuu höyryyn. Kattilaveden puhtautta pidetään yllä riittävällä jatkuvalla ulospuhalluksella höyrylieriöstä. Ulospuhalluksen ollessa riittämätön rikastuvat epäpuhtaudet ja höyryn puhtaus vaarantuu. Kattilaveden epäpuhtauksien, kuten suolojen ja orgaanisen aineen liiallinen väkevöityminen johtaa kattilaveden kuohumiseen lieriössä. Tällöin epäpuhtauksien mekaaninen siirtyminen on monin kerroin suurempaa kuin normaaleissa käyttöolosuhteissa. Epäpuhtaudet lisäävät tulistimien magnetiittikalvon epänormaalia kasvua.

Kattilalaitoksen ylös- ja alasajokäytännöillä on suuri merkitys vesi-höyrypiirin kuntoon. Toistuvat käynnistykset sekä suuret kuormanmuutokset aiheuttavat magnetiittikalvon irtoamista, lisäävät riskiä paikallisista keittämisläpilyistä, vaikeuttavat fosfaattikemian

hallintaa, aiheuttavat ilmapuotoja ja kattilan kiertosuhteen muutoksia sekä ruiskutusveden suhteellisen määrän muutoksia. Hyvät ylösajokäytännöt sisältävät lauhteen kanaaliin ajoa, rauhallista tehonnostoa, oikeinajoitettua reduktioajoa sekä höyrynpuhtauden seuranta. Huonoilla ylösajokäytännöillä saatetaan turhaksi pitkäjänteinen vesikemian ylläpito.

3.3 Sisäpuolinen korroosio

Soodakattilalaitosten yleisin putkimateriaali on niukkaseosteinen teräs. Teräksen käyttö vesi-höyrykierron putki- ja muuna rakennemateriaalina perustuu siihen, että teräkselle saadaan muodostumaan syöpymistä kestävä oksidikalvo. Magnetiitti (Fe_3O_4) on se oksidimuoto, joka muodostuu puhtaan teräksen pinnalle. Vesikemian pelkistäviä olosuhteita vähennettäessä lisääntyy hematitiini (Fe_2O_3) muodostuminen. Hallittu sekaoksidikalvo, jossa hematitiini ”tilkitsee” magnetiittikalvoa on kaikkein tehokkain tunnettu suoja teräksen syöpymistä vastaan.

Parhaimmillaan suojaava oksidikalvo on muutaman mikronin, myöhemmin noin parinkymmenen mikronin paksuinen erittäin tiivis suojakalvo. Suojakalvona oksidikalvo toimii jos:

- suojakalvo on huokosvapaa, särötön ja yhtenäinen niukkaliukoinen kerros
- suojaus on niin tehokas, että laitteille suunniteltu tekninen käyttöikä voidaan saavuttaa
- laitoksella toteutettu vesikemia kykenee ylläpitämään suojakalvon ja sen nopean uudistumisen tilanteissa, joissa se on syystä tai toisesta vaurioitunut.

Kattilalaitoksen käytöstä johtuvat nopeat kuorman muutokset, mitoitettua suuremmat lämpövuot ja poikkeustilanteet vaarantavat oksidikalvon. Myös erilaiset korroosioilmiöt vaarantavat oksidikalvon suojaavuuden ja siten myös itse teräksen.

Korroosio itsessään on sähkökemiallinen prosessi, joka on vahvasti riippuvainen lämpötilasta, liuenneiden aineiden laadusta ja pitoisuudesta, pH:sta ja materiaalista. Vesi-höyrykierrossa tavataan useita eri korroosiomuotoja, joista tavallisimmat ovat mm.

korroosioväsyminen, jännityskorroosioilmiöt, kerrostumien alla kehittyvät korroosionmuodot sekä virtauksen vahvistama korrosio.

3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue)

Korroosioväsyminen on erityisesti huippukuormalaitoksia ja muusta syystä vain ajoittain käytössä olevia laitoksia vaivaava korroosionmuoto. Se esiintyy myös kaikissa laitoksissa, joissa esiintyy riittävän suuria vaihtosuuntaisia syklisiä jännityksiä ja termisiä vaihteluita (kuormanmuutokset, ylösajot) sekä värähtelyjä (ulospuhalluslinjat, kaasunpoistimet). Myös pH:n edestakaiset muutokset vähentävät prosessin kykyä vastustaa korroosioväsymistä. Korroosioväsyminen vaivaa sekä hiiliteräksiä että austeniittisia teräksiä.

Korroosioväsyminen voi ilmentyä sekä vesi- että höyryfaasissa, joten sen esiintymiskohtia voivat olla niin kattilaputket kuin tulistimetkin ja turbiini. Jo normaali hapettuminen on riittävä tekijä tarpeeksi voimakkaiden jännityssykliden ollessa kyseessä. Korroosioväsymisen seurauksena putkesta voi löytyä satoja läpi seinämän eteneviä säröjä, jotka lopulta johtavat putkirikkoon.

3.3.2 Jännityskorrosio (Stress Corrosion Cracking, SCC)

Jännityskorrosion aiheuttaa vetojännitys ja korrosio yhdessä. Jännitys voi olla kuormituksen aiheuttamaa tai jäännösjännitystä, joka on seurausta materiaalin muokkaamisesta esim. kylmämuokkauksesta, leikkaamisesta, lävistämisestä, hitsauksesta tai lämpökäsittelystä. Korroosiota jännityskorroosiotapauksissa aiheuttavat tyypillisesti vapaa natriumhydroksidi hiiliteräkselle ja sen lisäksi kloridi ja sulfaatti austeniittisille teräksille. Hiiliteräksen jännityskorrosio on harvinainen ja on seurausta huomattavan suurista NaOH-pitoisuuksista. Jännityskorroosiossa säröt etenevät pitkin raerajoja, kun taas korroosioväsymisessä särö etenee tyypillisesti suoraan läpi seinämän.

Jännityskorrosio voi esiintyä sekä vesifaasissa (kattilassa ja syöttövesijärjestelmässä) että höyryfaasissa (tulistimissa ja turbiinissa). Jännityskorroosioriskiä voidaan pienentää jäännösjännitysten poistamisella.

3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosiomuodot (Under Deposit Corrosion)

Löyhästä magnetiittikalvosta irtoaa jatkuvasti hiukkasia kiertoveteen. Neutraalissa vedessä nämä hiukkaset ovat kolloidimuodossa ja alkalisessa vedessä ne muodostavat suurempia kiinteitä hiukkasia. Paitsi raudan oksideja (Fe_3O_4 ja Fe_2O_3) on vedessä teräksen seosmetallien mm. kromin (Cr), nikkelin (Ni) ja mangaanin (Mn) oksideja. Suurina pitoisuuksina hiukkaset voivat aiheuttaa ohuiden mittaputkien tukkeutumista, venttiilien kiinnijuuttumista sekä lämpöpinnoille saostuneena pintalämpötilan nousua. Hiukkasten lisäksi kerrostumia voi syntyä myös veteen liuenneista suoloista. Suolat saavuttavat kyllästymisasteen joko väkevöitymisen tai lämpötilan kohoamisen aiheuttaman liukoisuuden pienenemisen takia. Kerrostumia muodostuu kohtiin, joissa vesi kohtaa kuumia lämpöpintoja, ilmenee virtauksen epäjatkuvuuskohtia tai suuria virtausnopeuksia, tapahtuu paikallista filmikiehumista tai kupla- ja filmikiehumisen vaihteluita.

Huokoinen kerrostuma tarjoaa paikan happo- ja emäspitoisuuksien konsentroitukselle. Kerrostuman alaisista korroosiomuodoista tunnistetaan yleisimpinä emäskorroosio, vetyhyökkäys ja happokorroosio.

Emäs- ja happokorroosio kehittyy kerrostumien alla, kun voimakkaasti emäksiset tai happamat epäpuhtaudet rikastuvat kattilan kuumimmissa kohdissa rautapitoisten kerrostumien alle. Huokoinen kerrostuma päästää liukoisen epäpuhtauden kerrostuman alle. Kerrostuman alla tapahtuvan kiehumisen seurauksena vesihöyry vapautuu takaisin kerrostuman läpi jättäen haihtumattoman epäpuhtauden rikastumaan kerrostuman alle.

Käytettäessä fosfaattikemikaalia kattilaveden alkalointiin voi kemian huono hallinta erityisesti kattilan ylös- ja alasajotilanteissa sekä jatkuva käytönaikainen kemikaalin yliannostelu johtaa kattilaveden väärään natrium/fosfaattisuhteeseen ($\text{Na}:\text{PO}_4$). Seurauksena voi olla joko emäskorroosio tai useimmin ns. hapan fosfaattikorroosio. Hapan fosfaattikorroosio on mahdollinen vain käytettäessä alhaisen moolisuhteen fosfaattikemikaaleja (di- tai mononatriumfosfaatti). Epäpuhtaudet konsentroituvat kerrostumien alle, joiden muodostumista suuret fosfaattipitoisuudet edistävät. Happaman fosfaattikorroosion tuotteena syntyy marsiittia (NaFePO_4).

Vetyhyökkäys on seurausta edellä esitetystä kerrostuman alaisesta emäs- tai yleisemmin happokorroosioista. Kerrostuman alla alkaa voimakas vetyä muodostava korroosioreaktio, jonka seurauksena osa vetyatomeista diffundoituu teräkseen. Vetyatomit muodostavat raerajoille joko vetyä tai teräksestä sieppaamansa hiilen kanssa metaania. Muodostuneet kaasut eivät pääse diffundoitumaan teräksen läpi takaisin kattilaveteen vaan kerääntyvät raerajalle. Lopulta kaasunpaine erottaa rakeet toisistaan aiheuttaen jatkuvan raerajaa pitkin etenevän mikrosärön. Säröjen yhtyessä teräksen lujuus vähitellen alenee aiheuttaen lopulta paksuseinäisen repeämän.

3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC)

Virtauksen vahvistama korroosio on ilmiö, jossa putken sisäpuolta suojaava oksidikalvo pyyhkiytyy ohi virtaavaan fluidiin (vesi tai vesi/höyryseos) nopeammin kuin uutta magnetiittia ehtii muodostumaan. Tällöin putki jää suojaamattomaksi ja altistuu hyvin nopealle korroosiolle.

Suuret virtausnopeudet, hydrodynamiikka mm. virtauksen epäjatkuvuuskohdat ja lämpötila-alue 130 – 180 °C lisäävät hiiliteräksen altistumista tälle korroosimuodolle.

Virtauksen vahvistamaa korroosiota ovat ns. yksifaasi-korroosio ja kaksifaasi-korroosio. Ensimmäisessä tapauksessa prosessissa on vain vesi/lauhde ja jälkimmäisessä veden ja höyryn seos. Huomattavaa on, että korroosion aiheuttaa aina vesifaasi. Riippuen kumpi ilmenemismuoto on kyseessä, voidaan sitä vähentää joko nostamalla vesifaasin pH:ta (kaksifaasi-korroosio) tai nostamalla sekä pH:ta että redox-potentiaalia (yksifaasi-korroosio). Muina keinoina ovat maltillisten virtausnopeuksien lisäksi kromia tai molybdeenä (Mo) sisältävien materiaaliin käyttäminen. Lämpötilan noustessa yli 250 °C ja pH:n ollessa yli 9,5 virtauksen vahvistaman korroosion ilmeneminen on epätodennäköistä.

3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion)

Yleisemmin happokorroosio esiintyy yhtenä ns. kerrostumien alaisista korroosimuodoista, mutta suurien happopitoisuuksien seurauksena veden pH voi pudota niin alas, että havaitaan selkeä metallihävikki. Happokorroosio aiheuttaa tasaisen oksidikalvon tuhoutumisen ja siten puhtaan metallipinnan korrodoitumisen, joka useimmiten havaitaan uramaisena korroosiojälkenä.

Happokorroosiota on silmämääräisesti vaikea erottaa korkean pH:n aiheuttamasta emäskorroosioista/lipeähauraudesta. Kuten happokorroosio niin myös emäskorroosio esiintyy yleisemmin kerrostuman alaisena korroosiona. Kerrostumissa esimerkiksi NaOH-pitoisuudet konsentroituvat helpommin.

3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion)

Käytön aikainen happikorroosio on harvinainen. Yleisempää on, että happikorroosio iskee huonojen säilöntäkäytäntöjen seurauksena. Kuivasäilönnässä prosessin osat tulee tyhjentää vedestä ja kuivata. Säilöntää pidetään yllä tarkistamalla prosessissa kiertävän säilöntäilman suhteellinen kosteus säännöllisesti. Kuivasäilönnän onnistumisen kannalta on keskeistä saada prosessi tyhjennettyä tehokkaasti. Varsinkin riipputulistimiin jää helposti vettä, johon ilman happi liukenee aiheuttaen syviä puolipallon muotoisia korroosiokuoppia. Huomattavaa on, että seinämän kulumisen lisäksi happi aiheuttaa jännityskeskittymiä, jotka voivat johtaa jännitysriippuviin vauriomekanismeihin. Märkäsäilönnässä happikorroosion riskiä torjutaan annostelemalla hapenpoistokemikaalia säilöttävään prosessin osaan.

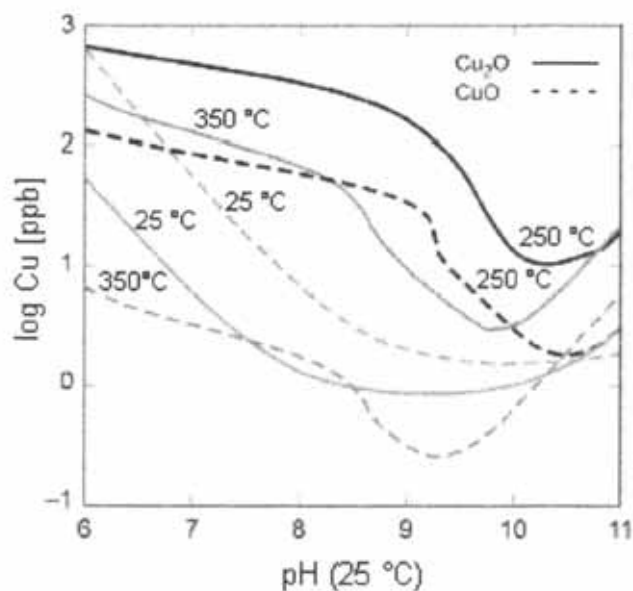
Käynnin aikana happikorroosio voi ilmetä syöttövesijärjestelmässä, korkeapaine-esilämmittimissä ja ekonomaisereissa. Tällöin happipitoisuuksien on oltava merkittävästi koholla.

3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion)

Laitoksien, joiden kierroissa tai prosessilaitteissa on käytetty kuparimateriaaleja, vesikemian hallinta on osittain erilaista kuin ilman kuparia olevien laitosten. Kuparimateriaalien pinnalle muodostuu suojaava oksidikalvo, jossa kupari voi esiintyä

useilla eri hapetusasteilla. Kuparin taipumus muodostaa passiivinen oksidikalvo on pienempi kuin teräsmateriaaleilla. Pääasiallisesti kuparimateriaalien oksidikalvo muodostuu kupari(I)oksidista (Cu_2O). Kalvon kasvaessa kupari(I)oksidi voi hapettua edelleen kupari(II)oksidiksi (CuO). Kupari(I)oksidi on suojaavampi kuin kupari(II)oksidi. Vesikemian tulee pyrkiä tämän muodon ylläpitämiseen. Alle $100\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa kuparimateriaalien pinnan oksidimuoto määräytyy pääasiassa redox-potentiaalin, eli hapetus/pelkistys-potentiaalin perusteella. Pelkistävissä olosuhteissa kuparimateriaalien pinnalla oleva kerros muodostuu kupari(I)oksidista. Olosuhteiden muuttuessa pelkistäviksi hapettaviksi oksidikalvo muuttuu helpommin kupari(II)oksidiksi. Hapettavissa olosuhteissa kuparin liukenemisnopeus on keskimäärin kolme kertaa suurempi verrattuna pelkistäviin olosuhteisiin. Kuparin korroosio ja liukeneminen on suurimmillaan redox-potentiaalin ollessa välillä $-50 - +50\text{ mV}_{3\text{M}\text{AgCl}}$.

Kuparioksidien (CuO ja Cu_2O) liukoisuus veteen alle $100\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa on vähäistä. Liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa ja saavuttaa maksiminsa $200 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ välillä. Korkeammissa lämpötiloissa kuparioksidien liukoisuus on riippuvainen vallitsevasta pH-arvosta. Minimiliukoisuus saavutetaan pH arvojen $9 - 10$ välillä (kuva 3).



Kuva 3. Kuparioksidien liukoisuus veteen pH:n ja lämpötilan funktiona.

Ammoniakkia sisältävässä vedessä kuparin oksidikalvo ei pysty suojaamaan kuparia hapen syövyttävältä vaikutukselta ja kupari liukenee. Kupari-ionit reagoivat edelleen ammoniakkin

kanssa muodostaen erilaisia komplekseja riippuen olosuhteista. Kupari(II)-ionin ja ammoniakkin muodostama kompleksi voi toimia hapettimena ja reagoida metallisen kuparin kanssa. Reaktiossa kompleksin sisältämä Cu^{2+} -ioni pelkistyy Cu^+ -ioniksi ja metallinen kupari hapettuu muodostaen veteen Cu^+ -ioneja. Ammoniakin läsnä ollessa reaktio etenee

nopeammin kuin kuparin reagoidessa suoraan vedessä olevan hapen kanssa. Käytettäessä ammoniakkia tai suurelta osin ammoniakiksi hajoavaa kemikaalia syöttöveden ja edelleen lauhteen pH:n nostoon on ammoniakkitaso pidettävä alhaisena. Maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2. Suositeltu maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla.

Ammoniakkipitoisuus ja kuparimateriaalit		
happi $\mu\text{g/kg}$	NH_3 mg/kg	pH
< 20	0,5	9,1 - 9,2
20 - 50	0,3	8,9 - 9,0
> 50	-	-

Epäpuhtaudet, kuten kloridi, sulfaatti ja asetaatti (CH_3COO^-) muodostavat myös komplekseja kupari-ionien kanssa. Kompleksit ovat kuitenkin vahvoja vain korkeissa lämpötiloissa, joissa Cu^{2+} -ionia ei ole läsnä. Alhaiset ($\mu\text{g/kg}$) pitoisuudet näitä epäpuhtauksia eivät vaikuta merkittävästi kuparioksidien liukoisuuteen. Muidenkaan kompleksien ei ole todettu edistävän kuparikorroosiota vesi-höyrykierron lämpötilaolosuhteissa.

Kuparimateriaalien korroosion lisäksi kupari ja sen eri oksidimuodot aiheuttavat ongelmia kerrostuessaan eri puolille vesi-höyrykiertoa. Kuparipitoisia kertymiä löytyy yleisesti kattilaputkista. Kuparin yksinään aiheuttamat vauriot kattilassa ovat kuitenkin harvinaisia. Kertymät voivat kuitenkin olla osallisina kattilaputkien vaurioihin. Kupari aiheuttaa erityisiä ongelmia kertyessään höyryturbiinin korkeapaineosaan.

3.4 Kattilavesi- ja syöttövesikemian tavoitteet ja valintaperusteet

Vesikemian valinnassa on huomioitava kattilan tyyppi, höyryn käyttö, lieriöpaine, vesi-höyrykierrossa käytetyt materiaalit ja prosessisuunnittelu/tunnistettut ongelmakohdat, palautuvien lauhteiden laatu/lauhteiden puhdistus, jäähdytysveden laatu, kattilan lämpövuoto. Merkitystä saattaa olla myös kemikaaliturvallisuudella ja ympäristönäkökohdilla.

3.4.1 Vesikemian tavoitteet

Vesikemian hallinnan tavoitteena on:

- luoda oksidikalvon esim. magnetiitin ja kupari(I)oksidin muodostumisen ja säilymisen kannalta mahdollisimman suotuisat olosuhteet
- minimoida korroosio ja kerrostumien muodostuminen
- vähentää korroosiotuotteiden pitoisuuksia ja liikkumista
- minimoida epäpuhtauksien pääsy vesi-höyrykiertoon

Onnistuneella vesikemialla, toimivalla prosessisuunnittelulla, oikeilla materiaalivalinnoilla, osaavalla käytöllä ja kunnossapidolla voidaan ehkäistä vesikemiasta johtuvat putkirikot, eliminoida ylimääräinen peittaustarve, estää höyryn likaisuudesta johtuva turbiinin

hyötysuhteen lasku sekä turbiinin korroosio-ongelmat, lyhentää käynnistysaikaa, yksinkertaistaa valvontaa käyttämällä jatkuvatoimisia analysaattoreita ja edustavaa näytteenottoa.

3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit

Soodakattila on lieriökattila, jonka tulipesässä toteutuvat suuret lämpövuotot. Kerrostumien muodostumisen todennäköisyys kasvaa lämpövuon kasvaessa. Höyryn käyttö ja prosessilauhteiden laatu on moninaista ja lauhteisiin saattaa vuotaa suuriakin epäpuhtauspitoisuuksia. Palautuvien lauhteiden puhdistus on keskeisessä asemassa soodakattilan vesikemiassa. Myös höyryn käyttö polttoilman esilämmittimissä on soodakattiloiden yleinen erityyspiirre. Esilämmittimissä syntyvä kaksifaasi virtaus ja suuret ensilauhteen virtausnopeudet on huomioitava jo prosessisuunnittelussa. Höyryn käyttö prosessilaitteissa johtaa siihen, että kuparimetalleja saattaa olla vesi-höyrykierrossa ja että

kaksifaasialueita saattaa syntyä. Kuparikorroosion hallinta rajaa vesikemian valintaa ja tiukentaa toiminta-aluetta. Prosessihöyryn lauhtuessa epätasaisesti on kiinnitettävä huomiota valitun haihtuvan kemikaalin jakautumiseen vesi- ja höyryfaasin välillä.

Soodakattiloiden höyryturbiinit ovat lähes aina ns. vastapaineturbiineja. Vastapaine vähentää turbiinin kerrostumariskiä.

3.4.3 Syöttövesi ja lauhde

Syöttöveden kemiallinen kunnostaminen ts. kemikaalien jälkiannostelu on yksinkertaisimmillaan veden pH:n nostamista ammoniakilla raudan minimiliukoisuuden alueelle. Erittäin puhtaissa vesi-höyrykierroissa kemiallista hapenpoistoa ei tarvita. Mitä suuremmat kontaminaatoriskit tai mitä monimutkaisempi höyry-/lauhdeprosessi, sitä enemmän tarvitsee kemialliseen kunnostamiseen kiinnittää huomioita.

Syöttövesikemikaalit voidaan annostella jo lauhteeseen tai vasta syöttövedeen, syöttövesisäiliöön tai syöttövesipumppujen imupuolelle. Suurin ero syöttövesikemikaaleissa verrattuna kattilavesikemikaaleihin on se, että ne ovat ns. haihtuvia kemikaaleja. Toisin sanoen ne voidaan annostella ennen ruiskutuslinjoja ja ne siirtyvät kattilasta jakautumiskertoimiensa mukaisesti höyryyn ja edelleen lauhteeseen

toimien siten myös lauhteen jälkiannostelukemikaaleina. Puhuttaessa syöttöveden käsittelystä siihen tulee aina laskea mukaan myös lauhde ja sen kunnostaminen kemikaaleilla. Lauhteenpuhdistuksella tarkoitetaan toimia lauhteen liukoisten ja/tai liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi.

Vesi-höyrykierron salliessa ja kattilapaineen ollessa riittävän korkea voidaan ammoniakkia käyttää myös ainoana alkalina. Tällöin puhutaan vain haihtuvia kemikaaleja hyödyntävästä kemiasta. Haihtumattomia kemikaaleja (natriumhydroksidia tai trinatriumfosfaattia) ei tällaisessa kemiassa kattilaveden jälkiannostelukemikaaleina käytetä. Haihtuvien kemikaalien käyttö jaetaan edelleen pelkistävään ja hapettavaan riippuen siitä, onko käytössä hapenpoistokemikaalia.

3.4.4 Höyry

Höyryn puhtaus höyryturbiinikäyttöön on määritetty IEC:n raportissa ”IEC Technical Specification TS 61 370” /6/. Soodakattilakäytössä olevat höyryturbiinit ovat yleensä vastapaineturbiineita. Tällöin höyryn kerrostumia aiheuttavista epäpuhtauspitoisuuksista voidaan tapauskohtaisesti tehdä lievennyksiä.

Prosessikäytössä höyryn laatu määräytyy usein eri perustein kuin turbiinikäytössä. Jos höyry otetaan prosessiin turbiinin välitosta ja se täyttää turbiinikäyttöön vaadittavan puhtaustason täyttää höyry sen myös prosessikäytön osalta.

Höyryn puhtautta tärkeämpää on, että höyry ja muodostuva lauhde eivät korrodoi prosessilaitteita. Tärkeää on huomioida prosessissa mahdollisesti olevat kuparimateriaalit sekä prosessit, joissa höyryvirta jaetaan kahteen osaan esim. haihdutusprosessit. Haihdutusprosessit konsentroivat suolat ja silikaatin lauhteeseen ja haihtuvat yhdisteet, kuten alkaloivan amiinin höyryfaasiin.

Käytäntönä on, että syöttövesi käsitellään haihtuvalla kemikaalilla siten, että höyryn prosessikäyttö on hyvällä käytettävyydellä mahdollista. Jos näin ei ole, voidaan valittua haihtuvaa kemikaalia annostella suoraan höyrylinjaan.

3.4.5 Kattila

Soodakattiloiden käyttöpaineet ovat perinteisesti olleet alhaisempia kuin voimakattiloiden. Paine vaikuttaa haihtuvan kemikaalin, esimerkiksi ammoniakkin jakautumiseen kattilaveden ja kylläisen höyryn välillä. Jotta syöttöveden ja kattilaveden kemikaliointi olisi mahdollista tehdä yhdellä kemikaalilla, jouduttaisiin alhaisemmissa paineissa kemikaalia annostelemaan syöttöveteen nähden ylimäärin. Lieriökattiloissa voidaan käyttää ja yleisesti käytetäänkin kattilavesikemikaalina haihtumatonta alkalia, trinatriumfosfaattia tai natriumhydroksidia. Haihtumattomat alkalit tarjoavat paremman puskurin ts. happojen neutraloimiskyvyn kuin haihtuvat alkalit. Soodakattiloissa, joissa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta, epäpuhtauspitoisuuksia sisältäviä lauhteita joudutaan satunnaisesti käyttämään syöttövetenä. Tällöin tarvitaan puskurikapasiteettia klorideja ja



sulfaatteja vastaan. Haihtumattomien alkalien käyttöä on valvottava tarkemmin kuin haihtuvien varsinkin suurten lämpökuormitusten soodakattiloissa. Haihtumattomat alkalit annostellaan syöttöveteen ruiskutuslinjan jälkeen tai lieriöön. Lieriöön annosteltaessa kemikaalin hyvä sekoittuminen on varmistettava.

4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA

Tässä ohjearvoesityksessä soodakattiloiden kattilavesikemia perustuu fosfaattikemiaan /2/. Käytössä olevien kattiloiden suositellaan arvioivan käytössä olevaa kemialla ja toteutunutta vesi-höyrykierron käytettävyyttä ja siirtyvän tarvittaessa tässä esitettyyn kattilavesikemiaan. Esityksessä ei huomioida orgaanisten amiinikemikaalien käyttöä kattilavesikemikaaleina.

4.1 Fosfaattikemia

Fosfaattikemia tulee perustua trinitriumfosfaatin (Na_3PO_4) käytölle. Muita fosfaattiyhdisteitä käytettäessä on olemassa kohonnut riski happamien fosfaattien aiheuttamasta korroosiosta. Fosfaattikemia on turvallisempi kuin natriumhydroksidikemia prosessin keittämistapauksissa tai kattilaveden epäpuhtauksien ja kemikaalin liikkuaessa höyryyn.

Fosfaattikemioista helpoin ja prosessin kannalta turvallisim on sovellus, jossa fosfaattikemia jaetaan alhaisen pitoisuuden ja suuremman pitoisuuden fosfaattikemiaan. Epäpuhtauksien pitoisuudet kattilavedessä sekä kattilapaine määräävät kumpaa kemialla tulee noudattaa, mutta tarkkaa rajaa ei voida asettaa. Käytännössä noin 3 mg PO_4/l pitoisuus kattilavedessä erottaa alhaisen pitoisuuden ja suuremman pitoisuuden fosfaattikemian.

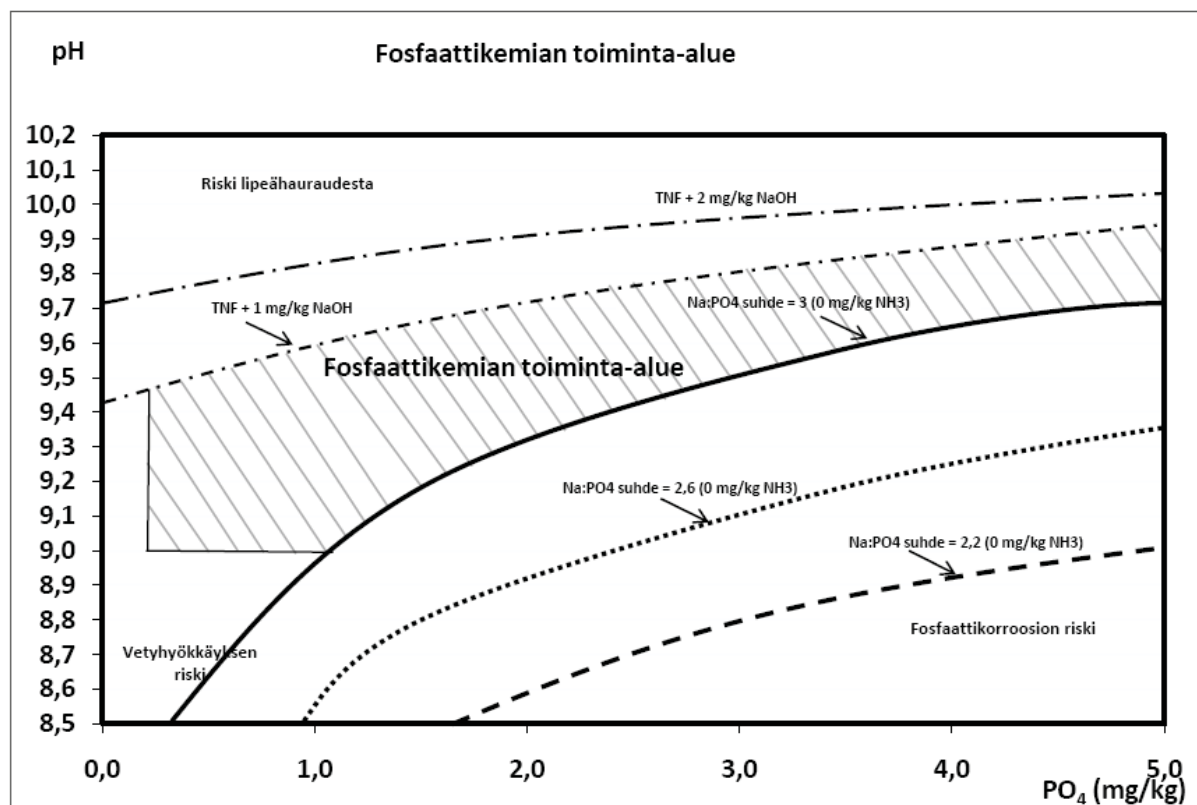
Alhaisemman pitoisuuden alueella saavutetaan puhtaampi höyry, pienempi ulospuhallus ja edelleen pidentynyt peittausväli, mutta puskuri happamia komponentteja vastaan on pienempi. Kattilaveden anionien (Cl ja SO_4) pitoisuudet saavat suuremman fosfaattipitoisuuden alueella olla paineesta riippuen noin kaksinkertaiset.

Tässä ohjearvoesityksessä esitetään, että soodakattilat joiden vesi-höyrykierrossa on täyssuolanpoistoon perustuva lauhteenpuhdistus käyttävät alhaisemman pitoisuuden fosfaattikemialla. Ilman lauhteen täyssuolanpoistoa olevat laitokset ottavat aina käyttöön suuremman pitoisuuden fosfaattikemian, jolloin aloitusannostelu on tasolla 2 – 5 mg PO_4/l .

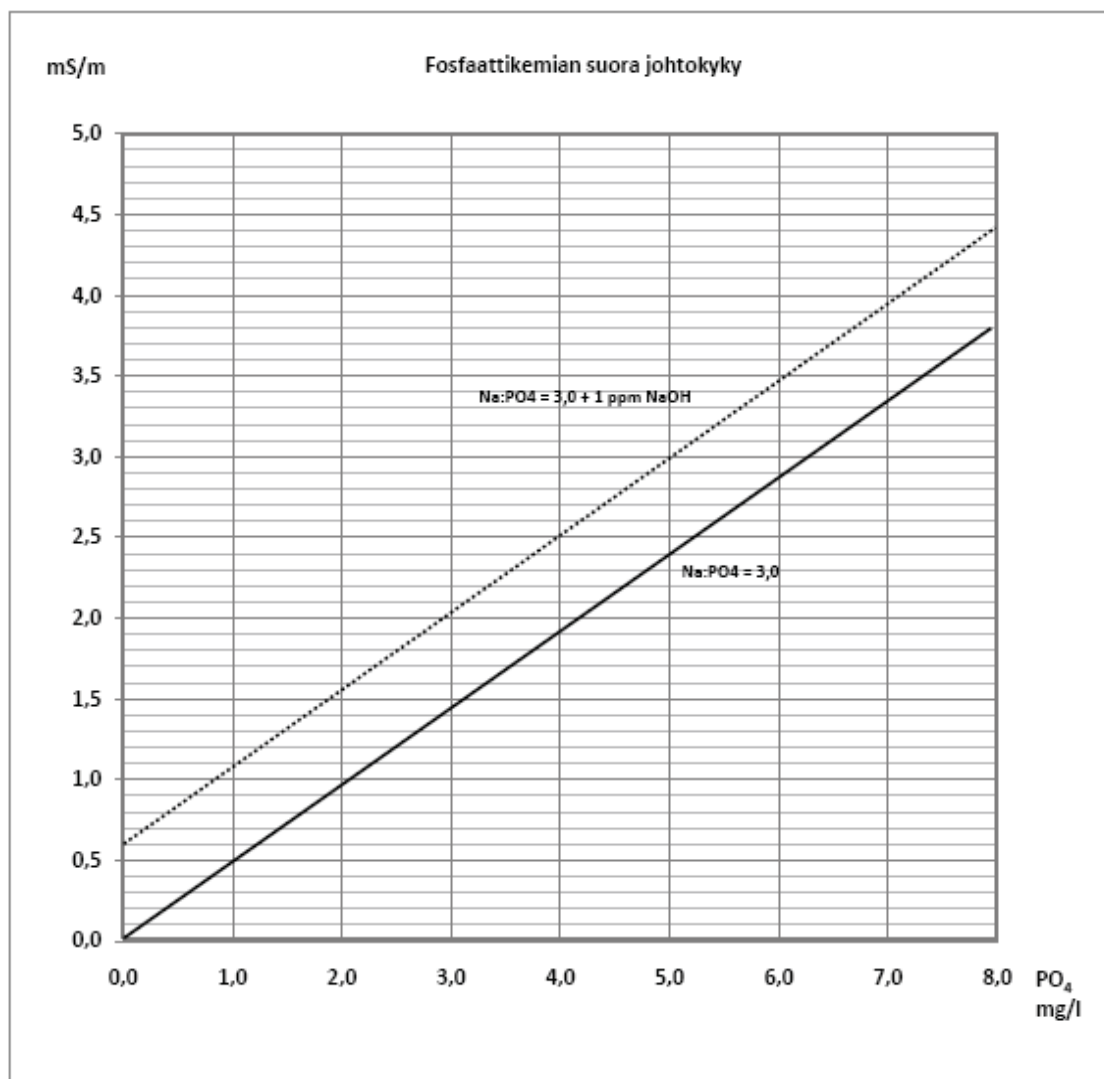
Ne voivat myös siirtyä alhaisempaan annosteluun, jos se on mahdollista vesikemiaa optimoitaessa. Kattilan fosfaattipitoisuuksien piiloutumisilmiön (Hide-Out) ollessa suurta tulee annostelua vähentää. Tällöin kattilaveden pH:n ylläpitämiseen voidaan käyttää lisänä natriumhydroksidia. Annostelu on rajoitettava niin, että vapaan NaOH:n pitoisuus kattilavedessä on suurimmillaan 1 mg/l. Jos käytetään vain trinatriumfosfaattia, ei piiloutumis-palautumisilmiö johda happamien fosfaattien aiheuttamaan korroosioon, mutta saattaa johtaa kerrostumiin suurimmilla lämpövuon alueilla.

Piiloutumis-palautumisilmiössä on kyse fosfaatin liukoisuuden laskemisesta suuren lämpövuon tai kaksifaasialueella niin, että kiinteää fosfaattia pääsee muodostumaan. Kattilan kuormaa nostettaessa fosfaattipitoisuuden huomataan tällöin usein pienenevän ja veden pH:n nousevan. Kuormaa jälleen pudotettaessa fosfaatti liukenee takaisin veteen ja pH saattaa pudota.

Fosfaattikemian aloituspiste on kattilaveden PO_4 -pitoisuus 0,2 mg/l ja pH 9,0 (kuva 4). Fosfaattiannostelu seuraa teoreettisesti suoraa johtokykyä (kuva 5).



Kuva 4. Fosfaattikemian toiminta-alue, kattilaveden pH suhteessa fosfaattipitoisuuteen, TNF = trisodiumfosfaatti. Kuvaajan käyrät on piirretty tilanteelle, jossa ammoniakkin vaikutus pH:n on poistettu.



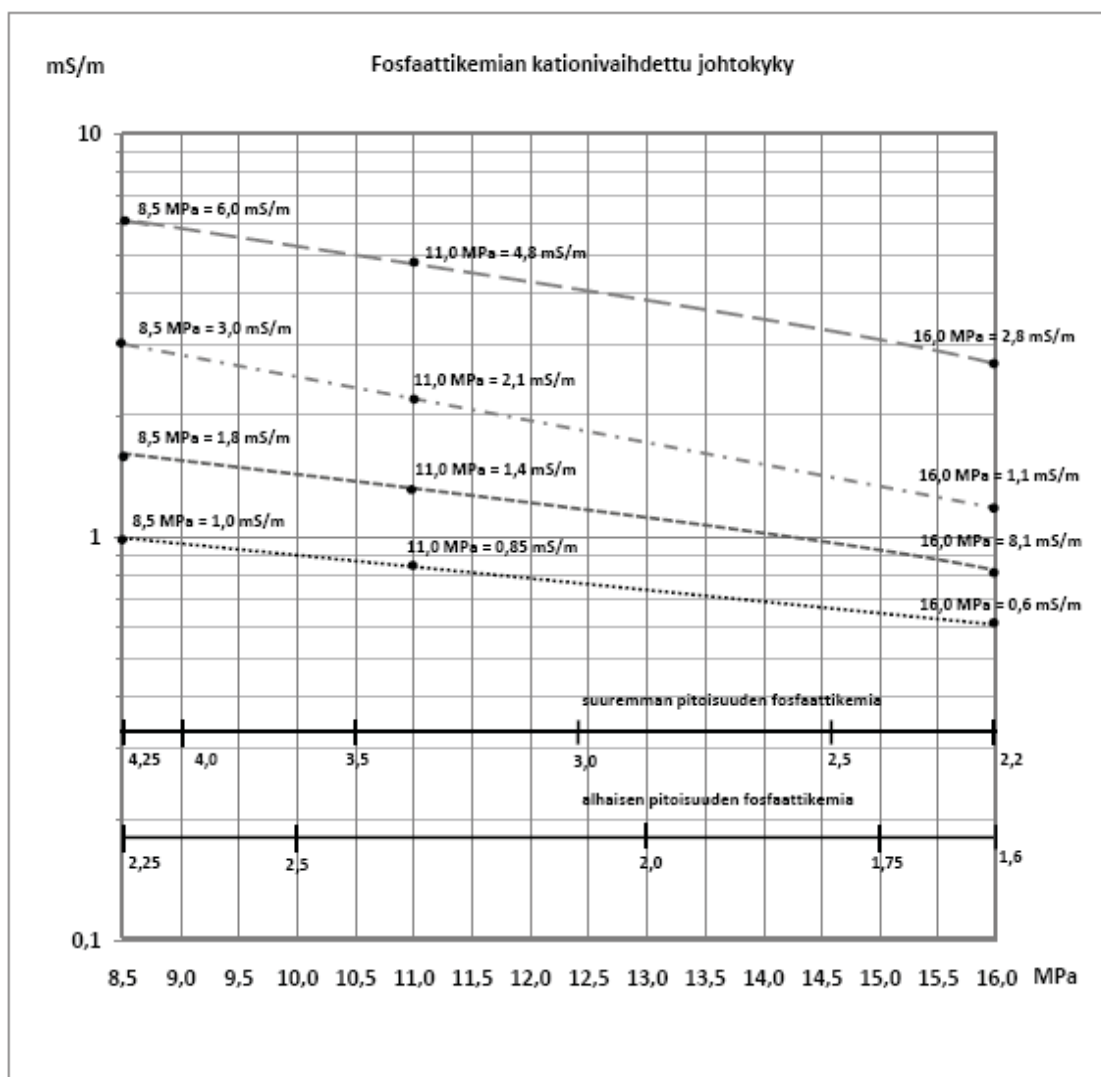
Kuva 5. Fosfaattikemian toiminta-alue, fosfaattipitoisuus ja suora johtokyky.
 ————— suora johtokyky, trinatriumfosfaatti annostelu.
 suora johtokyky, trinatriumfosfaatti ja NaOH annostelu.

Fosfaattikemian valvonnalla hallitaan piiloutumis-palautumisilmiö, estetään liian lipeän kertyminen kattilaan ja taataan puskuri happamia komponentteja vastaan. Valvonnan pääkohdat ovat:

- natriumin ja fosfaatin moolisuhteen seuraaminen, Na:PO₄ suhde 3:1
- kattilaveden pH:n suhde fosfaattiannosteluun
- fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiön seuraaminen kattilan kuorman mukaan

Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemiassa on lisäksi välttämätöntä valvoa kattilaveden happamien epäpuhtauksien pitoisuutta kationivaihdetulla johtokyvyllä (kuva 6) ja vähennettävä haihtuvan alkalien vaikutus kattilaveden pH:sta, jotta varmistutaan kattilaveden minimipuskurikykyä. Kaikkein alhaisimmilla fosfaattipitoisuuksilla on

kattilaveden pH:ta nostettava natriumhydroksidilla, jotta saavutetaan minimi-pH 9,0. Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemian valvonta on työläämpää verrattuna suuremman pitoisuuden fosfaattikemiaan.



Kuva 6. Fosfaattikemian toiminta-alue, alhainen ja suuremman pitoisuuden fosfaattiannostelu kattilapaineen funktiona sekä suurimmat sallitut happojen pitoisuudet. Happojen pitoisuudet ilmoitettu kationivaihdettuna johtokykynä.

- kationivaihdettu johtokyky, pelkkä fosfaatti alhaisemman pitoisuuden annostelu.
- kationivaihdettu johtokyky, pelkkä fosfaatti suuremman pitoisuuden annostelu.
- - - - - sallittu suurin kationivaihdettu johtokyky, alhaisemman pitoisuuden kemia.
- — — — sallittu suurin kationivaihdettu johtokyky, suuremman pitoisuuden kemia.

4.2 NaOH-kemia

Natriumhydroksidia (NaOH) voidaan käyttää fosfaatin sijaan kattilaveden haihtumattomana alkalina, jos trinatriumfosfaatin käyttö on jostain syystä tuottanut

epätydyttävän tuloksen. Huomioitavaa on, että jos fosfaattikemian toimimattomuus on johtunut kattilan suuresta lämpövuosta, on natriumhydroksidikemian käyttö yhtälailla vaikeaa ja NaOH-annostelun on lähtökohtaisesti noudatettava 16,0 MPa:n kattiloiden arvoja. Ennen natriumhydroksidikemian käyttöönottamista on selvitettävä:

- materiaalien yhteensopivuus NaOH:n aiheuttaman korroosioriskin kasvaessa
- ekonomaiserin ja muiden prosessin osien keittämistaipumus
- mekaaninen siirtyminen lieriöstä eri tilanteissa tulistimien ja turbiinin suojelemiseksi.

Verrattuna pelkkien haihtuvien alkaliin käyttöön tarjoaa myös natriumhydroksidikemia paremman suojan happamien komponenttien aiheuttamaa korroosiota vastaan. Natriumhydroksidikemiassa annostellaan vain NaOH:ia kattilaveteen riittävän pH:n ja puskurin ylläpitämiseksi. Kovuussuoloja NaOH ei saosta eikä niitä siten saada konsentroituina poistettua lieriön ulospuhalluksesta. Natriumhydroksidiannostelu sidotaan pH:n lisäksi kattilaveden kloridipitoisuuteen ja suurimpaan sallittuun NaOH-pitoisuuteen, mg/l. Natriumhydroksidikemian etuna on yksinkertaisempi valvonta verrattuna fosfaattikemiaan. Kationivaihdettua johtokykyä voidaan käyttää kattilaveden puhtauden määrittämiseen ilman fosfaatin tuomaa pohjatasoa vaikutusta.

Natriumhydroksidiannostelun lähtötaso määräytyy kattilapaineen perusteella. NaOH-minimiannostelulla saavutetaan tavoiteltu kattilaveden pH. Normaaliolosuhteissa NaOH-annostelu ei saa olla suurempi kuin 2,5 x kattilaveden suurin sallittu kloridipitoisuus. Suurin sallittu kloridipitoisuus määritetään kationivaihdetun johtokyvyn kautta. Annostelun ylärajan määrää korkein kattilavedelle sallittu pH-arvo. Käytännössä NaOH-pitoisuus kattilavedessä on 1,3 – 0,8 mg/l (6,0 – 11,0 MPa) ja 0,55 mg/l (16,0 MPa). Suurin sallittu kationivaihdettu johtokyky on kääntäen verrannollinen kattilapaineeseen 2,5 – 0,9 mS/m (6,0 – 16,0 MPa).

5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA

Syöttöveden käsittelyllä tarkoitetaan tässä ohjearvoesityksessä toimia, jotka tapahtuvat vesi-höyrykierron sisällä. Lisäveden teknistä valmistusta ei tässä ohjearvoesityksessä käsitellä. Syöttöveden käsittely kattaa:

- lisäveden ja palautuvan lauhteen ts. syöttöveden kunnostamisen kemiallisesti kemikaalien jälkiannostelulla korroosion ja kerrostumien ehkäisemiseksi
- syöttöveden kaasujen poistamisen mekaanisesti ja kemiallisesti
- lauhteiden puhdistuksen

Tämä ohjearvoesitys esittää uusien soodakattiloiden syöttövesikemian lähtökohdaksi epäorgaanisiin kemikaaleihin, ammoniakkiin ja tarvittaessa hydratsiiniin perustuvaa kemiaa. Orgaanisia syöttövesikemikaaleja, alkaleja ja hapenpoistokemikaaleja käytettäessä on syöttöveden ja höyryn puhtautta seurattava osittain yksityiskohtaisemmin kuin epäorgaanisia kemikaaleja käytettäessä. Orgaaniset kemikaalit hajoavat aina osittain orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi ja häiritsevät syöttöveden sekä höyryn puhtautta kuvaavaa pääparametria, kationivaihdettua johtokykyä. Edellä esitetystä syystä höyryn ja lauhteen analytiikka on orgaanisissa kierroissa yksityiskohtaisempaa. Jos käytössä olevan kattilan syöttövesikemia on erilainen kuin tässä esityksessä, suositellaan erillisen arvion tekemistä saavutettavissa olevista eduista siirryttäessä kohti esitettyä vesikemiaa. Toisaalta toimivaa syöttövesikemiaa ei tule muuttaa.

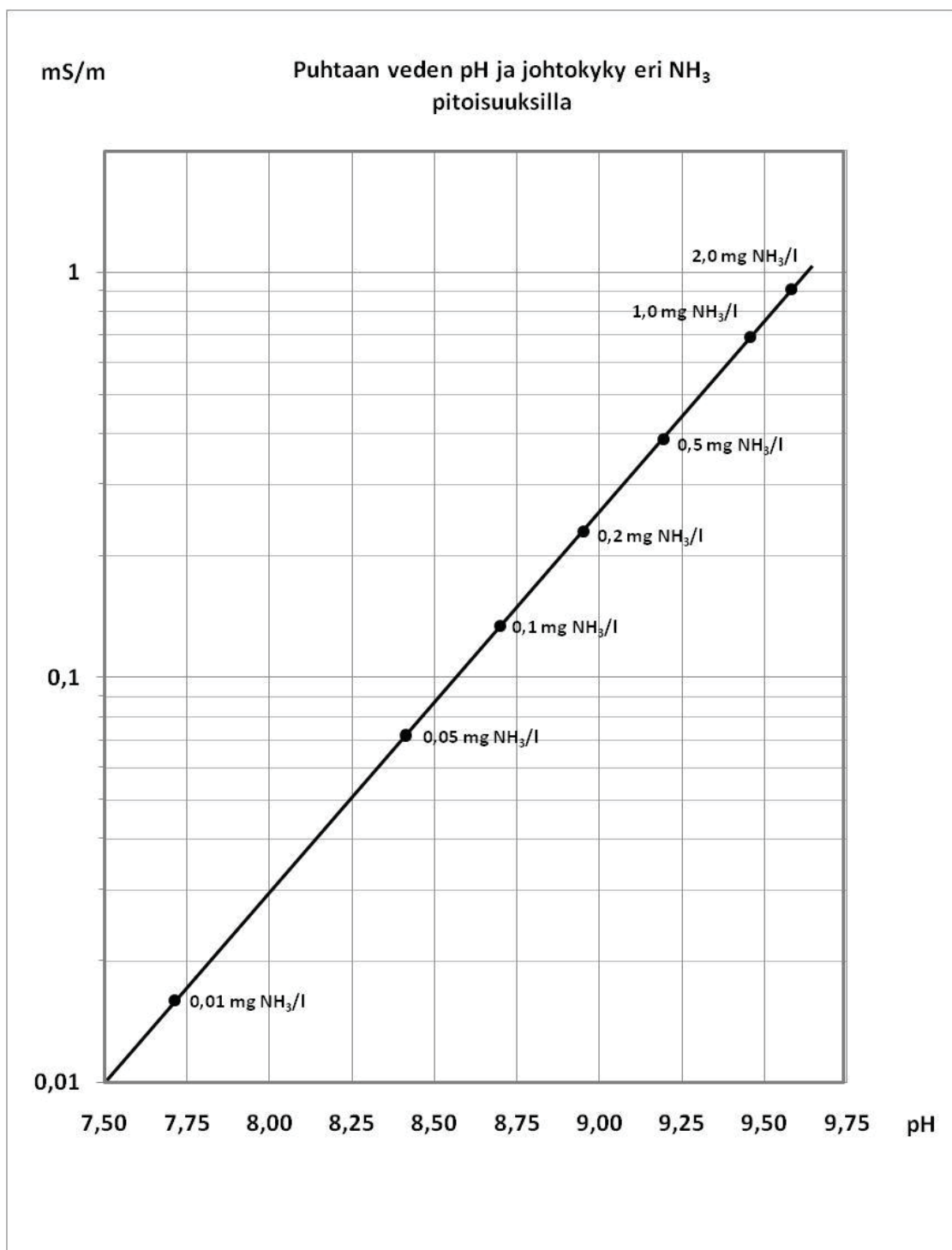
Polyamiinit ovat ns. kalvonmuodostaja-amiineja, joiden vesi-höyrykierron komponenttien suoja perustuu kemikaalin putki- ja muille pinnoille muodostamaan suojakalvoon. Näiden kemikaalien käytöllä on yksittäisissä prosesseissa saavutettu hyviä tuloksia. Käyttäjien tulee huomioda, että polyamiinien käyttöön liittyy kohonnut riski lauhteenpuhdistuksen ioninvaihdon toimimattomuudesta, orgaanisten happojen muodostumisesta sekä mm. jatkuvatoimisten vesianalysaattoreiden likaantumisesta. Polyamiinikemian hallinta ja valvonta perustuu suurelta osin eri periaatteille kuin tässä ohjearvoesityksessä kuvattu vesikemian hallinta. Näistä syistä johtuen polyamiinikemiaa ei ole otettu osaksi tätä esitystä.

5.1 Ammoniakki

Yleisin jälkiannostelukemikaali, jolla vesi-höyrykiertojen syöttövettä, höyryä ja edelleen lauhdetta kunnostetaan, on ammoniakki (NH_3). Ammoniakki on epäorgaaninen kemikaali, joka ei tuota vesi-höyrykiertoon happamia hajoamistuotteita. Ammoniakkia käytetään pH:n säätöön ja se on ns. haihtuva alkali.

Ammoniakin hyvinä puolina on sen selkeä annostelu – pH suhde (kuva 7), sen käytöstä ei synny hajoamistuotteita prosessiin ja sen käyttäytyminen vesi-höyrykierrossa ja ioninvaihdossa tunnetaan hyvin.

Ammoniakin huonoina puolina esitetään vaikeahkoa käytettävyyttä, hajuongelmia ja haitallisuutta. Ammoniakin huonona puolena on myös sen erittäin suuri jakautuminen höyryfaasiin sekä sen aiheuttama kuparimetallien korroosio. Suuri jakautumiskerroin tarkoittaa sitä, että ammoniakilla on vaikea alkaloida ns. ensilauhdetta. Lauhtuminen ei kaikissa lauhdeprosesseissa tapahdu tasaisesti vaan siten, että muodostuu tilanne, jossa lauhdetta on pieni määrä koko virtauksesta. Tähän lauhteen osaan rikastuvat helposti lauhtuvat hapot. Riippuen happojen pitoisuuksista voi tämän ns. ensilauhteen pH olla hyvin alhainen. Lisäksi ammoniakki on heikko emäs eikä sen puskurikyky varsinkaan korkeissa lämpötiloissa ole suuri.



Kuva 7. Ammoniakkipitoisuuden, pH:n ja suoran johtokyvyn suhde puhtaassa vedessä.

5.2 Amiinit

Tässä ohjearvoesityksessä orgaanisilla amiineilla tarkoitetaan muita kuin ns. kalvonmuodostajia. Orgaanisilla amiineilla viitataan haihtuviin neutraloiviin ts. alkaloiviin amiineihin, joilla voidaan joko korvata ammoniakki tai lisätä kiertoon amiini, jonka ominaisuudet täydentävät ammoniakkia.

Orgaanisten amiinien emäksisyys ja jakautuminen höyry- ja vesifaasin välillä voidaan valita prosessin kannalta ammoniakkia suotuisammaksi. Orgaanisten amiinien käytöllä pyritään hallitsemaan korroosio ja korroosiotuotteiden kulkeutuminen ongelmatilanteissa ammoniakkikäyttöä paremmin. Orgaanisten amiinien käyttö ammoniakkin sijaan saattaa perustua myös käyttömukavuuteen.

Orgaanisten amiinien edut ovat todellisia, mutta niiden käyttöön liittyvien epävarmuuksien vuoksi on orgaanisten amiinien tarve määritettävä tapauskohtaisesti. Hallintajärjestelmän lisäksi on tarkasteltava mm. sitä, miten amiini käyttäytyy syöttövedessä, lieriön olosuhteissa sekä lauhtumisprosessissa. Mikäli orgaanisia amiineja käytetään, tulee pyrkiä puhtaiden alkuperäisten kemikaalien käyttämiseen kaupallisten seosten sijaan.

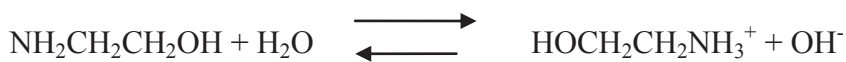
Kaikki orgaaniset aineet hajoavat osittain tai kokonaan soodakattilaympäristössä. Amiinien hajoaminen tuottaa hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat kemikaalien toimintaan. Hajoaminen vähentää amiinien pitoisuutta ja siten edelleen niiden puskuroivaa vaikutusta. Huomioitavaa on, että hajoamistuotteina voi syntyä orgaanisten happojen ja hiilidioksidin lisäksi myös edelleen alkalina toimivia yhdisteitä, kuten ammoniakkia. Hajoaminen on prosessi, joka vaikeuttaa vesi-höyrykierron syöttöveden, höyryn ja lauhteen kemiallisen kunnostamista ja valvontaa.

Jakautuminen, emäsvahvuus sekä terminen kestävyys ovat orgaanisten amiinien tärkeimmät eroavuuksia aiheuttavat ominaisuudet. Lämpötila vaikuttaa huomattavasti amiinin jakautumiseen höyry- ja vesifaasinvälillä sekä myös emäsvahvuuteen.

Huomioitaessa soodakattilaympäristön olosuhteet ja amiinien terminen kestävyys voidaan todeta, että:

- tavoiteltaessa erityisesti pH:n nostoa ensilauhteessa tai lauhdeprosessin ollessa monivaiheinen on valittava ammoniakkin lisäksi alhaisen jakautumiskertoimen amiini lämpötila-alueelle 120 – 200 °C. Tällaisena toimii etanoliamiini (ETA) tai metoksiipropyliamiini (MOPA).
- tavoiteltaessa ammoniakkin korvaamista kokonaislauhteen ja syöttöveden pH:n nostossa on valittava mahdollisimman emäksinen, haihtuva amiini. Tällaisena toimii edellä esitettyjen lisäksi esimerkiksi sykloheksyyliamiini (CHA).

Kuvassa 7 esitettiin puhtaan veden pH ja johtokyky ammoniakkipitoisuuden funktiona. Orgaaniset amiinit esim. ETA dissosioituvat veteen kuten ammoniakki:



Amiinin, kuten ammoniakinkin aiheuttama johtokyky vedessä on suurimmaksi osaksi seurausta hydroksidi ionista (OH⁻) kationiosan aiheuttaessa vain vähäisiä eroja amiinien johtokyvyissä. Erot emäsvahvuuksissa johtavat pieniin eroihin kuvan 7 kuvaajaan. Kuvaajaa voidaan kuitenkin käyttää myös orgaanisten amiinien annostelua (mg/l) karkeasti arvioitaessa (johtokyky/pH).

Orgaanisen amiinin hajotessa orgaaniseksi hapoksi on perinteisesti lähdetty siitä, että amiini tuottaa veteen myös happoa tasapainottavan kationin. Tämän takia orgaanisen amiinin hajoamistuotteita ei tulisi pitää niin haitallisina kuin vesi-höyrypiiriin lisäveden mukana pääsevää ns. luonnon orgaanista ainesta tai sen hajoamistuotteita, jossa kationia ei ole. On huomattava, että hajoamistuotteet ja amiinin kationiosa liikkuvat höyryyn eri suhteissa ja käyttäytyvät esim. ensilauhteessa ominaisuuksiensa mukaisesti. Suuren jakautumiskertoimen orgaaninen amiini ei myöskään neutraloi aikaisemmin lauhtunutta hajoamistuotettaan. Orgaanisten amiinien pitoisuuksien tulee lisäksi olla riittävän suuria, jotta niistä olisi hyötyä hajoamistuotteittensa neutraloinnissa. Johtuen aina syntyvistä hajoamistuotteistaan, liian alhaiset amiinipitoisuudet vain lisäävät korroosioriskiä ja riittävän suuret pitoisuudet vaikeuttavat höyryn puhtauden valvontaa. Orgaanisia amiineja käytettäessä on tunnettava höyryn orgaanisten happojen pitoisuudet.

5.3 Hapenpoisto

Käytönaikainen happikorroosio on nykyään harvinainen johtuen tehokkaista/tiiviistä kaasunpoistimista ja vakuumijärjestelmistä sekä jäännöshapen kemiallisesta poistosta. Vaikka happea käytetäänkin lisäaineena edistyksellisissä erittäin puhtaiden vesien kierroissa tuottamaan hyvin suojaava sekaoksidikalvo, on edelleen tavanomaisempaa määritellä happi korroosiota edistäväksi ja poistaa se vesi-höyrykierrosta.

Tässä ohjearvoesityksessä lähtökohtana on, että optimaalisessa vesikemiassa hapenpoistokemikaalia ei annostella. Tällöin prosessissa on oltava 100 % lauhteen ioninvaihto eikä prosessissa saa olla kuparimateriaaleja. Syöttöveden jäännöshappipitoisuutta 5 – 20 µg/kg suositellaan kaikissa tilanteissa, koska suuri pelkistävän kemikaalin annostelu ja alhainen hapetus-pelkistys-potentiaali (redox-potentiaali) vaikuttavat vesi-höyrykierron komponenttien elinikää lyhentävästi. Jos prosessissa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta, kierrossa on kuparimateriaaleja tai toistuvia ongelmia ilmavuotojen ja lauhdevuotojen kanssa, on syöttöveteen annosteltava hapenpoistokemikaalia.

Hiilidioksidin rooli vesi-höyrykierrossa on ristiriitainen. Se on erittäin korrodoiva kaasu, joka kuitenkin vesi-höyrykierrossa harvoin konsentroituu sellaisiksi pitoisuuksiksi, että aiheuttaa korroosiota. Lauhduttimien korroosiotapauksissa hiilidioksidin on osoitettu olleen osasyylinen, mutta tällöinkin kyseessä on ollut kaasujen runsas konsentroituminen tehottaman kaasunpoiston johdosta. Voidaan todeta, että kaksifaasitilanteessa hiilidioksidi on epätodennäköinen korroosion aiheuttaja johtuen sen höyryfaasia suosivasta jakautumisesta. Syöttövedessä lämpötilan ollessa > 100 °C hiilidioksidin korrodoiva luonne menettää merkityksensä, koska sen dissosiaatio on korkeissa lämpötiloissa erittäin vähäistä. Tämä ei poista sitä tosiasiaa, että merkittävien ilmavuotojen seurauksena voi syntyä paikallisesti hiilidioksidin kiihdyttämää korroosiota. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että soodakattilan vesi-höyrypiirissä hiilidioksidin haitallisuus rajoittuu pääasiallisesti sen kationivaihdettua johtokykyä häiritsevään vaikutukseen.

Mekaaninen kaasunpoisto suoritetaan lauhduttimissa imemällä happirikasta höyryä nesterengaspumpuilla tai ejektoreilla ja termisesti syöttövesisäiliössä. Hiilidioksidin poisto

vaatii ammoniumyhdisteiden hajottamista ennen vapaan kaasun poistamista. Ammoniumkarbonaatin $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ hajoaminen alkaa $109\text{ }^\circ\text{C}$ yläpuolella. Happi poistuu tehokkaasti sekä vakuumi- että termisellä menetelmällä. Lauhduttimen hapenpoiston jälkeen saavutetaan happipitoisuus $< 15\text{ }\mu\text{g/kg}$ ja syöttöveden kaasunpoistimessa pitoisuus $< 5\text{ }\mu\text{g/kg}$. Soodakattilan lauhdeprosessin ollessa ylipaineen puolella ei merkittäviä ilmapuotoja pääse tapahtumaan.

Jäännöshapen kemiallinen poistaminen suoritetaan pelkistävällä hapenpoistokemikaalilla. Korkean paineen vesi-höyrykierroissa katalysoitu hydratsiini (N_2H_4) on perinteinen hyvä hapenpoistokemikaali, joka ei tuota kiertoon haitallisia hajoamis- tai reaktiotuotteita. Hydratsiinin syöpävaarallisuus on kuitenkin johtanut korvaavien kemikaalien käyttämiseen. Korvaavista kemikaaleista yleisimmät ovat karbohydratsidi $((\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO})$, metyylietyyliketoksiimi ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{NOH}$) ja dietyylihydroksyyliamiini $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH})$.

5.3.1 Hydratsiini

Hydratsiinin käyttö perustuu seuraaviin ominaisuuksiin:

- hydratsiini nostaa veden pH-arvoa
- hydratsiini reagoi veteen liuenneen hapen kanssa typeä ja vettä muodostaen
- hydratsiini reagoi hematiitin ja kupari(II)oksidin kanssa muodostaen reaktiotuotteina magnetiittia ja kupari(I)oksidia. Kumpikin reaktiotuotteena syntyvä oksidi muodostaa metallin pinnalle tiiviin suojakalvon korroosiota vastaan.

Hydratsiinin ja hapen väliseen reaktioon vaikuttavat monet tekijät, kuten veden pH, lämpötila ja suolapitoisuus. Huoneen lämpötilassa hydratsiinin ja hapen välinen reaktio on hidas, mutta lämpötilan ja pH:n kasvaessa reaktionopeus kasvaa. Käytettäessä kaupallista hydratsiinia, joka on aktivoitu joko hydrokinonilla tai kuparikatalyytillä, reaktio käynnistyy jo huoneen lämpötilassa.

Puhtaan hydratsiinin terminen hajoaminen alkaa noin $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Katalysoitu hydratsiini alkaa hajota jo noin $100\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Hajoamisreaktioiden lopputuotteena muodostuu lämpötilasta riippuen vetyä, typeä ja ammoniakkia.

Syöpävaarallisuuden lisäksi voidaan hydratsiinin haittapuoliksi katsoa sen huono terminen kestävyys. Riippuen kattilan olosuhteista suurin osa hapen kanssa reagoimattomasta hydratsiinista on hajonnut ennen lauhdejärjestelmää eikä siten yleensä anna hyvää suojaa tähän prosessin osaan. Matalapaineisessa prosessissa hydratsiinia säilyy osittain lauhdepuolelle ja alhaisen jakautumiskertoimen alkalina se nostaa ensilauhteen pH:ta.

5.3.2 Karbohydratsidi

Karbohydratsidi ts. 1,3-diaminourea on hapensidontaan käytetty kemikaali. Kemikaalin ja hapen väliset reaktiot tapahtuvat lämpötilasta riippuen kahdella eri mekanismilla. Alle 135 °C reaktiotuotteena syntyy typeä, vettä ja hiilidioksidia. Yli 135 °C lämpötilassa karbohydratsidi hajoaa hydratsiiniksi ja hiilidioksidiksi ja hapenpoisto tapahtuu hydratsiinin reaktioiden kautta. Reaktiot ovat nopeimmillaan pH-alueella 8,5 – 9,0. Karbohydratsidin vesiliuos on lähes neutraali. Tämän takia veden pH-arvoa joudutaan nostamaan joko ammoniakilla tai jollakin muulla alkaloivalla amiinilla.

Karbohydratsidin oksidikalvoja passivoivat reaktiot ovat lähellä hydratsiinin vastaavia sillä erolla, että näissä reaktioissa syntyy lisäksi hiilidioksidia. Karbohydratsidi on termisesti kestävä yhdiste 135 °C:een asti. Tämän jälkeen se hajoaa hydratsiiniksi ja hiilidioksidiksi. Välituotteena muodostuva hydratsiini hajoaa edelleen yli 250 °C:ssa. Soodakattilan vesihöyrykierrossa karbohydratsidi ja happi muodostavat ainakin seuraavia reaktio- ja hajoamistuotteita: ammoniakki, typpi, vesi (H₂O), hiilidioksidi ja vety (H₂).

Karbohydratsidin etu hydratsiinin nähden on sen turvallisuus alle 135 °C lämpötilassa. Haittana on prosessiin muodostuva hiilidioksidi.

5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO

Metyylietyyliketoksiimi on täysin haihtuva yhdiste. MEKO ei ole termisesti kovinkaan kestävä. Se on ammoniakkia vahvempi emäs toimien siten sekä hapenpoistajana että alkaloivana yhdisteenä.

MEKO:n reaktiot hapen kanssa riippuvat lämpötilasta. Huoneen lämpötilassa MEKO reagoi veteen liunneen hapen kanssa hitaasti. Varsinainen reaktio alkaa noin 70 °C:ssa.

Kattilaolosuhteissa MEKO:n ja hapen väliset reaktiot tuottavat < 130 bar paineessa typpioksiduulia (N_2O), metyylietyyliketonia ($CH_3C_2H_5C=O$) ja vettä. Paineen ollessa yli 130 bar reaktiotuotteena muodostuu typpeä, typpioksiduulia, metyylietyyliketonia, ammoniakkia ja vettä. Hapenpoistoreaktioiden lisäksi MEKO toimii myös oksidikalvoa passivoivana kemikaalina.

MEKO ei ole termisesti kovin kestävä yhdiste. Kattilaolosuhteissa MEKO muodostaa seuraavia hajoamistuotteita: metyylietyyliketonia, typpioksiduulia, ammoniakkia, hiilidioksidia, typpeä sekä orgaanisia happoja.

MEKO-hapensidontakemikaalin etuina on sen haihtuvuus ja tehokkuus hapensidonnassa. Haittapuolina orgaanisille amiineille tyypilliset hajoamistuotteet ja niiden tuomat ongelmat.

5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA

Dietyylihydroksyyliamiinin happea sitovat reaktiot riippuvat vahvasti lämpötilasta, liuenneen hapen ja kemikaalin pitoisuuksista sekä pH:sta. DEHA:n ja hapen väliset reaktiot ovat monimutkaisia. Näistä reaktioista on tunnistettu useita reaktiotuotteita. Teoreettisesti reaktiotuotteena syntyy etikkahappoa (CH_3COOH), typpeä ja vettä, mutta käytännössä kaikissa tilanteissa esim. etikkahappoa ei synny.

DEHA reagoi rauta- ja kuparioksidien kanssa muodostaen vesi-höyrykierron metallipinnoille korroosiolta suojaavan oksidikerroksen. DEHA pelkistää hematiitin magnetiitiksi ja kupari(II)oksidin kupari(I)oksidiksi.

DEHA ei ole termisesti kestävä yhdiste. Kattilaolosuhteissa paineen ollessa > 2,0 MPa, DEHA hajoaa termisesti ainakin asetaldehydiksi, etikkahapoksi, erilaisiksi dialkyyliaamiineiksi, ammoniakiksi, nitraatiksi, nitriitiksi sekä ammoniakiksi. DEHA:n termisen hajoamisreaktion päätuote on dietyleeniamiini, joka on haihtuva ja neutraloiva amiini.

5.4 Lauhteenpuhdistus

Puhdas syöttövesi vaatii lauhteiden puhtauden ylläpitämistä. Soodakattilaprosessissa höyryä käytetään suurelta osin prosessitarkoitukseen ja palautuvaan lauhteeseen saattaa joutua epäpuhtauksia. Vähimmäisvaatimus lauhteenpuhdistukselle kaikissa vesi-höyrykierroissa on mekaaninen suodatus joko suodatuspatruunoilla tai pre-coat-suodattimilla liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi lauhteesta. Soodakattilan lauhteenpuhdistus tulisi suunnitella koko prosessin käytettävyyksivaatimusten, painetason, kattilan korkean lämpökuorman ja lauhteen kontaminoitumisriskin takia aina myös liukoisten epäpuhtauksien poistamiseksi.

Lauhteenpuhdistus vaikuttaa suoraan vesi-höyrykierron puhtauteen. Puhtaampi vesi-höyrykierto tuo yleensä kustannus- ja käytettävyysetua pienempien ulospuhallusmäärien ja pidentyneiden peittausvälien myötä. Lisäksi saavutetaan prosessilaitteiden pidentynyt käyttöikä (putkivauriot, venttiilien tukkeentumiset jne.) ja vältetään esim. höyryturbiinin likaantumisesta johtuva hyötysuhteen pudotus.

Ioninvaihtoa käytetään lauhteenpuhdistukseen, kun pelkkä mekaaninen suodatus ei riitä vaan on tarpeen poistaa myös liukoisia aineita, kuten suoloja, orgaanisia happoja, lipeää ja silikaattia. Käytettävissä olevat tekniikat ovat ioninvaihtohartsilla pinnoitettu pre-coat suodin tai perinteinen ioninvaihdin. Pre-coat suodatin toimii pienten epäpuhtauspitoisuuksien poistajana, kun taas perinteinen ioninvaihto pystyy käsittelemään isompiakin epäpuhtauspitoisuuksia. Ioninvaihto perinteisillä menetelmillä voidaan jakaa kahteen pääluokkaan; pehmennys ja täyssuolanpoisto. Pehmennyksessä liukoisen aineen määrä ei muutu, vaan vaihtaa muotoa. Täyssuolanpoistossa poistetaan joko kaikki (H - OH - sykli) tai osa liukoisista aineista (NH₄ - OH - sykli). Pääero sykleissä on se, missä muodossa kationihartsit toimii. Se voi toimia joko vety (H⁺-) tai ammonium (NH₄⁺-) muodossa.

Anionihartsit kestävät tyypistä riippuen 35 – 50 °C lämpötiloja. Lauhteenkäsittelyn pehmennys (kationinvaihto) mitoitetaan perinteisesti 90 °C lämpötilaan ja sekavaihdin (kationin- ja anioninvaihto) 45 – 50 °C lämpötilaan.

5.4.1 Pehmennyssuodatin

Lauhtepuhdistukseen käytetään vahvaa kationinhartsia poistamaan kovuutta aiheuttavia kalsiumia, magnesiumia, ja rautaa. Hartsipatja toimii myös mekaanisena suodattimena. Jos kiintoainemäärä (korroosiotuotteet jne.) kasvaa suureksi, haittaa se suodattimen päätoimintaa eli ioninvaihtoa, jolloin erillisen mekaanisen suodattimen käyttö on suositeltavaa. Perinteisesti lauhtepuhdistuksen ioninvaihtimia ajetaan suuremmilla virtausnopeuksilla juuri kiintoaineen ”suoduskakku” muodostavan taipumuksen välttämiseksi.

Pehmennyksessä kationihartsia ajetaan yleensä natrium (Na) tai ammonium (NH₄) muodossa. Hartsia elvytetään joko ruokasuolalla (NaCl) tai ammoniumkloridilla. Lauhteesta poistetaan pääasiassa divalentteja kationeja, joiden affiniteetti hartsia kohtaan on selkeästi suurempi kuin natriumilla tai ammoniumilla. Na-muodossa toimiva pehmennin poistaa myös osan ammoniumista, mutta vain vähän esimerkiksi etanoliamiinia. Tilanne ei juuri muutu, vaikka pehmennys tehdään NH₄-muotoisella kationinhartsilla. Tosin Na-muotoinen kationiharts poistaa amiineja enemmän. NH₄-muotoisen pehmentimen etuna on se, että alkaloivasta amiinista riippuen kemikaalia ei jää pehmennyssuodattimeen ja kemikaalikustannukset pienenevät, mutta pehmennin poistaa silti kovuussuoloja. Natrium-elvytteisen pehmentimen käyttöön liittyy riski lipeän kertymisestä kattilaan. Orgaanisten amiinien on osoitettu lyhentävän kationihartsien elinikää ja toisaalta sekavaihtimissa hidastavan anionihartsien kineettisiä ominaisuuksia.

5.4.2 Täyssuolanpoisto

Lauhtepuhdistuksen täyssuolanpoisto tehdään yleisimmin sekavaihtimilla (Mixed Bed, MB). Prosessi voidaan toteuttaa myös erillisillä kationin ja anioninvaihtimilla sekä kytkemällä MB:n edelle kationivaihdin poistamaan alkaloiva amiini. Ero pehmennykseen on se, että ioninvaihdossa käytetään kationihartsin lisäksi vahvaa anionihartsia. Täyssuolanpoistoa ajetaan joko H – OH - syklissä tai NH₄ - OH - syklissä. Edellä mainitussa tapauksessa käyttöjakso lopetetaan ammoniumin läpituloon ja pH:n sekä johtokyvyn nousuun, jälkimmäinen ajetaan natriumin läpituloon.

Sekavaihdin (MB)

Sekavaihtimessa kationi- ja anionihartsit ovat ajojakson aikana sekaisin ja ne erotetaan elvytystä varten toisistaan vastavirtahuuhtelulla. Sekavaihdin tuottaa parhaimmillaan erittäin hyvälaatuista vettä. Ionivuodot ovat pieniä johtuen äärettömästä määrästä kationi-anioni ioninvaihtoaskeleita. Sekavaihtimen ongelmana on huono kemikaalitalous sekä hartsien ristikontaminaatiomahdollisuus. Näitä tekijöitä voi parantaa käyttämällä erillistä ulkoista elvytysprosessia.

Sekavaihdin voidaan elvyttää rikkihapolla (H_2SO_4) tai suolahapolla ja natriumhydroksidilla. Ajettaessa ns. $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - sykliä tehdään yleensä ns. on-line ammoniointi. Käytännössä tämä tarkoittaa kationihartsin ehdyttämistä ammoniakilla ja käyttöjakson jatkamista tässä muodossa. Vaihtoehtoisesti voidaan kationihartsia elvyttää jo valmiiksi NH_4 -muotoon. Tällöin kuitenkin menetetään happoelvytyksen tarjoama kapasiteetti.

Ajettaessa sekavaihdinta $\text{H} - \text{OH}$ - syklin sijaan $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - syklissä saavutetaan parempi käyttötalous, mutta ioninvaihdon tarkkailu on vaikeampaa, eikä onnistu ilman jatkuvatoimista Na-mittausta:

- lauhteen epäpuhtautta aiheuttavien ionien pitoisuudet (esim. natrium ja kloridi) ovat aina suurempia puhdistetussa vedessä kuin $\text{H} - \text{OH}$ - syklissä.
- elvytyksen onnistuminen ja ristikontaminaation välttäminen on ehdottoman tärkeää. Kationihartsista ei saa olla enempää kuin 0,08 % natriummuodossa ja anionihartsista 1 % kloridimuodossa elvytyksen jälkeen. Muussa tapauksessa tasapainovuodot vaarantavat käsitellyn lauhteen puhtauden.
- mikäli käytetään happoelvytystä ja ns. On-Line ammoniointia, saattaa siirryttäessä $\text{H} - \text{OH}$ - syklistä $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - sykliin vuotaa sekavaihtimesta suurikin määrä sinne jo sidottuja ioneja.
- lauhdevuotojen hallinta ei ole yhtä helppoa kuin $\text{H} - \text{OH}$ - syklissä.

Kationi – sekavaihdin, (K - MB)

Lauhteen pH säädetään usein alueelle 9,2 – 9,6. Tällöin alkalointiin käytetyn ammoniakkin pitoisuus on jo varsin suuri ja mikäli lauhteenkäsittelyn täyssuolanpoistoa ajetaan $\text{H} - \text{OH}$ – syklissä, ehtyy kationihartsia nopeasti. Sekavaihtimen käyttöjaksoa pidentämään ja

prosessin valvontaa helpottamaan voidaan sekavaihtimen eteen asentaa kationinvaihdin. Tämän kationinvaihtimen tehtävä on toimia esisuodattimena, joka poistaa lauhteesta ammoniakkin tai muun alkaloivan amiinin pienentäen sekavaihtimen kationihartsin kuormaa ja parantaen sekavaihtimen anionihartsin toimintaa.

Kationi – Anioni – Kationi, (K – A – K)

Lauhteen ioninvaihto voidaan sekavaihtimen sijaan suorittaa joko erillisissä vaihtimissa tai yhdessä vaihtimessa, jossa eri ioninvaihtohartsit on sijoitettu omiin välipohjalla erotettuihin osioihinsa. Näillä kytkennöillä saavutetaan erittäin hyvä vedenlaatu joskin Na- ja SiO₂ -vuodot ovat yleensä hieman suurempia kuin sekavaihtimissa. Etuna ovat parempi käyttötalous sekä ristikontaminaation välttäminen. Jos lauhteenkäsittelyn ioninvaihto toteutetaan erillisillä vaihtimilla/paineastioilla, ovat investointikustannukset tavallista sekavaihdinta suuremmat.

6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA

Vesihöyrykierron kunnostamisen perusteena tai lähtökohtana on olosuhteiden pitäminen vesi-höyrykierrossa sellaisena, että korroosion ja kerrostumien todennäköisyys on pieni. Mittausten avulla huolehditaan kemikaaliannostelujen toiminnasta ja varmistetaan vesikemian toimivuus.

Valvonnan tavoitteena, on että käyttäjällä tai ongelmatilanteissa tehtaan ulkopuolisella henkilöllä on mahdollista nähdä tehtyjen analyysien mittausten perusteella luotettavasti, millaisilla vesiarvoilla kattilaa ajetaan ja miten mahdollisia riskejä (vedenkäsittelylaitteiden ongelmat, annostelulaitteiden toimimattomuus, lisäveden laadun heikkeneminen, lauhdevuodot, kaasunpoiston toiminta sekä kattilavuodot) seurataan.

6.1 Edustava näytteenotto

Vesi-höyrykierron analyttistä valvontaa varten tarvitaan näytteenottojärjestelmä, joka tuottaa edustavia näytteitä kuvaamaan kierron kyseisen kohdan todellista tilannetta. Näytteen koostumus ei saa muuttua näytteenotossa. Yleisimmät virhelähteet johtuvat epäisokineettisestä näytteenotto-olosuhteista sekä kerrostumien muodostumisesta näyteputkiin. Näytteenoton virheet vääristävät ensisijaisesti kiinteiden korroosiotuotteiden, hapen ja hapenpoistokemikaalien pitoisuuksia. Käsinäytteet, toisin kuin jatkuvatoimisten analysaattoreiden/mittareiden näytteet, voivat kontaminoitua ja muuttua näytteenoton yhteydessä tai sen jälkeen. Puhtaiden näytteiden (lauhde, syöttövesi, höyry) pH ja johtokyky ovat erityisen alttiita muuttumiselle päästessään kosketuksiin ilman kanssa. Näissä mittauksissa suositellaan mittausta läpivirtauskennolla tai paikan päällä kannettavalla mittarilla.

Vesi-höyrykierron näytteenottojärjestelmä muodostuu seuraavista osista:

- isokineettisestä näyteyhteestä, joka on mitoitettu päälaitteen mukaan
- haponkestävästä teräksestä (AISI 316) valmistetusta näyteputkesta ja sulkuventtiilistä
- haponkestävästä teräksestä (AISI 316) valmistetusta näytejäähdyttimestä
- paineensäätö- ja virtauksensäätöventtiileistä

- näytteenjakopisteestä jatkuvatoimisille analysaattoreille, mittareille ja käsinäytteenottoyhteeseen.

Tulistetun höyryn näytteelle tulee lisäksi olla esijäähdytin, jossa tulistettu höyry jäähdytetään kylmän höyryn ja lauhteen seokseksi. Päänäytejäähdyttimessä näyte jäähdytetään 20 – 25 °C:een.

Isokineettinen näytteenotin on näytteenottojärjestelmän kriittisin osa. Isokineettisyys toteutuu, kun näyte virtaa yhteeseen samalla nopeudella kuin päävirta putkessa yhteen ulkopuolella. Isokineettisessä näytteenotossa kaikki faasit (kiinteät oksidit, saostumat, nestepisarot ja höyry) ovat näytteessä edustettuna samassa suhteessa, mitä ne ovat virtauksessa, josta näyte otetaan. Isokineettinen näytteenotto on tarpeen koska vesihöyrykierrossa on lähes aina tilanne, jossa esiintyy vähintään kaksi faasia. Näiden faasien kemiat eroavat selvästi toisistaan ja puutteet näytteenotossa johtavat väärin päätelmiin vesihöyrykierron kunnosta.

Näytelinjan on oltava mahdollisimman lyhyt. Tulistetun höyryn esijäähdytin ei saa sijaita kauempana kuin 6 m näytteenottokohdasta, jotta epäpuhtaudet eivät kerrostu näytelinjaan näytteen jäähtyessä epätasaisesti. Kokonaisuudessaan näytelinja ei saisi olla 65 m pidempi. Näytelinjassa ei saa olla nousevia eikä pitkiä vaakasuoria osuuksia. Näytelinjan sisähalkaisija suositellaan olevan 4 – 5 mm, jotta riittävä lineaarinen virtausnopeus saavutetaan pienemmällä tilavuusvirralla. Näytevirtauksen tulee olla alueella 1,8 – 2,0 m/s, jotta kiintoaineet eivät kerrostu näytelinjaan ja tasapaino näytelinjan ja näytteen välillä saavutetaan mahdollisimman nopeasti.

Näytteenottoyhde on pyrittävä sijoittamaan päävirtausputken pystysuoraan osaan kauaksi virtauksen epäjatkuvuuskohdista (virtausvastukset, kemikaaliannostelu, mutkat, venttiilit jne.). Näytteenottoyhteen optimaalinen sijoitus epäjatkuvuuskohdan jälkeen on vähintään 35 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan pituinen matka kyseisestä epäjatkuvuuskohdasta. Näytteenottoyhteen etäisyys edellä olevaan epäjatkuvuuskohtaan on oltava 4 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan verran ennen kyseistä epäjatkuvuuskohtaa.

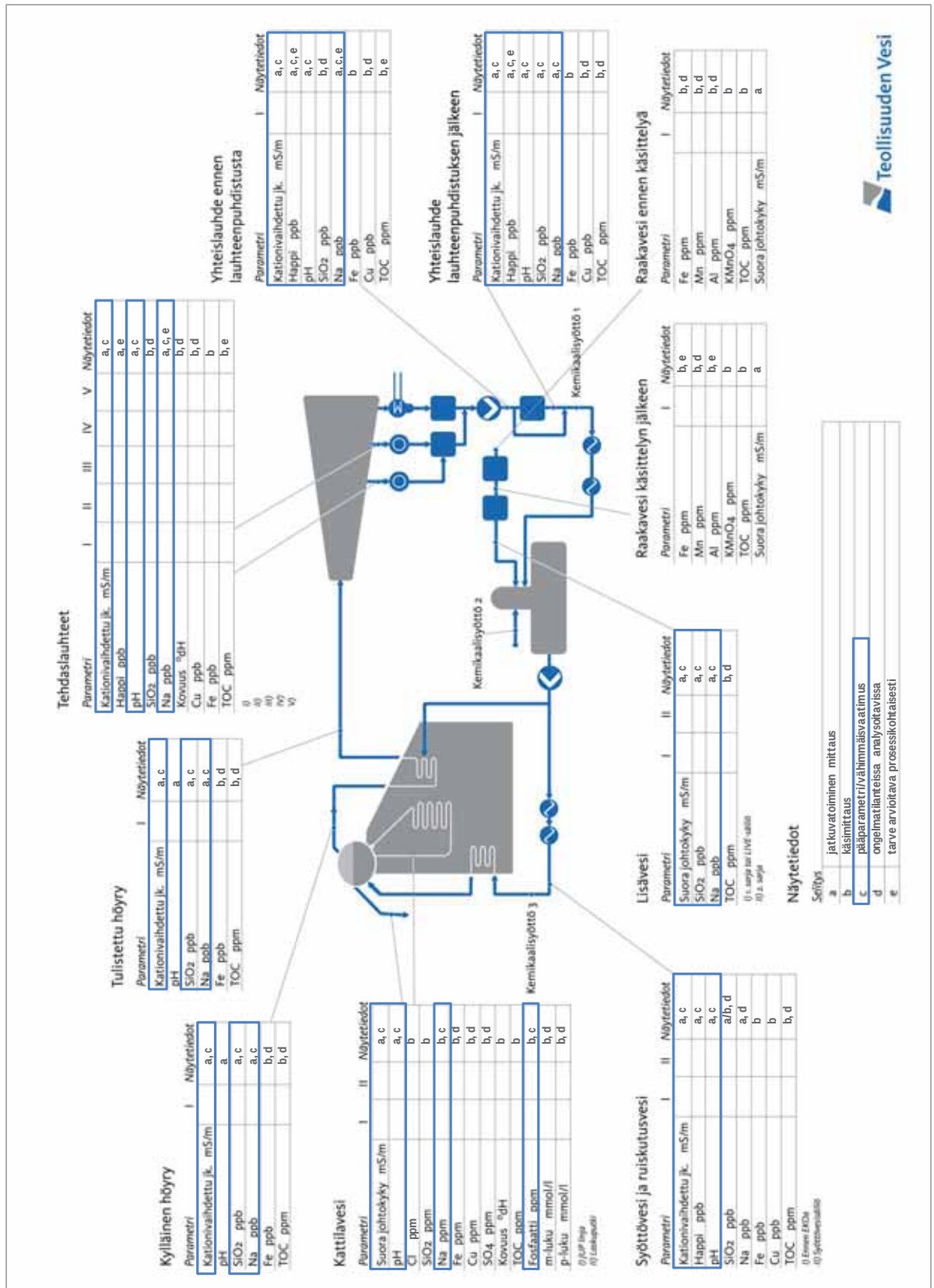
Jos näytesyhdettä ei voida sijoittaa putken pystysuoraan osaan, on se sijoitettava vaakasuoran putken yläpintaan.

Käsinäytteenotossa näytettä juoksutetaan useita minuutteja ennen pullotusta. Paras tilanne saavutetaan, jos käsinäytesyhteessä on jatkuva virtaus. Tällöin ei tarvita erillistä juoksutusta. Mikäli käsinäytesyhde avataan näytteenottoa varten, on virtauksen isokineettisyys varmistettava. Ennen isokineettiseksi tehtävää säätöä annetaan näytteen virrata venttiilin ollessa täysin auki vähintään 10 min. Virtauksen tulee olla isokineettinen 30 minuuttia ennen näytteen ottoa, happinäytteellä jopa kaksi tuntia. Näytepullot täytetään kokonaan. Pullotus tehdään mieluiten omalla inertillä letkulla, joka laitetaan näytepullon pohjalle. Letkun ulkopinnan tulee olla puhdas. Pullo täytetään pohjalta ylöspäin, jolloin näyte muuttuu ilman vaikutuksesta mahdollisimman vähän.

6.2 Näytepisteet

Vesi-höyrykierron päänäytepistemahdollisuudet ja niistä tyypillisesti mitattavia komponentteja sekä vesi-höyrykierron pääparametrit/vähimmäismittausvaatimus on esitetty kuvassa 8. Pääparametreilla tarkoitetaan vesi-höyrykierron valvonnan kannalta tärkeimpiä mittauksia. Nämä mittaukset riittävät yleisimmissä tapauksissa optimaalisen vesikemian ja sen valvonnan saavuttamiseen. Laitoksittain näytepisteiden määrä voi vaihdella, mutta minimissään tulisi seurata:

- lisäveden laatua
- palaavan lauhteen laatua
- syöttöveden laatua kaasunpoiston jälkeen
- kattilaveden laatua
- tulistetun ja kylläisen höyryn laatua



Kuva 8. Vesi-höyrykierron päänäytepisteet, mitattavia komponentteja sekä pääparametrit/valvonnan vähimmäismittausvaatimus.

Monien komponenttien osalta mittaukset voidaan tehdä joko jatkuvatoimisesti tai laboratoriossa käsianalyysin. Jatkuvatoimisia mittauksia käytetään silloin, kun ne:

- ovat yksinkertaisia mittauksia ja niillä tuotetaan luotettavasti tietoa vesikemian valvonnasta (suora johtokyky ja kationivaihdettujohtokyky sekä happi)
- niiden avulla säädetään kemikaaliannosteluja ja/tai seurataan niiden toimintaa (pH ja esim. fosfaatti)
- on todennäköistä, että mitattavan komponentin pitoisuudessa tapahtuu äkillisiä tai lyhyen aikavälin muutoksia (SiO_2 , Na)

Pitkän aikavälin seurantamittaukset ja/tai varmistusmittaukset sopivat laboratoriossa tehtäviksi (rauta, kupari, silikaatti, natrium, anionit, alkaliniteetti, orgaaniset hapot sekä kovuus).

Seuraavassa on esitetty näytepisteittäin, mitä komponentteja vähintään tulee mitata ja mitä voidaan niiden lisäksi mitata ns. epäpuhtauksien tason seuraamiseksi. Käytetyllä vesikemialla on lisäksi vaikutus mittauksiin. Fosfaatin seurantaan tarvitaan laitteilla, joilla sitä käytetään tai pH:n säätöön valitun amiinin pitoisuus voi vaatia erityismittauksia. Esitettyjen mittausten lisäksi eri prosessilauhdejakeita tulee seurata joko suorilla tai epäsuorilla johtokykymittauksilla, jotta ne voidaan vuototilanteissa ohjata pois vesihöyrypiiristä.

6.2.1 Lisävesi

Lisävesi ja sen laatu on vesihöyrykierron alkukohta. Raakaveden laatu määrittelee lisäveden valmistukseen tarvittavat laitteet ja sen seurantaan tarvittavat näytepisteet sekä analyysit. Jos lisäveden valmistus käsittää useampia ioninvaihtosarjoja, seurataan jokaisen sarjan toimintaa erikseen. Analysoitavat suureet ovat suora johtokyky, natrium ja silikaatti, jotka voidaan tehdä jatkuvatoimisesti. Lisäksi voidaan seurata esim. kovuutta ja orgaanisen aineen pitoisuutta. Usein tehdään samat analyysit näytteestä lisävesisäiliön jälkeen.

Lisäveden johtokyky heti viimeisen vaiheen jälkeen (sekavaihdin) mitattuna tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Lisävesisäiliön jälkeen

johtokyky voi olla suurempi, sillä ilmasta liukenee puhtaaseen veteen erittäin nopeasti hiilidioksidia. Sama koskee puhtaan veden käsinäytteitä ja laboratoriomittauksia.

Natrium- ja silikaattipitoisuuksia seurataan suolanpoistolaitoksen vuotojen ja häiriöiden havaitsemiseksi. TOC (Total Organic Carbon) lisävedessä kertoo orgaanisen aineen pohjatason ja voi vaihdella vuodenaikojen sekä raakaveden laadun mukaan enemmän kuin muut epäpuhtaudet.

6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen

Lauhduttimessa höyry lauhtuu ja saattaa edelleen jäähtyä. Lisäksi lauhduttimessa lauhteesta on poistettavissa haihtuvia epäpuhtauksia, kuten happea. Prosessilauhteita muodostuu, kun höyryä käytetään tehtaalla eri prosesseissa lämmitykseen. Mahdollisten lauhdevuotojen seurauksena palaavien lauhteiden joukkoon tulee epäpuhtauksia (jäähdytysvesi ja prosessivedet). Lauhdenäyte otetaan lauhdepumpun jälkeen ennen lauhteenkäsittelyä. Hyvä tapa seurata, ettei lauhdepiirissä ole vuotoja, on mitata kationivaihdettua johtokykyä sekä natriumia jatkuvatoimisesti. Muita mahdollisia mittauksia ovat suora johtokyky, pH, silikaatti (jatkuvatoiminen tai laboratoriomittaus) tai metallit (vain laboratoriomittaus).

Lauhteenpuhdistustekniikasta riippuen tulee puhdistetusta lauhteesta mitata eri suureita. Ioninvaihtoon perustuvan lauhteenpuhdistuksen jälkeen lauhteen tulee täyttää lisäveden vaatimukset. Lauhteenpuhdistuksen jälkeinen seuranta on myös lauhteenpuhdistuslaitoksen toiminnan seurantaa. Palaavasta lauhteesta tehtäviä mittauksia esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Palaavasta lauhdesta tehtäviä mittauksia.

Palaava lauhde	
Suora johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. 100 % lauhteenpuhdistusta käytettäessä tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Jos lauhteenpuhdistuksena pehmennin tai patruunasuodatin, suora johtokyky tulee olla samalla tasolla syöttöveden johtokyvyn (suora) kanssa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun varmistus tai sen säätämiseksi.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lauhteenkäsittelyn toiminnan varmistamiseksi, lipeävuotojen tai muiden vuotojen havaitsemiseksi.
SiO₂	Seurataan jatkuvatoimisesti vuotojen varalta ja syöttöveden laadun varmistamiseksi.
TOC	Voidaan seurata tarvittaessa jatkuvatoimisesti, jos lauhdepiirissä on esim. glykolivaihtimia.
O₂	Jos ilman vuoto prosessiin mahdollista, seurataan jatkuvatoimisesti.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.3 Syöttövesi

Syöttövesi ei saa aiheuttaa syöttövesipumpuissa, putkistoissa, esilämmittimissä ja kattilassa kerrostumia eikä korroosiota. Lisäksi on huomioitava syöttöveden käyttö höyryn lämpötilan säädössä höyrynjäähdyttimien kautta. Syöttöveden näytteenottopiste voi olla joko syöttövesisäiliössä tai ennen ekonomaiseria. Syöttövedestä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4. Syöttövedestä tehtäviä mittauksia.

Syöttövesi	
Suora johtokyky	Voidaan seurata jatkuvatoimisesti. Riippuen käytettävästä haihtuvasta alkalista tai alkalien ja hapenpoistajien seoksesta kuvaa suora johtokyky kemikaalimäärää (pH:ta).
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun säätö.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti jo sekä lauhdesta että lisävedestä. Varmistusmittauksia tarvittaessa.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti jo sekä lauhdesta että lisävedestä. Varmistusmittaus tarvittaessa.
O ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti.
TOC	Normaali TOC-pitoisuuden taso eri vuodenaikoina on laitoksella tiedossa ja mahdollisten kemikaalien osuus siitä.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.4 Kattilavesi

Kattilavedestä ei saa muodostua kerrostumia kattilan eri osiin, se ei saa syövyttää kattilamateriaaleja eikä aiheuttaa kuohumisvaaraa. Kattilaveden seuranta vaihtelee valitun kattilavesikemian mukaan. Tunnettaessa kattilan höyrylieriön toiminta voidaan kattilaveden puhtauden perusteella päätellä höyryn puhtaus. Esim. höyryssä erittäin pieninä pitoisuuksina sallitut anionit (sulfaatti ja kloridi) voidaan laskennallisesti määrittää kattilaveden perusteella. Kattilavedestä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 5.

Taulukko 5. Kattilavedestä tehtäviä mittauksia.

Kattilavesi	
Suora johtokyky	Mitataan jatkuvatoimisesti. Kuvaavaa koko kattilaveden suolapitoisuutta. Säädetään ulospuhalluksilla.
pH	Mitataan jatkuvatoimisesti. Säädetään pH:ta kiinteällä alkalilla.
Fosfaatti	Mitataan jatkuvatoimisesti tai säännöllisin laboratoriomittauksin. Pidetään pitoisuutta yllä fosfaattisyötöllä.
Kovuus	Seurataan säännöllisesti kerrostumariskin arvioimiseksi.
Alkaliniteetti	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.
Natrium	Seurataan säännöllisesti Na:PO ₄ -suhteen määrittämiseksi
TOC	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.5 Höyry

Höyryn on oltava niin puhdasta ja sen sisältämien suolojen koostumuksen sellainen, ettei putkistoihin, venttiileihin, mittalaippoihin, höyryturbiiniin tai kulutuspisteisiin synny haittaa aiheuttavia kerrostumia. Höyry ei myöskään lauhtuessaan saa syövyttää lämpöpintoja. Suositeltavaa on seurata sekä kylläisen että tulistetun höyryn puhtautta. Kylläinen höyry kuvaa vesi-höyrypiirin ja erityisesti höyrylieriön toimintaa. Tulistetun höyryn seuranta on usein höyryturbiinikäytön edellytys. Höyrystä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6. Höyrystä tehtäviä mittauksia.

Kylläinen höyry/Tulistettu höyry	
Suora johtokyky	Voidaan mitata jatkuvatoimisesti. Kuvaa suolapitoisuutta. Taso sama kuin syöttövedessä ja lauhteessa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Voidaan seurata jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun säätö jo syöttöveden ja lauhteen pH:n mukaan. Varmistusmittaus
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lieriön pisaraerotuksen ja höyryn laadun varmistamiseksi.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti lieriön pisaraerotuksen ja höyryn laadun varmistamiseksi.

6.3 Vesihöyrykierron mittaukset ja seurattavat komponentit

Vesi-höyrykierrosta säännöllisesti seurattavia komponentteja ovat pH, happi, johtokyvyt, natriumpitoisuus, silikaattipitoisuus sekä fosfaattipitoisuus. Usein määritetään myös metallipitoisuudet (Cu, Fe), kloridi- ja sulfaattipitoisuudet, TOC, jälkiannostelukemikaalit (amiinit, hydratsiini jne.) sekä orgaaniset hapot (asettaatti ja formiaatti).

6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti

pH

pH-arvo on mittausta, joka kertoo veden happamuuden ($\text{pH} < 7$) ja emäksisyyden ($\text{pH} > 7$).

pH-arvo on negatiivinen 10-logaritmi vetyionien pitoisuudesta vedessä:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Yhden yksikön muutos pH:ssa tarkoittaa siis 10-kertaista muutosta emäksen tai hapon pitoisuudessa.

Tarkkojen tulosten saamiseksi pH pitää mitata sähkökemiallisesti. Lämpötila vaikuttaa pH-mittaukseen merkittävästi ja se on kirjattava ylös samanaikaisesti pH-tuloksen kanssa. Tulos voidaan myös kompensoida referenssilämpötilaan 25 °C ohjelmoimalla kompensointi pH-lähettimelle tai mittarille. Laboratoriotulokset esitetään standardin mukaisesti 25 °C:n lämpötilassa.

Kattilalaitoksilla käytettyjen teräslaatujen ja kuparin korroosioon vaikuttaa voimakkaasti pH. pH:n säätöön käytetään kattilavedessä haihtumattomia/kiinteitä alkaleja (natriumhydroksidi tai trinatriumfosfaatti) ja syöttövedessä sekä lauhhteessa haihtuvia alkaleja (esim. ammoniakki, amiinit ja hydratsiini).

pH on säädettävä koko vesihöyrykierrossa niin, että korroosiota ei kattilassa, putkistoissa tai lämmönvaihtimissa tapahdu ja että kattilan kuohunta on vältettävissä. Johtuen oksidikalvon suuremmasta liukoisuudesta matalassa pH:ssa, tulee kaikkien vesi-höyry-puolen näytteiden ja vesien olla emäksisiä.

Happokapasiteetti

Happokapasiteetin määrittäminen on titrausmenetelmä, jolla pystytään mittaamaan:

- vahvat emäkset liuoksessa (pH 8,2), kuten natriumhydroksidi ja karbonaatti, trinatriumfosfaatti, dinatriumsilikaatti sekä
- vahvat haihtuvat alkalit, kuten ammoniakki sekä amiinit ja
- heikot emäkset tai neutraalit puskuroivat yhdisteet (happokapasiteetti pH 4,3), kuten ammoniumbikarbonaatti tai –difosfaatti.

Happokapasiteetin yksikkö on mmol/l (yksiarvoinen happo, kuten suolahappo) tai mekv/l.

Alkaliniteetti

Alkaliniteetti on samankaltainen happokapasiteetin kanssa ja se jaetaan kahteen osaan:

- kokonaisalkaliniteetti (m-arvo) – sama asia kuin happokapasiteetti pH 4,3
- p-alkaliniteetti (p-arvo) – sama asia kuin happokapasiteetti pH 8,2

$$p = [\text{CO}_3^{2-}]/2 + [\text{OH}^-]$$

Myös alkaliniteetin yksikkö on mmol/l. Alkaliniteettiä/Happokapasiteettiä seurataan pääosin vain kattilavedestä, jossa se kertoo veden kyvystä säilyttää pH muutostilanteissa.

6.3.2 Johtokyky

Veden johtokyky (= suora johtokyky) mittaa kaikkien liuenneiden ionisoituneiden aineiden pitoisuutta (suolat, hapot, emäkset ja osittain myös orgaaniset ionisoituneet aineet) nesteessä. Johtokyvyn yksikkö on S/m. Yleisimmät käytössä olevat yksiköt ovat mS/m (SI) sekä $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($10 \mu\text{S}/\text{cm} = 1 \text{ mS}/\text{m}$).

Johtokyky muuttuu voimakkaasti lämpötilan mukaan ja se pitää kirjata johtokykyä mitattaessa. Johtokykymittauksissa käytetään yleisesti lämpötilakompensointia. Referenssilämpötilana käytetään 25 °C. Lämpötilan korjauskerroin ei ole vakio ja se riippuu sekä liuenneista aineista että niiden pitoisuudesta. Pienillä

suolapitoisuuksilla/johtokyvyllä ($< 0,02 \text{ mS/m}$) muutokset ovat suurimmillaan. Puhtaan veden johtokyky on 25°C lämpötilassa $0,0055 \text{ mS/m}$ ($0,055 \mu\text{S/cm}$).

Suoran johtokymittauksen ohella mitataan epäsuoraa johtokykyä (happojohdokykyä tai kationivaihdettua johtokykyä). Epäsuora johtokyky on johtokyky, joka on mitattu vedestä kationivaihtimen jälkeen. Kationivaihdin poistaa näytteestä kaikki kationit (ammoniakki, natrium sekä kalium) ja vaihtaa suolat vastaaviksi hapoiksi:



Emäkset, kuten ammoniakki ja natriumhydroksidi reagoivat vedeksi:



Hapot ja hiilidioksidi menevät vaihtimesta läpi sellaisenaan.

Tästä on erityistä etua, koska suoloihin nähden vastaavilla hapoilla on noin 4...7-kertainen ominaisjohtokyky ja epäpuhtaudet esim. lauhdevuototilanteissa ovat helpommin havaittavissa. Toisaalta kationivaihdetussa johtokyvyyssä ei näy esim. lipeävuodot. Suoraa ja kationivaihdettua johtokykyä käytetään jatkuvatoimisissa mittareissa myös pH:n mittaamiseen.

Johtokyvyn nousu vedessä lisää korroosiota erityisesti hapen läsnä ollessa. Kattilaveden korkea johtokyky vaikuttaa höyryn laatuun. Johtokyky on yksinkertainen mittaus sekä suorana että epäsuorana. Johtokykyä mitataan yleisesti kaikista näytteenottokohdista vesi-höyrykierrossa. Orgaanisia amiineja käyttävät kattilalaitokset kärsivät aina korkeammista johtokyvyyistä kuin epäorgaanisia kemikaaleja käyttävät laitokset.

Kaasupoistettu kationivaihdettu johtokyky ts. CO_2 -poistettu kationivaihdettu johtokyky on mittaus, joka pyrkii ilmaisemaan muiden happojen kuin CO_2 aiheuttaman johtokyvyn. Mittaus on kehitetty toistuvasti käynnistyvien voimakattiloiden höyrynpuhtauden mittaamiseen. Nämä laitokset ovat usein ns. lauhdelaitoksia ja niiden lauhdeprosessi on altis alasajojen aikaisille ilmapuodoille (CO_2). Mahdollisimman nopea käynnistymisen jälkeinen höyryn ajo höyryturbiinille on näissä laitoksissa ehdottoman tärkeää. Ilman CO_2 -

poistoa kationivaihdettu johtokyky saattaa viipyä useita tunteja yli turbiinikäytölle sallitun rajan. CO₂-poistettu kationivaihdettu johtokyky tarjoaa mahdollisuuden mitata johtokykyjä, jossa hiilidioksidin vaikutus ei näy. Orgaaniset kemikaalit, kuten myös lisäveden sisältämä orgaaninen aine hajoavat sekä hiilidioksidiksi että osaksi myös orgaanisiksi hapoiksi. Orgaaniset hapot ovat erittäin haitallisia lisäten ns. ensilauhteen korroosioriskiä. Näiden happojen poistuminen erilaisissa CO₂-poistotekniikoissa on epäselvää. Ennen tämän mittauksen hyväksymistä kationinvaihdetun johtokyvyn tilalle höyryn puhtauden pääparametriksi on varmistuttava siitä, että orgaaniset hapot jäävät näytteeseen hiilidioksidia poistettaessa.

6.3.3 Happi

Liuenneen hapen pitoisuutta (mg O₂/l) mitataan vesiliuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalilin määrittämiseksi. Sitä pidetään parhaimpana mittarina, vaikka vesihöyrykierrossa on normaalia, että liuoksessa on samanaikaisesti pieniä määriä happea, hapettavia sekä pelkistäviä aineita, jotka eivät ole vielä reagoineet.

Happipitoisuutta on seurattava yhdessä sekä pH:n että järjestelmän puhtauden kanssa (kationivaihdettu johtokyky). Korkean puhtauden omaava vesi sallii happipitoisuuden nousun ja pH:n laskun tuottaen paremman teräksen suojauksen. Suojan parantuminen johtuu suojaavan magnetiittikerroksen pinnan hapettumisesta hematiitiksi. Hematiitti on magnetiittia niukkaliukoisempaa ja sillä on hienojakoisempi kiderakenne ja hapen läsnäollessa se tiivistää huokoisempaa magnetiittia.

Jos veden puhtaus ei ole riittävä, suojaus täytyy tehdä nostamalla pH:ta ja pitämällä happipitoisuus pienenä. Kuitenkin käytettäessä hapenpoistokemikaaleja happipitoisuus putoaa erittäin matalaksi ja pelkistävät olosuhteet lisäävät magnetiitin liukoisuutta sekä lisäävät virtauksen vahvistaman korroosion riskiä. On suositeltavaa, että hapenpoistokemikaalien käyttö pidetään mahdollisimman pienenä.

O₂-pitoisuus voidaan mitata vesiliuoksista luotettavilla sähkökemiallisilla mittauksilla jatkuvatoimisesti. Mittauksilla seurataan sekä syöttöveden että palautettavan lauhteen happipitoisuuksia tai esim. kaasunpoiston toimivuutta.

6.3.4 Kovuus

Kovuus on suure, joka kertoo kaikkien maa-alkalimetallien summan, kuten kalsiumin ja magnesiumin (toisinaan myös bariumin ja strontiumin) määrän vesinäytteessä. Se toimii indikaattorina kovuuden aiheuttamien kerrostumien riskien arvioinnissa. Kerrostumat kuumilla pinnoilla huonontavat lämmönsiirtoa ja ne voivat johtaa materiaalin ylikuumenemiseen ja korroosioon kerrostuman alla johtuen liuenneiden suolojen pitoisuuksista. Lisäksi kovuus voi muodostaa silikaatin kanssa kerrostumia, jotka heikentävät lämmönsiirtoa nopeasti ja joilla on erittäin huono lämmönsiirtokerroin. Kovuutta seurataan kattilavedestä ja lauhteista laboratoriomittauksin. Jatkuvat toimiset mittaukset kovuuden määrittämisessä ovat harvinaisia.

Kovuuden SI-yksikkö on mmol/l. 1 mmol/l Ca + Mg vastaa 100 mg/l CaCO₃. 0,18 mmol vastaa 1 °dH-yksikköä saksalaista kovuutta.

6.3.5 Fosfaatti

Trinatriumfosfaattia käytetään sekä kattilaveden pH:n nostossa että veden kovuudesta johtuvien kerrostumien estoaineena (inhibiittinä). Fosfaattipitoisuutta kattilavedessä seurataan sekä laboratoriomittauksin että jatkuvatoimisilla mittalaitteilla.

Johtuen fosfaattien liukoisuuden pienenemisestä korkeassa lämpötilassa fosfaatit ovat taipuvaisia paikallisten kerrostumien muodostamiseen ns. piiloutumis-ilmiöön. Tämän takia täytyy kattilaveden fosfaattien annostelupitoisuutta vähentää kattilan paineen kasvaessa.

6.3.6 Silikaatti

Lieriökattiloilla kattilaveden silikaatti ei saa ylittää turvallisiksi luokiteltuja arvoja. Ohjearvot huolehtivat turbiinin toiminnan kannalta tarvittavasta höyryn puhtaudesta. Silikaatin liukoisuus höyryssä lisääntyy paineen noustessa. Kun käytetään täysin suolapoistettua vettä lisävetenä, pysyy silikaattipitoisuus syöttövedessä ja höyryssä reilusti alle määritettyjen arvojen. Silikaattikerrostumia turbiinin korkean paineen alueella ei voi täysin jättää huomiotta, vaikka määritettyjä ohjearvoja noudatettaisiin. Esimerkiksi alumiini voi silikaatin kanssa yhdessä muodostaa alumiinisilikaatteja.

Jos syöttöveden ja höyryn silikaattipitoisuuksissa on eroa tai kattilaveden silikaattipitoisuus on korkeampi kuin kattilaveden ulospuhallusmäärästä voisi päätellä, niin raakavesi todennäköisesti sisältää kolloidista silikaattia. Kolloidinen silikaatti ei poistu tehokkaasti lisäveden valmistuksessa ja hydrolysoituu muodostaen liukoista silikaattia kattilassa.

6.3.7 Rauta ja kupari

Rauta- ja kuparipitoisuudet syöttövedessä ja höyryssä kertovat, miten hyvin pH:n säätö ja muu kemikaliointi toimivat. Ne antavat tietoa metallien liukenemisesta vesi-höyrypiirissä sekä myös mahdollisista kerrostumista kattilassa ja turbiinissa.

Kuorman vaihteluiden aiheuttamiin muutoksiin rauta- ja kuparipitoisuuksissa ei voida vaikuttaa kemikaaliannosteluilla. Lisäksi vaatimuksena on, että lauhteiden laatu ei saa vaikuttaa syöttöveden tai kattilaveden laatuun.

6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi

Natriumia käytetään lieriökattiloiden kattilavesien pH:n säätöön natriumhydroksidina ja trinatriumfostaattina. Natriumia tulee vesi-höyrypiiriin myös epäpuhtautena. Se voi olla peräisin lämmönvaihtimien vuodoista tai lisäveden valmistuksesta. Vuotojen seuranta voidaan tehdä joko johtokykymittauksella tai jatkuvatoimisella Na-mittauksella (ioniselektiivinen elektrodi).

Lieriökattiloilla höyryn natriumpitoisuus pysyy ohjearvoissa, jos kattilaveden pH ja lipeä- tai trinatriumfosfaattipitoisuudet säädetään normaalille toiminta-alueelle. Jos kattilaveden pitoisuudet ylitetään, lieriössä mekaaninen kulkeutuminen lisääntyy ja se voi johtaa kerrostumiin ja mahdollisesti korroosioon sekä tulistimilla että turbiinilla.

6.3.9 Hiilidioksidi

Hiilidioksidi on tyypillinen epäpuhtaus vesi-höyrykierrossa ja nostaa kationivaihdettua johtokykyä. Riippuen vesi-höyrykiertoon pääsevän ilman määrästä, kaasunpoistojen tehokkuudesta sekä lauhteen puhdistuksesta jää jokaiseen kiertoon sille ominainen hiilidioksiditaso.

Hiilidioksidipitoisuutta lisää myös lisäveden mukana tulevan orgaanisen aineen ja orgaanisten amiinien hajoaminen kattilassa. Hiilidioksidin lisäksi myös muita hajoamistuotteita voi muodostua mm. orgaaniset hapot.

Jos tiedetään, että kohonnut kationivaihdettu johtokyky aiheutuu ilmavuodosta ja happamia orgaanisia hajoamistuotteita ei ole, voidaan höyryn puhtauden toimintarajoja soveltaa kevyemmin käyttäjän ja esim. turbiinivalmistajan kokemusten mukaan.

6.3.10 Orgaaniset aineet

Lisäveden mukana tulevien orgaanisten aineiden pitoisuuden noustessa ne voivat lisätä kattilaveden kuohumista sekä huonontaa pisaroiden erotusta lieriössä ja näin epäsuorasti huonontaa myös höyryn laatua. Orgaanisten aineiden hajoamistuotteet voivat vaikuttaa suoraan kattilaveden pH:seen. Haihtuvat komponentit vaikuttavat suoraan höyryn laatuun.

Orgaanisten aineiden määrää voidaan suoraan mitata liukoisen orgaanisen aineen määränä, DOC (dissolved organic carbon) tai TOC. Tietämys orgaanisten yhdisteiden luonteesta on yhtä tärkeä kuin orgaanisen hiilen määrä yhteensä. Pienikin määrä orgaanista hiiltä voi olla liikaa riippuen orgaanisen aineen luonteesta ja lisäveden määrästä. Suuri lisäveden käyttö edellyttää orgaanisen aineen parempaa poistamista. Jos orgaanisia aineita voi tulla kiertoon esim. lauhteiden mukana, suositellaan jatkuvatoimista mittausta.

6.3.11 Muut mittaukset

Vesihöyrykierron valvonnassa voidaan perusmittausten lisäksi seurata esim.

- eri anionien kokonaispitoisuutta (kloridi, fluoridi, sulfaatti, nitraatti sekä fosfaatti)
- orgaanisia happamia hajoamistuotteita (asetaatti, formiaatti sekä oksalaatti)
- metalleja (alumiini, sinkki, molybdeeni, mangaani)
- pH:n nostokemikaalien määrää (ammoniakki, amiinit)
- hapenpoistokemikaalien jäännöstä (hydratsiini, DEHA, MEKOR)

Erityisiä korroosion ja kerrostumien mittausten menetelmiä voidaan käyttää veden kemiallisten analyysien lisäksi. Tällaisia ovat mm.:

- höyryturbiinin kerrostumasimulaattorit
- ensilauhteen koostumusmittaukset

- höyrylieriön pisaranerotuksen mittaukset
- kattilan lämpövuon mittaukset

6.4. Vähimmäisvaatimukset valvonnalle

Valvonta on riittävää, kun sillä saavutetaan oikea kuva vesi-höyrypiiriin kunnosta. Ilman ongelmia toimivan sähkön ja kaukolämmön yhteistuotantolaitoksen valvontatarve on vähäisempi kuin prosessihöyryä tuottavan soodakattilan. Prosessikohtaisia eroja löytyy myös soodakattiloissa. Keskeistä on määrittää prosessivuotojen ja ilmavuotojen todennäköisyys ja sovittaa tarvittava valvonnan määrä ja toistotaajuus tähän.

7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT

Tämän ohjearvoesityksen soodakattilan syöttövesikemia perustuu ammoniakin (optimoitu, hapettava syöttövesivesikemia) tai ammoniakin/amiinin sekä hapenpoistokemikaalin yhteiskäyttöön (hyväksyttävä, pelkistävä syöttövesivesikemia). Hydratsiinia hyödynnetään sekä pelkistäjänä, happea sitovana kemikaalina, että osittain ammoniakkia alhaisemman jakautumiskertoimen haihtuvana alkalina. Mikäli hydratsiinin käyttö on kielletty, tulee tarvittaessa käyttää jotain orgaanista hapenpoistokemikaalia. Kattilavesikemia perustuu trinatriumfosfaatin käyttöön.

Hydratsiinia tulisi höyryssä olla 10 – 20 µg/kg, jotta se neutraloisi tässä esityksessä sallitut höyryn orgaanisten happojen pitoisuudet. Tällaisia pitoisuuksia on vaikea saavuttaa > 8,5 MPa kattiloissa ilman ylisuurta hydratsiiniannostelua syöttöveteen (> 100 µg/kg) tai ilman erillistä annostelua väliottojen höyrylinjoihin. Jos laitoksella esiintyy virtauksen vahvistamaa korroosiota kaksifaasiprosesseissa ja ensilauhteen pH:n nosto on tarpeen, tulee yli 8,5 MPa:n kattiloissa hydratsiinin lisäksi syöttöveteen annostella etanoliamiinia. Etanoliamiinin annostelua voidaan kokeilla, mikäli korroosiota ei saada hallintaan ammoniakkiannostelua nostamalla tai prosessissa on kuparimateriaaleja. Taulukossa 7 havainnollistetaan jaottelua optimoidun ja hyväksyttävän tason välillä.

Taulukko 7. Käytännön eroja optimaalisen ja hyväksyttävän vesi-kemian rakentamisessa.

Optimoitu vesikemia		Hyväksyttävä vesikemia	
		epäorgaaninen	orgaaninen
Syöttövesikemia	hapettava ammoniakkikemia	pelkistävä kemia, ammoniakki + hydratsiini	pelkistävä kemia, ammoniakki/ETA + hydratsiini/org. hapenpoistaja
Kattilavesikemia	trinatriumfosfaatti, alhainen pitoisuus	trinatriumfosfaatti, korkea pitoisuus	trinatriumfosfaatti, korkea pitoisuus
Lauhteenpuhdistus	100 % ioninvaihto	pehmennys/mekaaninen suodatus	pehmennys/mekaaninen suodatus
Prosessissa kuparimateriaaleja	ei ole	on	on
ilmavuotojen todennäköisyys	olematon	merkittävä	merkittävä

Jäännöshapenpoistoon tarkoitetuilla kemikaaleilla luodaan vesi-höyrykiertoon pelkistävät olosuhteet. Näissä olosuhteissa syntyvä oksidikalvo ei suojaa yksifaasi tilanteessa tapahtuvaa virtauksen vahvistamaa korroosiota vastaan kuten sekaoksidikalvo. Sekaoksidikalvon muodostuminen vaatii hapettavat olosuhteet. Vesi-höyrykierroissa, joissa syöttöveden ja lauhteen rautapitoisuudet ovat koholla ja kyse ei ole kaksifaasialueen korroosiosta, voidaan sekaoksidikalvolla vähentää raudan liikkumista. Jäännöshapen poistoon tarkoitettua kemikaalia tarvitsee annostella vain, jos kierrossa on kuparimateriaaleja, ilmavuotoja tai syöttöveden, höyryn ja lauhteen kationivaihdettu johtokyky on suurempi kuin 0,02 mS/m eikä käytössä ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistuslaitosta.

7.1 Toimintarajat

Toimintarajojen tarkoitus on tuoda vesi-höyrykierron ja vesikemian hallintaan työkalu, jolla kemiassa tapahtuvien muutosten suuruutta ja nopeutta voidaan nykyistä tehokkaammin arvioida. Toimintarajataulukossa (taulukko 8) esitetyt sanalliset kuvaukset pyrkivät tuomaan esille tekijöitä, joiden välillä valintoja vesi-höyrykierron eriasteisissa poikkeamatilanteissa tehdään. Samaa taulukkoa voidaan käyttää kuvaamaan prosessin ylösajotilanteita.

Toimintarajat on rakennettu ohjearvotaulukossa esitetyille parametreille. Esitettyjen parametrien lisäksi saattaa vesikemian poikkeamatilanteissa olla tarpeen tehdä muita analyysejä ongelmanratkointia suoritettaessa.

Toimintarajataulukossa kehoitetaan äärimmäisenä vaihtoehtona suuressa poikkeamatilanteessa prosessin alasajoon. On huomattava, että niin kauan kun on realistisia mahdollisuuksia ratkaista poikkeamatilanne käyvässä prosessissa, kannattaa siihen panostaa. Prosessin alasajo on raskas toimenpide ja sitä seuraava käynnistys voi olla prosessikomponenteille vahingollisempaa kuin hetkellinen toimintarajojen ylitys.

Kattilaveden ohjearvot ja edelleen toimintarajat on kohdennettu soodakattiloille. Arvoja on tapauskohtaisesti kuitenkin korjattava, mikäli huomataan kattilan kärsivän korroosiosta tai kerrostumien muodostumisesta.

Taulukko 8. Toimintarajataulukko, määritelmät ja kuvaukset.

Toimintaraja	Kuvaus	Esimerkki vastuutahosta	Toiminta normaalin käytön aikana	Toiminta ylösajotilanteessa
O	O = optimoitu vesikemia, tila jossa ajon aikaiset vesikemian aiheuttamat ongelmat on eliminoitu.	operaattori	vesi-höyrykierron pääparametrien valvonta, rutiinitoimenpiteitä.	
O - TR 1	Hyväksyttävä taso, vesikemian aiheuttama kustannusten kasvu tai käytettävyyssongelmat epätodennäköisiä.	vesikemiasta vastaava	Vesi-höyrykierron valvontaa tulee lisätä pääparametrien ulkopuolelle. Optimointia O tason saavuttamiseksi suositellaan.	
TR 1				
TR 1 - TR 2	Vesikemian kontrolli vaarantunut, keskipitkän aikavälin vauriot todennäköisiä	operaattori	Syy vesikemian heikentyneeseen laatuun tulee löytää viikon kuluessa. Toimii vastaavanlaisten tilanteiden ehkäisemiseksi on ryhdyttävä.	Taso TR 1 tulee saavuttaa 24 h kuluessa turbiinikäytön aloittamisesta.
TR 2				
TR 2 - TR 3	Vesikemian kontrolli vaarantunut, lyhyen aikavälin vauriot todennäköisiä	operaattori	Syy vesikemian heikentyneeseen laatuun tulee löytää vuorokauden kuluessa. Toimii vastaavanlaisten tilanteiden ehkäisemiseksi on ryhdyttävä.	Höyryn puhtauden täytettävä pääparametrien osalta vähintään taso TR 2 ennen turbiinikäyttöä.
TR 3				
TR 3 ulkopuolella	Vesikemia ei hallinnassa, välittömän vaurion mahdollisuus	käyttöpäällikkö käytönvalvoja	Laitos suositellaan ajettavaksi alas välittömästi normaalin alasarutiinin mukaisesti, mikäli yksikin pääparametri on TR 3 ulkopuolella.	Kattilan veden vaihtoa tai lauhdeiden kanaaliin ajoa kunnes vähintään taso TR 3 pääparametrien osalta saavutetaan.

7.2 Höyry

Höyryn puhtaus ja kationivaihdettu johtokyky ovat optimoidussa vesikemiassa määritetty sellaisiksi, että ne täyttävät kaikkien turbiinotoimittajien vaatimukset. Orgaanisten ja epäorgaanisten happojen osalta höyryn puhtaus on määritetty sellaiseksi, että ensilauhteen pH pysyy hyväksyttävällä tasolla. Tämän lisäksi ohjearvot mahdollistavat päähöyryn ja syöttöveden pH:n säätämisen tasolle 9,6, joka vähentää ensilauhteen korrodoivaa ominaisuutta entisestään. Suurilla tulistustemperatuureilla voi tulistinputkissa esiintyä magnetiittikalvon hallitsematonta kasvua. Tätä ilmiötä voidaan yrittää vähentää laskemalla höyryn pH tasolle 9,3.

Jos vesi-höyrykierrossa on kuparimateriaaleja, tulee pH-tasoa syöttövedessä, höyryssä ja lauhteessa laskea ammoniakkikäytössä tasolle 8,8 – 9,3. Lisäksi tulee seurata syöttöveden, höyryn ja lauhteen Cu-pitoisuutta ($< 3 \mu\text{g/kg}$). Muilla aineilla voidaan kuparimateriaaleja sisältäviä prosesseja ajaa korkeammalla pH:lla.

Taulukossa 9 esitetään höyryn ohjearvot prosessille, jossa ei ole kuparimateriaaleja. Optimoidun vesikemian ohjearvojen jälkeen esitetään ohjearvot hyväksyttävälle kemialle. Hyväksyttävä vesikemia on jaettu sekä epäorgaaniseen (ammoniakki ja hydratsiini), että orgaaniseen kemiaan (orgaaninen hapenpoistokemikaali/ammoniakin lisäksi esim. etanoliamiinia). Kuparimateriaaleja sisältävien prosessien höyryn ohjearvot esitetään taulukossa 10.

Kationivaihdetun johtokyvyn sallitaan orgaanisia kunnostuskemikaaleja käytettäessä olla korkeammalla tasolla, jos johtokyvyn tiedetään aiheutuvan hiilidioksidista. Orgaanisten happojen sallitut enimmäispitoisuudet ilmoitetaan. Happopitoisuuksissa ei huomioida, ovatko ne peräisin lisävedestä vai kemikaaleista.

Taulukko 9. Höyryn ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniaki/orgaaninen amiini - fosfaattikemia ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini
pH		9,3 - 9,6		9,3 - 9,6		8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0	8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	< 3	3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	500 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	

(1) Käytetäessä orgaanisia aineita hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky, jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂.

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdevuodon aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden

alkaloinnista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ja formaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg

"-" Kysyttäessä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 10. Höyryn ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniaki/organinen amiini - fosfaattikemia kierrossa kuparimateriaaleja		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
Optimoitu vesikemia (O)		ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini
pH	8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 - 8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	10		20		40	
Na	µg/kg	10		20		40	
Cl	µg/kg	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	100 ⁽⁴⁾	300 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	3		5		10	

(1) Käytettävässä orgaanisia amiineja hyväksyttiin korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiidioksidit, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden

alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 10 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 20 µg/kg

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

7.3 Kattilavesi

Kattilaveden ohjearvot (taulukko 11) esitetään trinatriumfosfaattikemialle. Optimikemia on kaikilla painetasoilla ns. alhaisen fosfaattipitoisuuden kemia ja hyväksyttävä kemia ns. suuremman fosfaattipitoisuuden kemia. Kattilaveden ohjearvot on kullekin paineluokalle tarkasteltu niin, että höyryn puhtaus saavutetaan (SiO_2 ja Na, kuvat 9 ja 10). Lisäksi noudatettaessa suunniteltua fosfaattikemiaa kloridi ja sulfaatti eivät aiheuta kattilassa korroosiota. Toimintarajat sulfaatti- ja kloridipitoisuuksien osalta on annettu kuvissa 11 ja 12.

Natriumin ohjearvot on ilmoitettu höyryn puhtauden saavuttamiseksi. $\text{Na}:\text{PO}_4$ moolisuhteen 3:1 seuraaminen on välttämätöntä optimoitaessa vesikemiaa.

Painetasoilla < 110 bar suurin osa epäpuhtauksista liikkuu höyryyn mekaanisesti. Tapauskohtaisesti voidaan esimerkiksi silikaatin arvoja kattilassa kasvattaa, jos lieriön vedenerotuskyky on tässä arvioitua parempi.

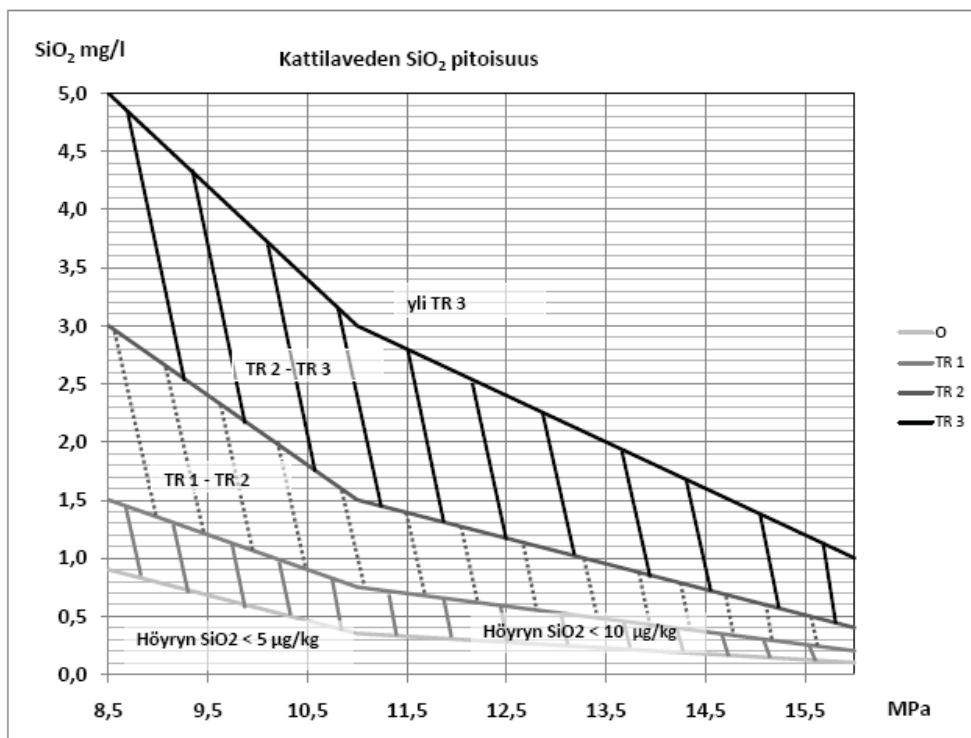
Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia.

Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,0 - 10,2
Johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	O	< 1,8	< 1,5	< 1,0
		TR 1	< 3,25	< 2,5	< 1,5
		TR 2	5,0	3,0	2,0
		TR 3	10,0	5,0	3,0
PO ₄	mg/kg	O	≤ 2,75	≤ 2,50	≤ 1,75
		TR 1	≤ 4,25	≤ 3,50	≤ 2,25
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
SiO ₂	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 9			
Na ⁽²⁾	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 10			
Cl	mg/kg	O	< 0,6	< 0,4	< 0,2
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 11			
SO ₄	mg/kg	O	< 1,2	< 0,8	< 0,4
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 12			
Fe (kokonais)	µg/kg	O	< 5,0	< 5,0	< 5,0
		TR 1	5,0	5,0	5,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
Cu (kokonais)	µg/kg	O	< 3,0	< 3,0	< 3,0
		TR 1	3,0	3,0	3,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-

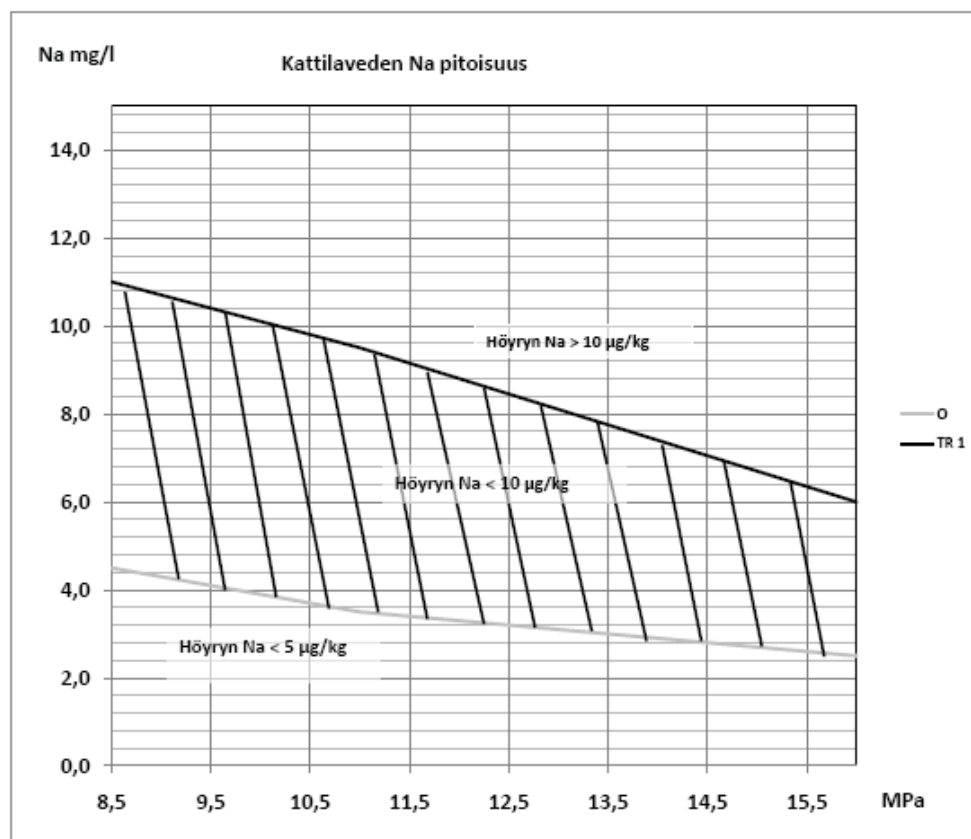
(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.

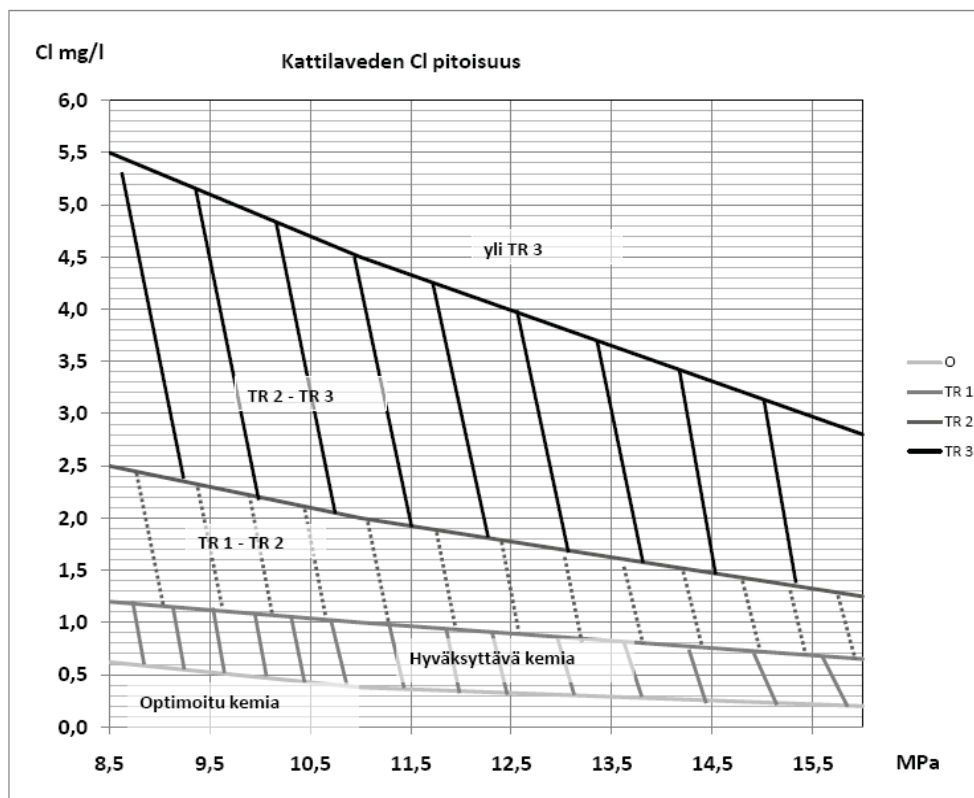
"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.



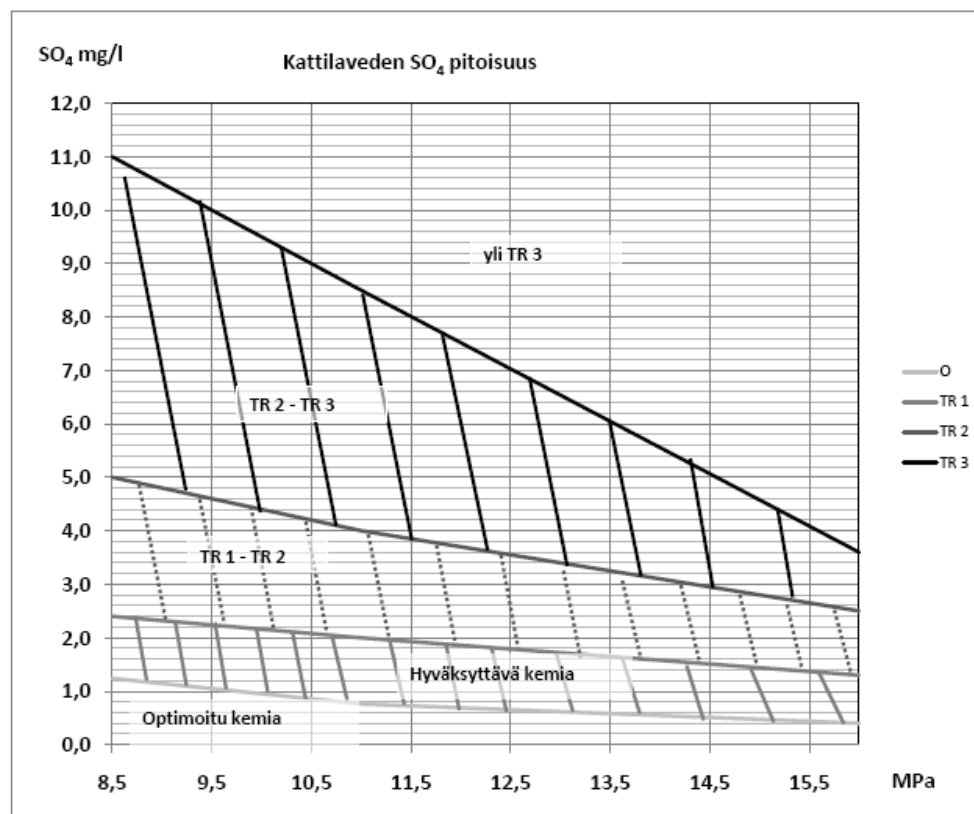
Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 11. Kattilaveden Cl pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 12. Kattilaveden SO₄ pitoisuus kattilapaineen funktiona.

7.4 Syöttövesi

Syöttöveden ohjearvot ovat yhtenevät höyryn ohjearvojen kanssa. Optimoidussa vesikemiassa ei käytetä hapenpoistokemikaalia eikä orgaanisia amiineja. Orgaanisia amiineja käytettäessä TOC-pitoisuus nousee kemikaaliannostelun mukaisesti. Lisäveden tai lauhteen mukana tulevan, muun kuin kemikaaliannostelusta johtuvan orgaanisen aineen pitoisuus ei saa nousta yli 0,2 mg/l. Pelkistävässäkkin syöttövesikemiassa happea tulisi syöttövedessä olla vähintään 1 µg/kg.

Kationivaihdetun johtokyvyn sallitaan orgaanisia kunnostuskemikaaleja käytettäessä olla korkeammalla tasolla, jos johtokyvyn tiedetään aiheutuvan hiilidioksidista. Syöttöveden ohjearvot esitetään taulukoissa 12 ja 13.

Syöttövesi, ammoniaki/orgaaninen amiini ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
				ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini
pH		9,3 - 9,6		9,3 - 9,6		8,8-9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02		0,03	0,05	0,06	0,10	0,10	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100		200	600	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	5 - 20 ⁽³⁾		1 - 5		10		20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5		10		20		40	

(1) Käytettäessä amiinija hyväksyttään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Optimoitu, puhutteen veteen ja lauteenpuhdistukseen perustuvassa syöttövesikemiansa ei annostella hapenpoistokemikaalia.

„-“ Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniakki/organainen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja organainen amiini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 - 8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ^d	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200		-		-	
O ₂	µg/kg	< 5	10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1	3		5		10	

(1) Käytettävissä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky, jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂.

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETAlilla.

"-" Kysyttäessä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

7.5 Lauhde

Lauhteen tulee olla puhtaudeltaan sellaista, että syöttöveden puhtausvaatimus täytetään. Laitoksilla, joilla on käytössä ioninvaihtoon perustuva lauhteenpuhdistus, tulee lauhteen puhtaus olla käsittelyn jälkeen sama kuin lisävedellä (taulukko 15). Palautettavan lauhteen puhtaudelle tulee asettaa laitoskohtaiset hylkäysrajat, jotka huomioivat prosessien erilaisuudet ja lisäveden suhteellisen osuuden sekä puhtauden. Osalauhteiden valvonta mahdollistaa vain likaantuneen lauhdejakeen hylkäämistä ja on siten suositeltavaa. Taulukossa 14 esitetään lauhteiden ehdoton vähimmäispuhtausvaatimus ts. hylkäysrajat/huomiorajat prosessille, jossa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta ja lauhteiden palautusaste on soodakattilaprosessille tyypillinen noin 70 %. Lauhteen puhtaudella on merkitystä syöttöveden puhtausvaatimuksen täyttymisen lisäksi myös lauhdeprosessin kunnan indikaattorina. Syyt heikentyneeseen lauhteen puhtauteen tulee selvittää.

Taulukko 14.Lauhteiden ohjearvollinen vähimmäispuhtausvaatimus.

Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

7.6 Lisävesi

Lisävesi valmistetaan pääasiassa pintavesilähteistä, jotka sisältävät usein vaihtelevassa määrin luonnon orgaanista ainetta, joka hajoaa osittain kattilaolosuhteissa. Vesi-höyrykierron käytettävyyden ja valvonnan kannalta on keskeistä saada muiden asioiden ohella myös lisäveden orgaanisen aineen osuus mahdollisimman pieneksi. Taulukossa 15 esitetään soodakattilan lisäveden tavoiteltava puhtaustaso. Lähtökohta on, että lisävesi ei saisi lisätä vesi-höyry-kieron epäpuhtauksia.

Taulukko 15. Lisävesi.

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

8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET

Korrelaatiota vesikemian, höyryn puhtauden, kattilaveden puhtauden sekä vesi-höyrykierron vaurioiden välille voidaan yrittää rakentaa. Prosessien komponenttien erilaiset suunnitteluperusteet ja esimerkiksi erilaiset käyttöolosuhteet johtavat siihen, että samalla vesi-höyrykierron puhtaudella toisissa prosesseissa havaitaan vaurioita ja toisissa ei. Asiantuntijatahot, kuten EPRI on lähtenyt siitä, että ohjearvojen ylitystilanteille annetaan kumulatiiviset tuntimäärät, jonka jälkeen vaurioiden ilmeneminen on todennäköistä. VGB esittää ohjearvoissaan syöttöveden kationivaihdetun johtokyvyn ja vaurioon johtavan käyttöajan suhteen läpivirtauskattilalle. Arvion suuresta epävarmuudesta johtuen toteaa VGB esityksessään, että tällaista esitystä tulee pitää vain havainnollistavan esimerkkinä.

Tässä soodakattiloiden ohjearvoesityksessä lähdetään siitä, että vaurioilta voidaan erittäin todennäköisesti välttyä noudattamalla annettuja ohjearvoja. Vaurioiden todennäköisyys kasvaa ohjearvojen ylitysten lisääntyessä.

8.1 Poikkeamatilanteet

Yleisin poikkeamatilanne vesi-höyrykierrossa on vuoto lauhteeseen tai toimintahäiriö lisävesiprosessissa. Poikkeamatilanteissa kattilan ulospuhallusta on lisättävä ja poikkeaman syy löydettävä. Suuremman fosfaattipitoisuuden kattilavesikemiaa käytettäessä kattilaveden puskurikapasiteetti riittää kohtalaisten happamien vuotojen neutraloimiseen. Kattilaveden kationivaihdettu johtokyky osoittaa kattilaveden happojen kokonaispitoisuuden. Suurten vuotojen aiheuttama pH:n pudotus on torjuttava lisäämällä kattilavesikemikaalin ja syöttövesikemikaalin annostelua sekä kattilan ulospuhallusta epäpuhtauksien poistamiseksi. Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemiaa käytettäessä puskurikapasiteetti on pieni ja kemikaaliannostelua tulee lisätä aikaisemmin. Kattilaveden pH:n pudotessa 9,0 on siirryttävä suuremman pitoisuuden fosfaattiannosteluun tai NaOH annosteluun. Kattilan alasajon ja tyhjentämisen ehdoton raja on pH 8,0. Kattilaveden pH:n noustessa on kiertoön päässyt todennäköisesti lipeää. Ulospuhallusta lisäämällä ja fosfaattiannostelua pienentämällä tulee pH saada pysymään ohjearvoissa.

Suurien epäpuhtauspitoisuuksien päästessä kattilaan, tulee ulospuhalluksen kasvattamisen lisäksi laskea kattilan tehoa. Höyryn epäpuhtauspitoisuuksien kasvaessa lisäten turbiinin ja tulistimien likaantumista voidaan lieriöpainetta laskemalla vähentää epäpuhtauksien liikkumista höyryyn. Turbiinia voidaan lisäksi suojella käyttämällä reduktioajoa. Joissain kattiloissa ruiskutusmäärä kasvaa reduktioajolla. Tällaisessa tilanteessa on pidettävä huoli, että höyryn kasvava syöttövesimäärä ei entisestään pahenna tilannetta. Kylläistä höyryä käyttämällä voidaan liukoisimpia suolakerrostumia pestä pois höyryturbiinista.

Lauhdevuodot voivat nostaa syöttöveden epäpuhtauspitoisuuksia erittäin nopeasti. Erityisen ongelmallisia ovat vasta kattilavedessä näkyvät epäpuhtaudet, kuten glykoli tai esim. ioninvaihtohartsit. Ruiskujen kautta tulistimiin päätyvät suolat ja lipeä aiheuttavat välittömän kerrostumariskin ja edelleen putkirikon vaaran. Lauhdejakeiden hylkääminen eli ajaminen pois kierrosta on keino syöttöveden puhtauden ylläpitämiseen.

8.2 Tarkistus- ja toimintaohjeet

Seuraavassa esitetään perustoimintaohjeet tilanteisiin, joissa vesi-höyrykierron toimintaa on syytä epäillä (taulukot 16 - 19). Kyseessä ei ole tyhjentävä esitys vaan esimerkki, jossa kuvataan todennäköisimpiä syitä poikkeamatilanteisiin. Jatkovatoimisia mittareita käytettäessä on aina ensimmäisenä toimenpiteenä tarkistettava mittarin toiminta, näytevirtaus ja näytteen lämpötila sekä näytteen kationivaihtimen kunto.

Taulukko 16. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, höyryn puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa		
Höyry		
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide
Höyryn kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamien epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Jos samaa johtokyvyn nousua ei havaita syöttövedessä ja/tai lauhdeessa kyseessä vasta kattilassa ionisoituva, haihtuva epäpuhtaus (hajoava orgaaninen yhdiste, NaHCO_3 jne.)	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään happamien epäpuhtauksien lähde, lasketaan lieriön painetta. Johtokyvyn noustessa muusta kuin hiilidioksidista johtuen on turbiinikäyttöön liittyvät riskit arvioitava.
Höyryn SiO_2 pitoisuus nousee	Kattilaveden SiO_2 pitoisuus suurempi kuin lieriöpaineelle sallittu tai mekaaninen siirtyminen lisääntynyt (kuohuminen, pisanerottimet jne.). Jos kattilaveden SiO_2 on ohjearvossa eikä höyryssä havaita muita epäpuhtauksia kyseessä kolloidinen silikaatti.	Lisää ulospuhallusta, etsitään SiO_2 lähde (kts. edellä).
Höyryn Na pitoisuus nousee	Kattilaveden Na pitoisuus suurempi kuin lieriöpaineelle sallittu tai mekaaninen siirtyminen lisääntynyt (kuohuminen, pisanerottimet jne.). Natrium voi olla peräisin lisävedestä, elvytyskemikaaleista, vuodosta lauhteeseen tai kattilakemikaalista.	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään natriumin lähde, lasketaan lieriön painetta.
Ero kylläisen ja tulistetun höyryn puhtaudessa	Ero kylläisen ja tulistetun höyryn näytteiden välillä johtuu useimmiten epäedustavasta näytteenotosta. Kylläisen höyryn näytteen epäpuhtaudet saattavat kertoa myös ongelmasta lieriön pisanerotuksessa.	Tarkista näytteenotto, analysoi haihtumattomia yhdisteitä (PO_4) lieriön kunnan selvittämiseksi.

Taulukko 17. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, kattilaveden puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa			
Kattilavesi			
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide	
Kattilaveden johtokyky laskee	Fosfaattipumppu pysähtynyt/ei pumpppaa	Käynnistä, ilmaa pumppu ja imulinja	
Kattilaveden johtokyky nousee	Lauhteen johtokyvyn noustessa ensin, sitten syöttöveden ja kattilaveden on kyseessä todennäköisesti lauhdevuoto. Pelkästään kattilaveden johtokyvyn noustessa syyä todennäköisesti liian suuri kemikaaliannostelu tai vasta kattilassa johtokykyä näkyvä epäpuhtaus (ioninvaihtohartsit, glykoli jne.)	Jos näytevirtaus edustava ja näytteen lämpötila normaali. Lisää ulospuhallusta. Tarkista kemikaaliannostelu, tarkista ulospuhallus, tarkista lauhde- ja lisävesiprosessi.	
Kattilaveden pH nousee	Fosfaattiannostelua nostettu tai ns. fosfaatin piiloutumisilmiö. Kattilaveteen päässyt natriumbikarbonaatti esim. lauhteen pehmenyysuodattimesta hajoaa kattilassa NaOH:ksi ja hiilidioksidiksi nostaen kattilan pH:ta.	Tarkista kattilaveden fosfaattipitoisuus. Tarkista kattilan NaOH pitoisuus. Seuraa fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiötä kattilan tehon vaihtuessa.	
Kattilaveden pH laskee	Liian pieni fosfaattiannostelu. Happamien epäpuhtauksien esiintyminen kattilavedessä. Fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiö aiheuttaa vaihteluita pH:ssa.	Tarkista kattilaveden fosfaattipitoisuus. Seuraa fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiötä kattilan tehon vaihtuessa. Tarkista kattilaveden kationivaihdettu johtokyky ja TOC pitoisuus.	

Taulukko 18. Toimintaohjeet poikkeamatilanteessa, syöttöveden puhtaus

Vesi-löyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa			
Syöttövesi			
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide	
Syöttöveden kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamien epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Jos samaa johtokyvyn nousua ei havaita syöttövedessä ja/tai lahteessa kyseessä vasta kattilassa ionisoituva, haihtuva epäpuhtaus (hajoava orgaaninen yhdiste, NaHCO ₃ jne.)	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään happamien epäpuhtauksien lähde, lasketaan lieriön painetta. Johtokyvyn noustessa muusta kuin hiilioksidista johtuen on turbiinikäyttöön liittyvät riskit arvioitava.	
Syöttöveden johtokyky nousee/laskee	Muutos syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelussa. Puhtaan NaOH:n vuotaminen lahteeseen nostaa vain suoraan johtokykyä.	Tarkista kemikaaliannostelu ja syöttöveden sekä lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat johtokyvyt.	
Syöttöveden SiO ₂ - pitoisuus nousee	Syöttöveden SiO ₂ on todennäköisesti peräisin lauhteesta tai lisävedestä.	Etsitään SiO ₂ lähde.	
Syöttöveden Na - pitoisuus nousee	Natrium voi olla peräisin lisävedestä, elvytyskemikaaleista tai prosessivuodosta lauhteeseen.	Etsitään natriumin lähde, vähennetään ruiskutusta.	
Syöttöveden korkean rauta- tai kuparipitoisuus.	Korroosiota lauhdejärjestelmässä.	Etsitään korrooidut prosessinosat ja korjataan syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelua.	
Syöttöveden pH nousee	Jälkiannostelukemikaalin annostelua lisätty tai vuoto lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu ja lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat johtokyvyt.	
Syöttöveden pH laskee	Liian pieni kemikaaliannostelu. Happamien epäpuhtauksien vuotaminen lauhteeseen tai toimintahäiriö lisävesiprosessissa.	Tarkista kemikaaliannostelu ja mm. syöttövesisäiliön hönlähtörynn määrä. Tarkista lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat ja kationivaihdetut johtokyvyt. Tarkista lauhteiden ja lisäveden TOC pitoisuus.	
Syöttöveden korkean happipitoisuus	Lauhteen ilmavuoto tai kaasunpoistimen toimintahäiriö.	Tarkista lauhteiden happipitoisuudet, lisää kaasunpoistimen hönlähtörynnä. Tarkista syöttövesisäiliön paine ja lämpötila.	

Taulukko 19. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, lauhteen puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa		
Lauhde		
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide
Lauhteen kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamien epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Vakuuimprosessissa mahdollisesti ilmapuodon hiidioksidit.	Etsitään happamien epäpuhtauksien lähde, ajetaan lauhdetta kanaaliin.
Lauhteen johtokyky nousee/laskee	Muutos syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelussa. Puhtaan NaOH:n vuotaminen lauhteeseen nostaa vain suoraan johtokykyä.	Tarkista kemikaaliannostelu. Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin.
Lauhteen SiO ₂ pitoisuus nousee	Vuoto lauhteeseen.	Etsitään SiO ₂ lähde. Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin.
Lauhteen Na pitoisuus nousee	Natrium on peräisin prosessivuodosta lauhteeseen tai ongelmasta lauhteenpuhdistuslaitoksella.	Etsitään natriumin lähde, Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin tai ohitetaan lauhteenpuhdistuslaitos.
Lauhteen korkea rauta- tai kuparipitoisuus.	Korroosiota lauhtejärjestelmässä.	Etsitään korroidoitua prosessinosa ja korjataan syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelua.
Lauhteen pH nousee	Jälkiannostelukemikaalin annostelua lisätty tai NaOH vuoto lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu ja lauhteiden suorat johtokyvyt.
Lauhteen pH laskee	Liian pieni kemikaaliannostelu. Happamien epäpuhtauksien vuotaminen lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu. Tarkista lauhteiden suorat ja kationivaihdetut johtokyvyt. Tarkista lauhteiden TOC pitoisuudet.

9 KIRJALLISUUS

1. Cycle Chemistry Guidelines for Combined Cycle/Heat Recovery Steam Generators (HRSGs), EPRI- Electric Power Research Institute, Palo Alto 2006, 1010438.
2. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment, EPRI- Electric Power Research Institute, Palo Alto 2004, 1004188.
3. Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants, VGB PowerTect e.V. 2004, 2. painos, VGB-R 450 Le.
4. Riktvärden för vatten och ånga anpassade till svenska energianläggningar, Värmeforsk Service Ab, Stockholm 2006, M5-503.
5. Vesiputkikattilat. Osa 12: Laatuvaatimukset syöttövedelle ja kattilavedelle, Suomen Standardisoimisliitto SFS, 2003, SFS-EN 12952-12.
6. Steam turbines – Steam purity, IEC-International Electrotechnical Commission, Geneva 2002, TS 61370.
7. Steam and Water Sampling, Conditioning, and Analysis in the Power Cycle, ASME PTC 19.11-1997.

LIITE I

Ohjearvotiivistelmä

Liite 1. Ohjearviivistelmä

Tässä tiivistelmässä esitetään vain ohjearviotaulukota ja niihin liittyvät kuvaajat. Ohjearviot esitetään myös vesi-höyrykaavioissa (kuvat 13 – 24)

Höyry

Taulukko 9. Höyryn ohjearviotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniaki/organinen amiini - fosfaattikemia ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini
pH		9,3 - 9,6	9,3 - 9,6		8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	< 3	3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	500 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	

(1) Käytettävissä orgaanisia amiineja hyväksyttiin korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiammostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden

alkaloinnista pH 9,6 on tehty ET:llä.

(3) Saa sisältää acetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg

(4) Saa sisältää acetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg

"-" Kyseisiä arvoja ei voida antaa.

Taulukko 10. Höyryn ohjeavotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniaki/organinen amini - fosfaattikemia kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 - 8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivahdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	< 3	3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	300 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1	3		5		10	

(1) Käytetystä orgaanisista aminiineja hyväksyttävä korkeampi kationivahdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂
(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on lähtöarvo, jossa 50 % syöttöveden alkaloimista pH 9,3 on tehty ETA:lla.
(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg
(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg
"-." Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Kattilavesi

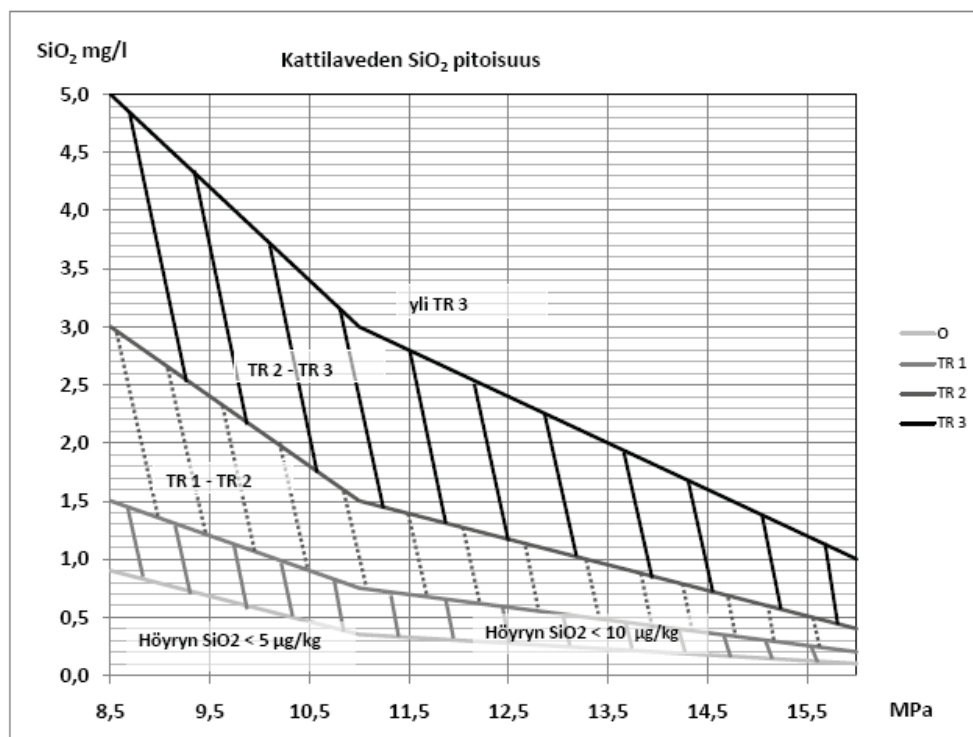
Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia

Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,0 - 10,2
Johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	O	< 1,8	< 1,5	< 1,0
		TR 1	< 3,25	< 2,5	< 1,5
		TR 2	5,0	3,0	2,0
		TR 3	10,0	5,0	3,0
PO ₄	mg/kg	O	≤ 2,75	≤ 2,50	≤ 1,75
		TR 1	≤ 4,25	≤ 3,50	≤ 2,25
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
SiO ₂	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 9			
Na ⁽²⁾	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 10			
Cl	mg/kg	O	< 0,6	< 0,4	< 0,2
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 11			
SO ₄	mg/kg	O	< 1,2	< 0,8	< 0,4
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 12			
Fe (kokonais)	µg/kg	O	< 5,0	< 5,0	< 5,0
		TR 1	5,0	5,0	5,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
Cu (kokonais)	µg/kg	O	< 3,0	< 3,0	< 3,0
		TR 1	3,0	3,0	3,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-

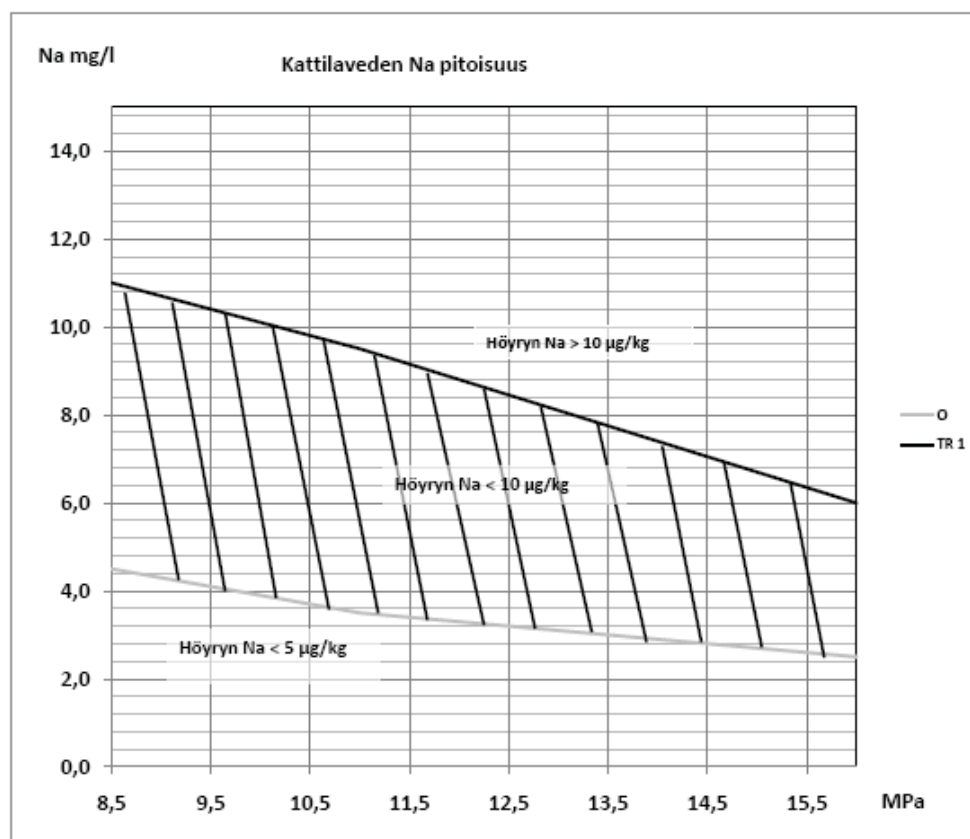
(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.

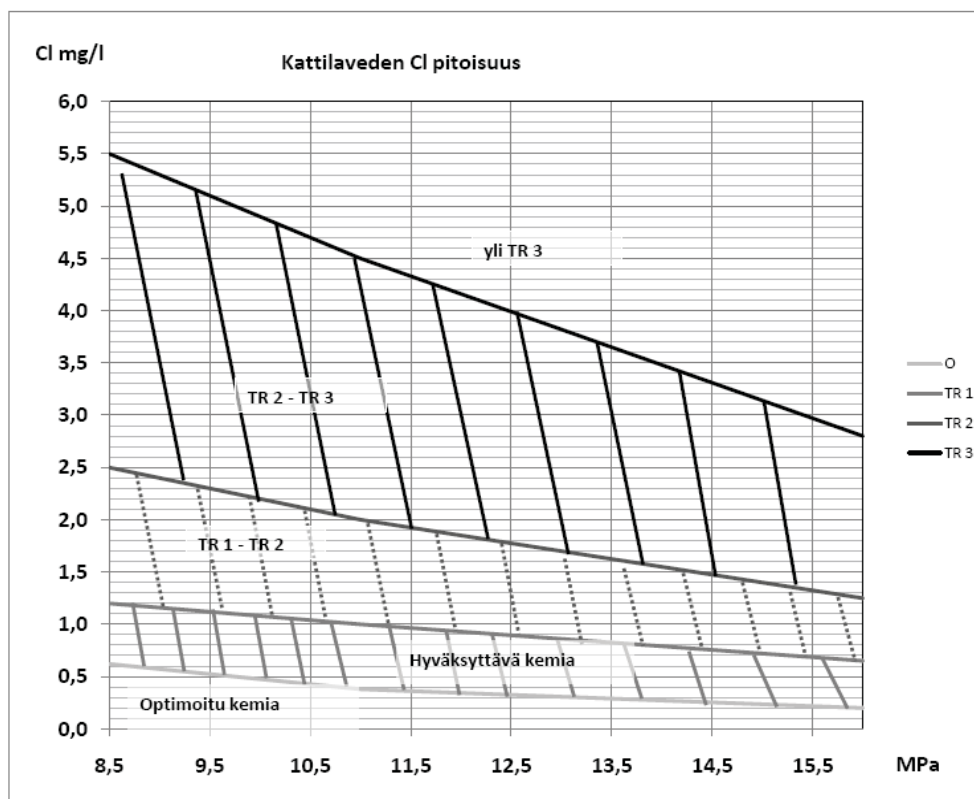
"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.



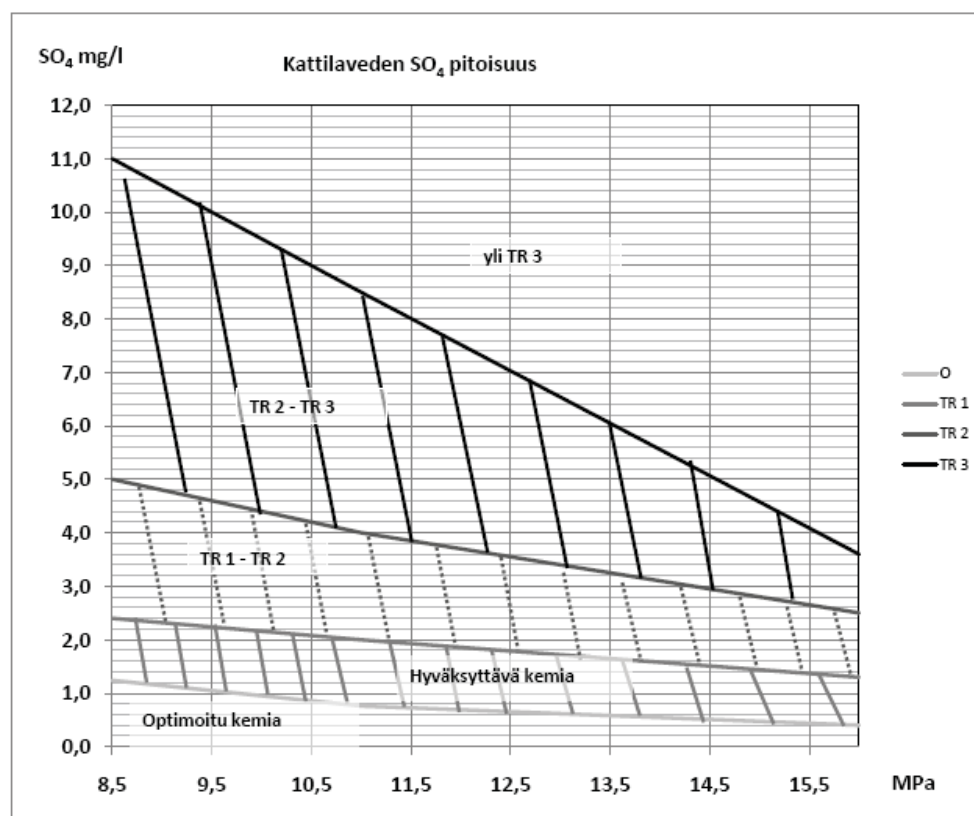
Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 11. Kattilaveden Cl pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 12. Kattilaveden SO₄ pitoisuus kattilapaineen funktiona.

Syöttövesi

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniaki/organinen amiini ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini
pH		9,3 - 9,6	9,3 - 9,6		8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,10	0,10	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200	600	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	5 - 20 ⁽³⁾	1 - 5		10		20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	

(1) Käytettävissä orgaanisia aineita hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiiliidioksidit, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminianamostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloimista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Optimoitu, puhtaaseen veteen ja lauhdepuhdistukseen perustuvassa syöttövesikemialla ei amosteilla hapenpoistokemikaalia.

"-" Kysyttyä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniaki/orgaaninen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 -8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200		-		-	
O ₂	µg/kg	< 5	10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ □	3		5		10	

(1) Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tlanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloimista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

„-“ Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Lauhde

Taulukko 14. Lauhteiden ohjearvollinen vähimmäispuhtausvaatimus.

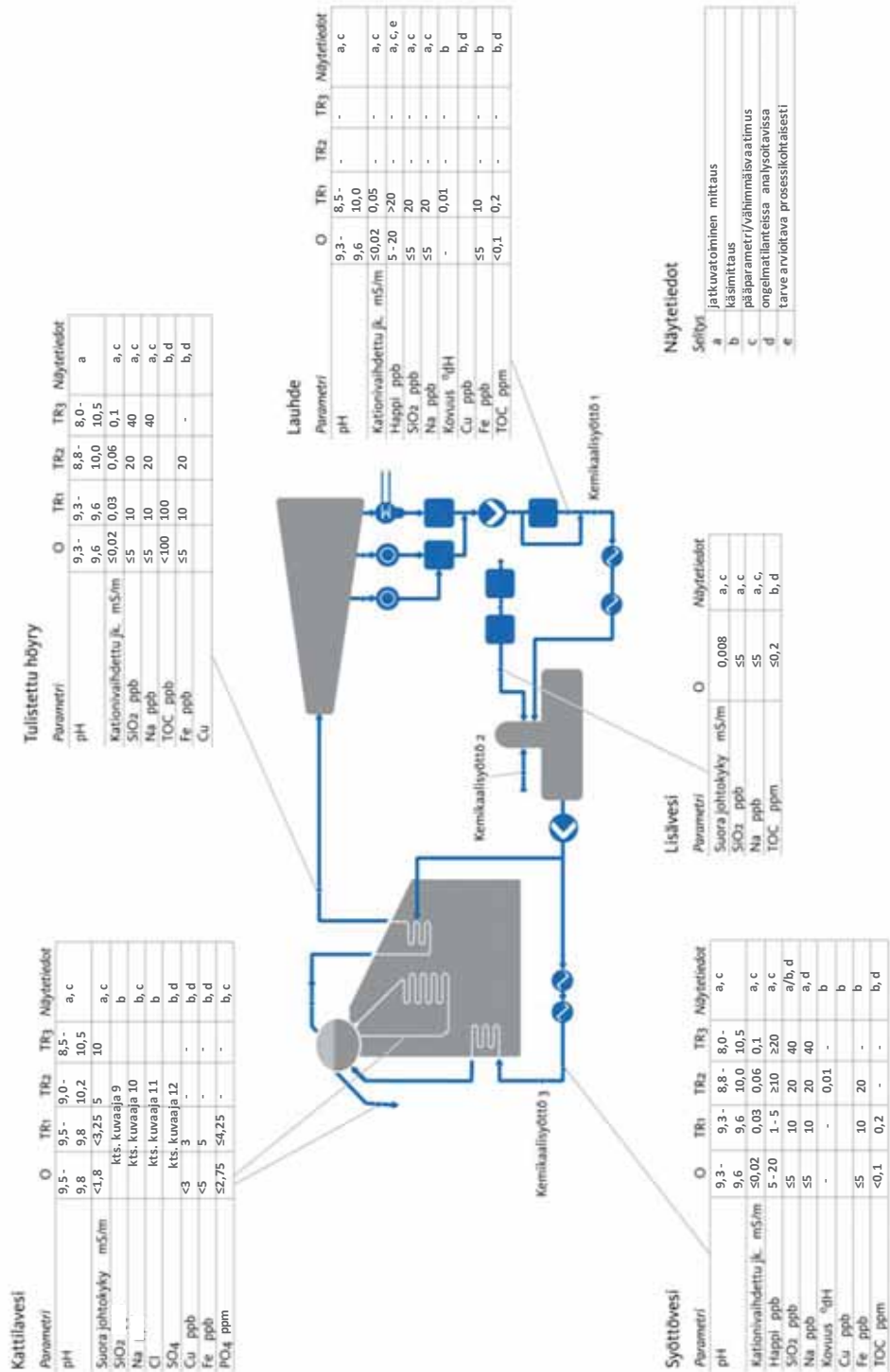
Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

Lisävesi

Taulukko 15. Lisävesi.

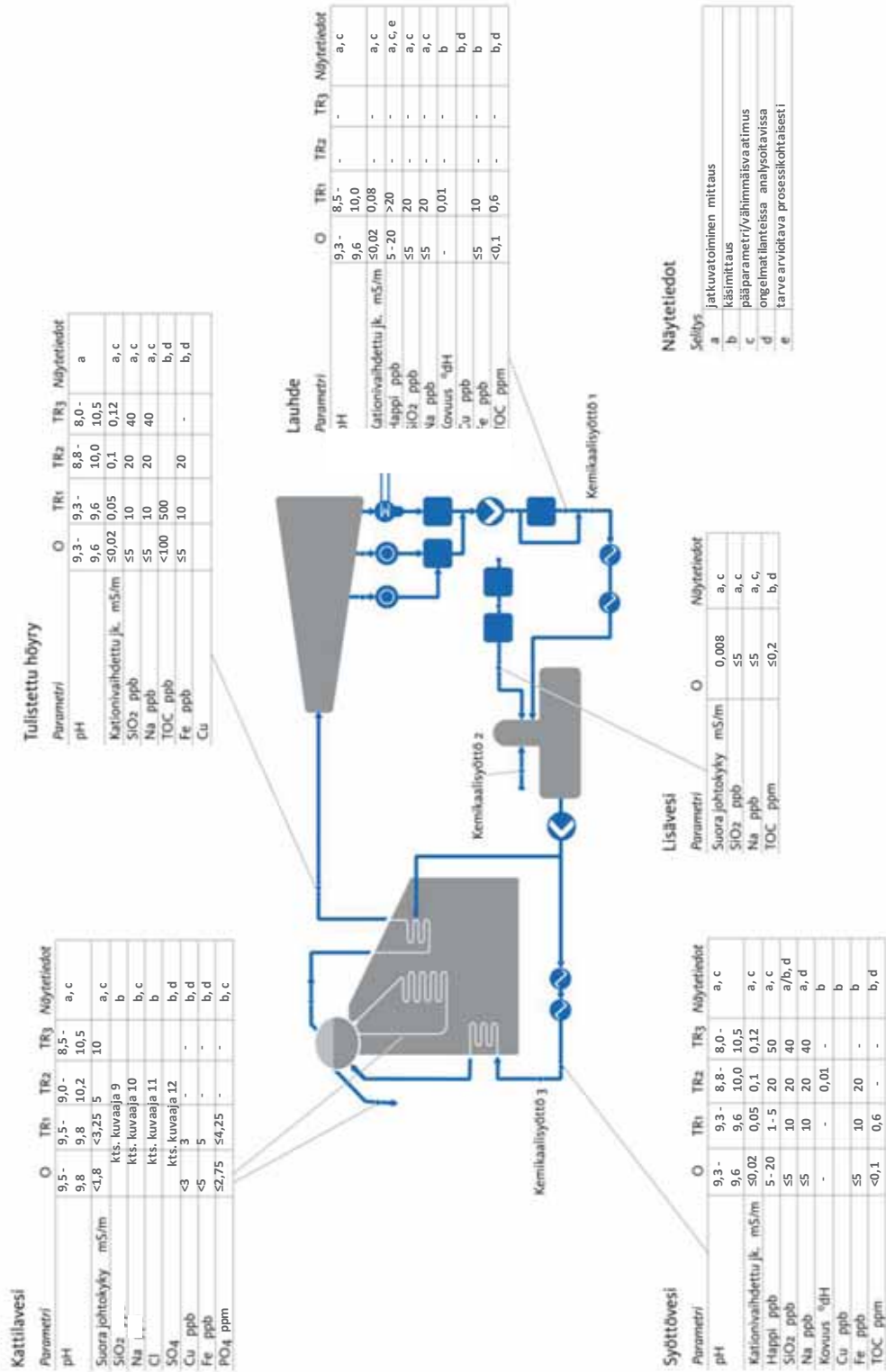
Lisävesi ennen lisävesisäiliötä		
Johtokyky	mS/m	≤ 0,008
SiO ₂	µg/kg	≤ 5
Na	µg/kg	≤ 3
Cl	µg/kg	≤ 3
SO ₄	µg/kg	≤ 3
TOC	µg/kg	< 200
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



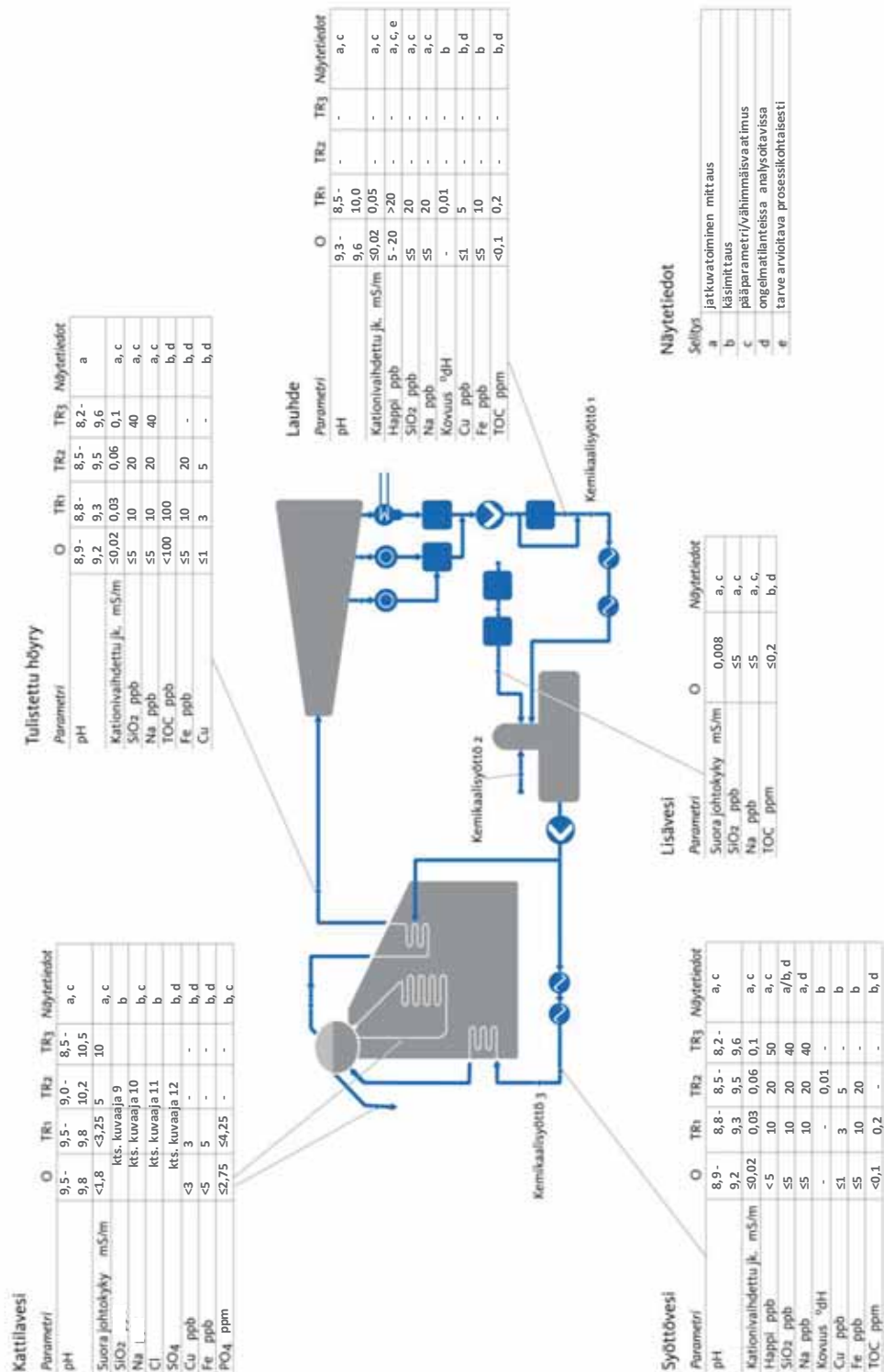
Kuva 13. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjeavot, 8,5 MPa kattila/orgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



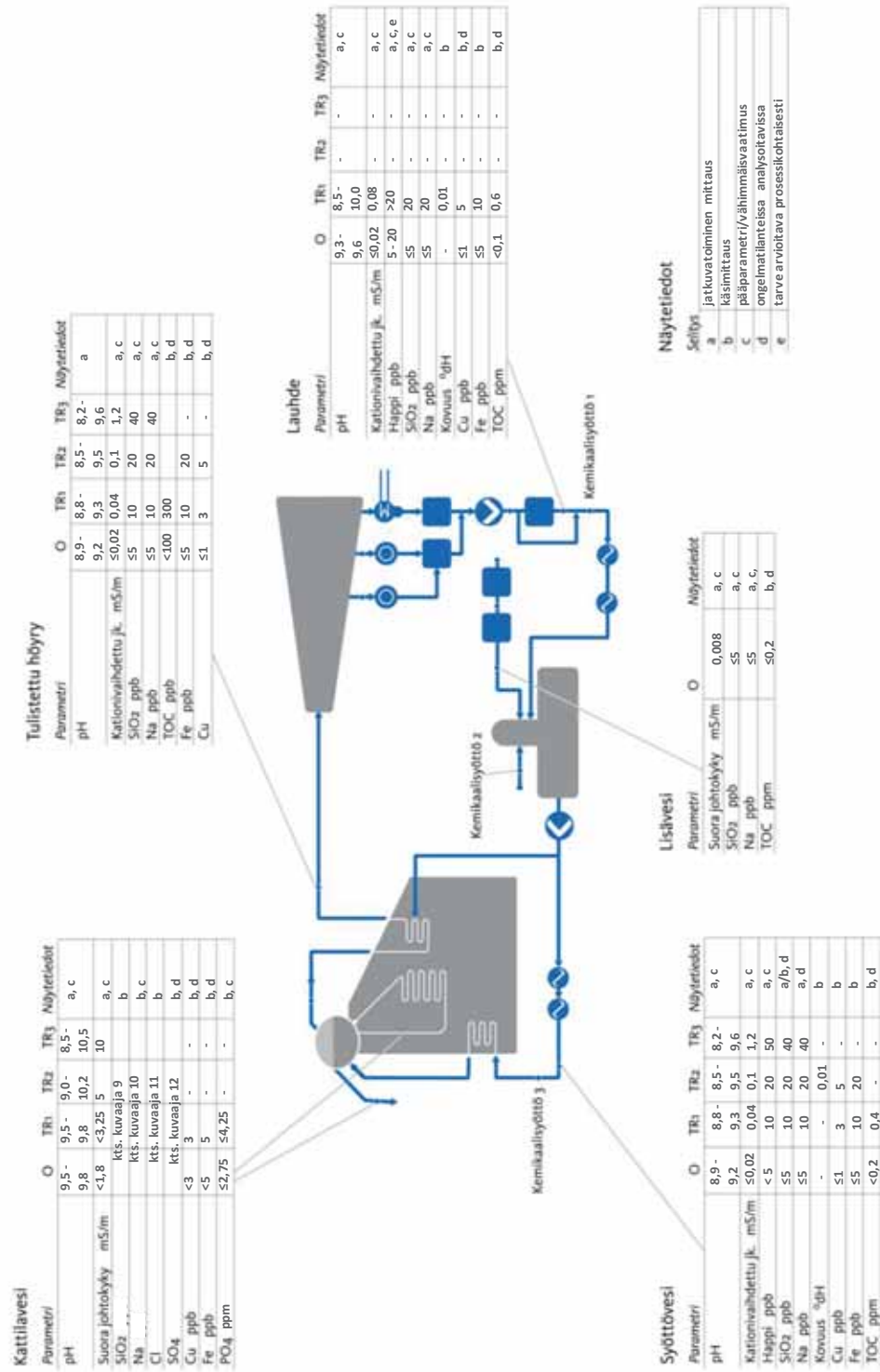
Kuva 14. Vesi-höyrykierto ohjeavot, 8,5 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



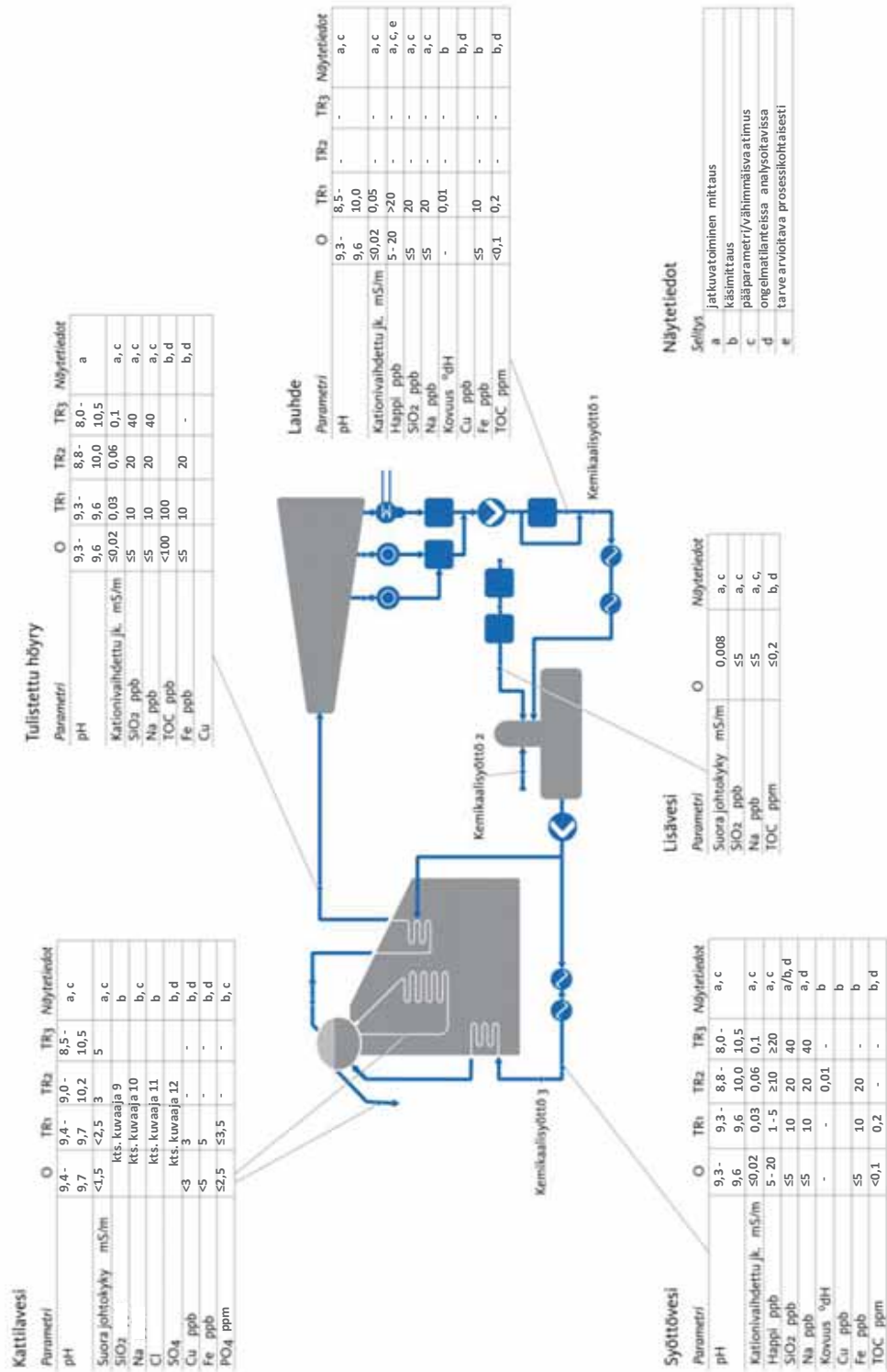
Kuva 15. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



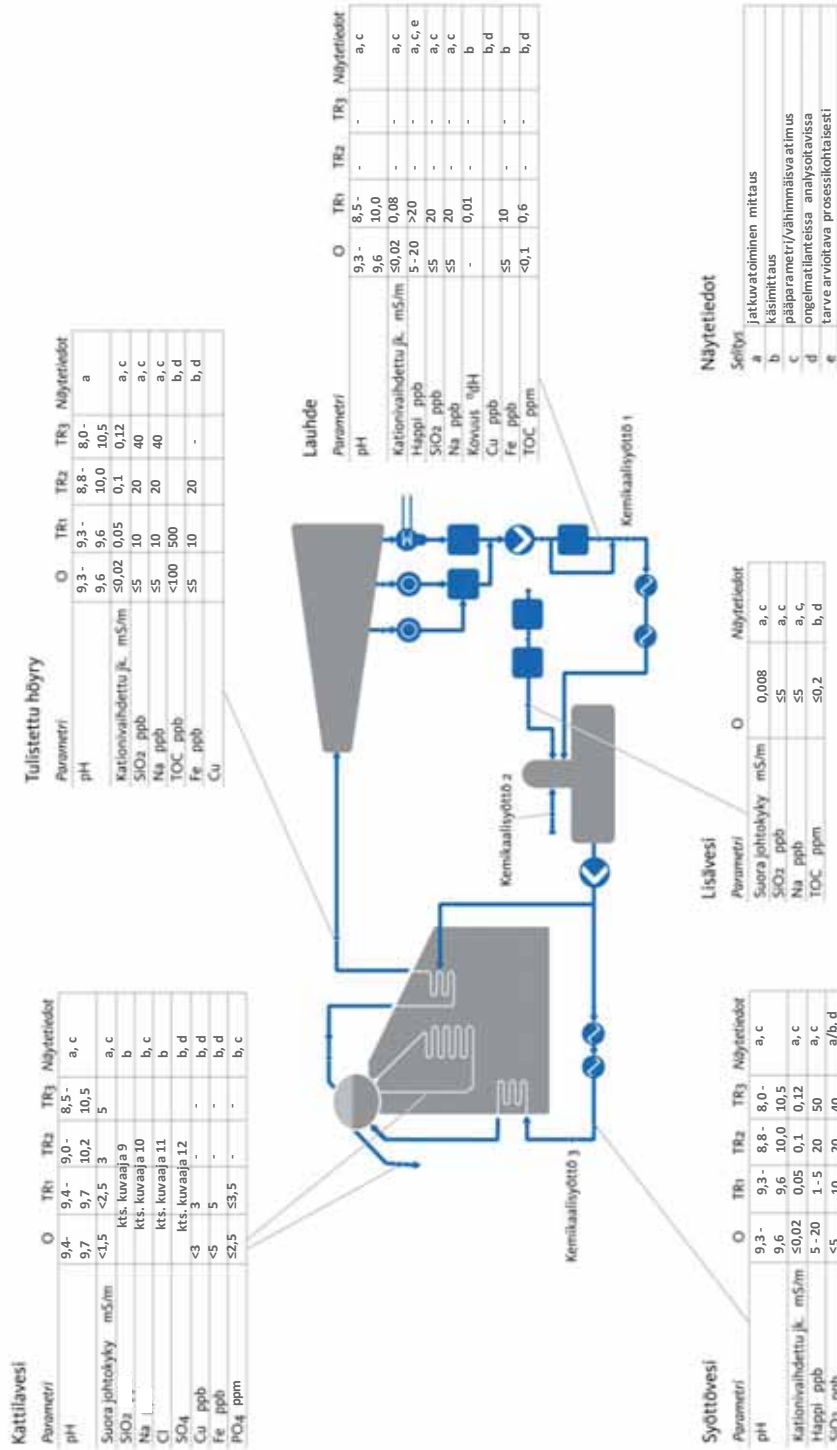
Kuva 16. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



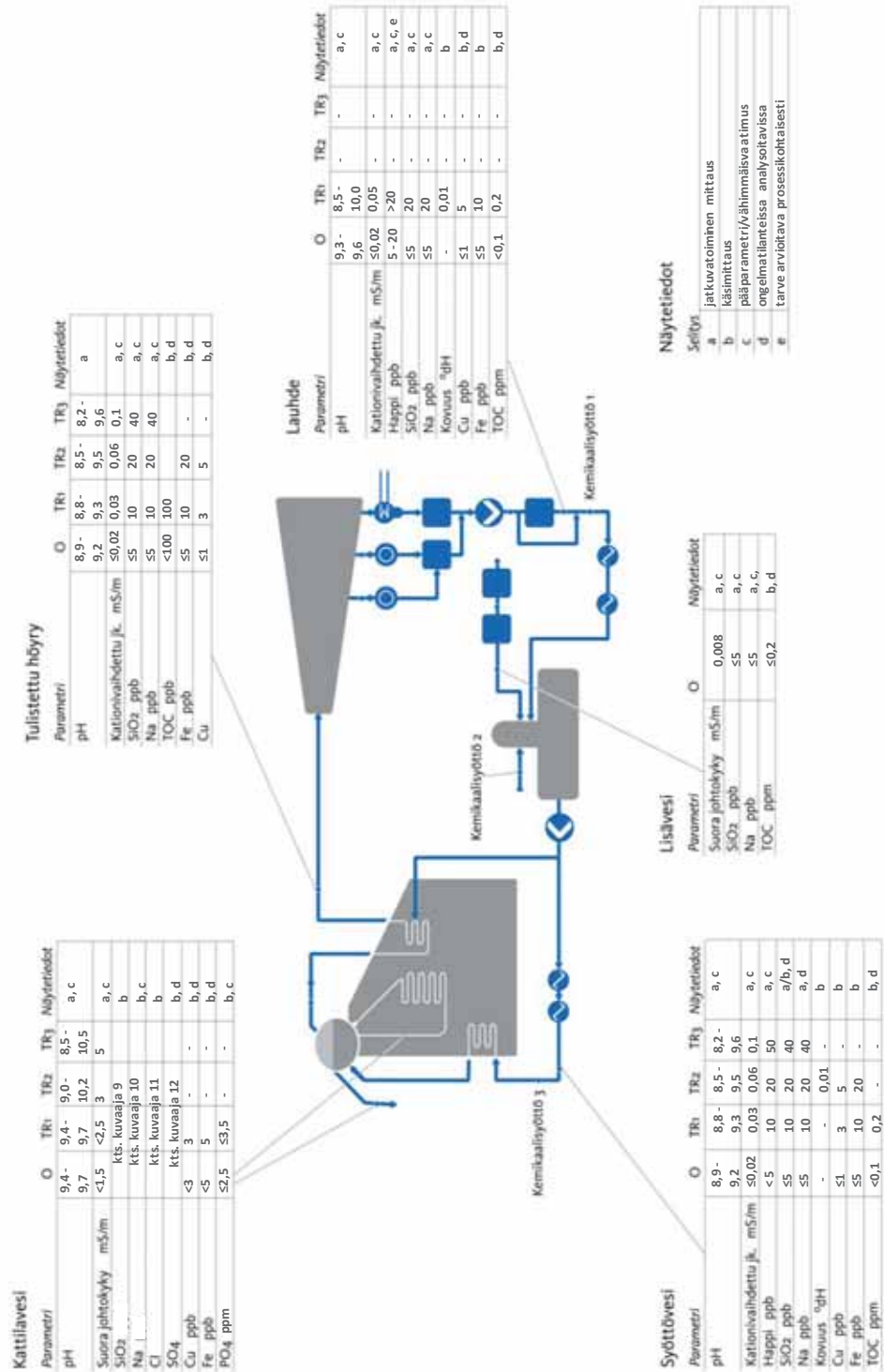
Kuva 17. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



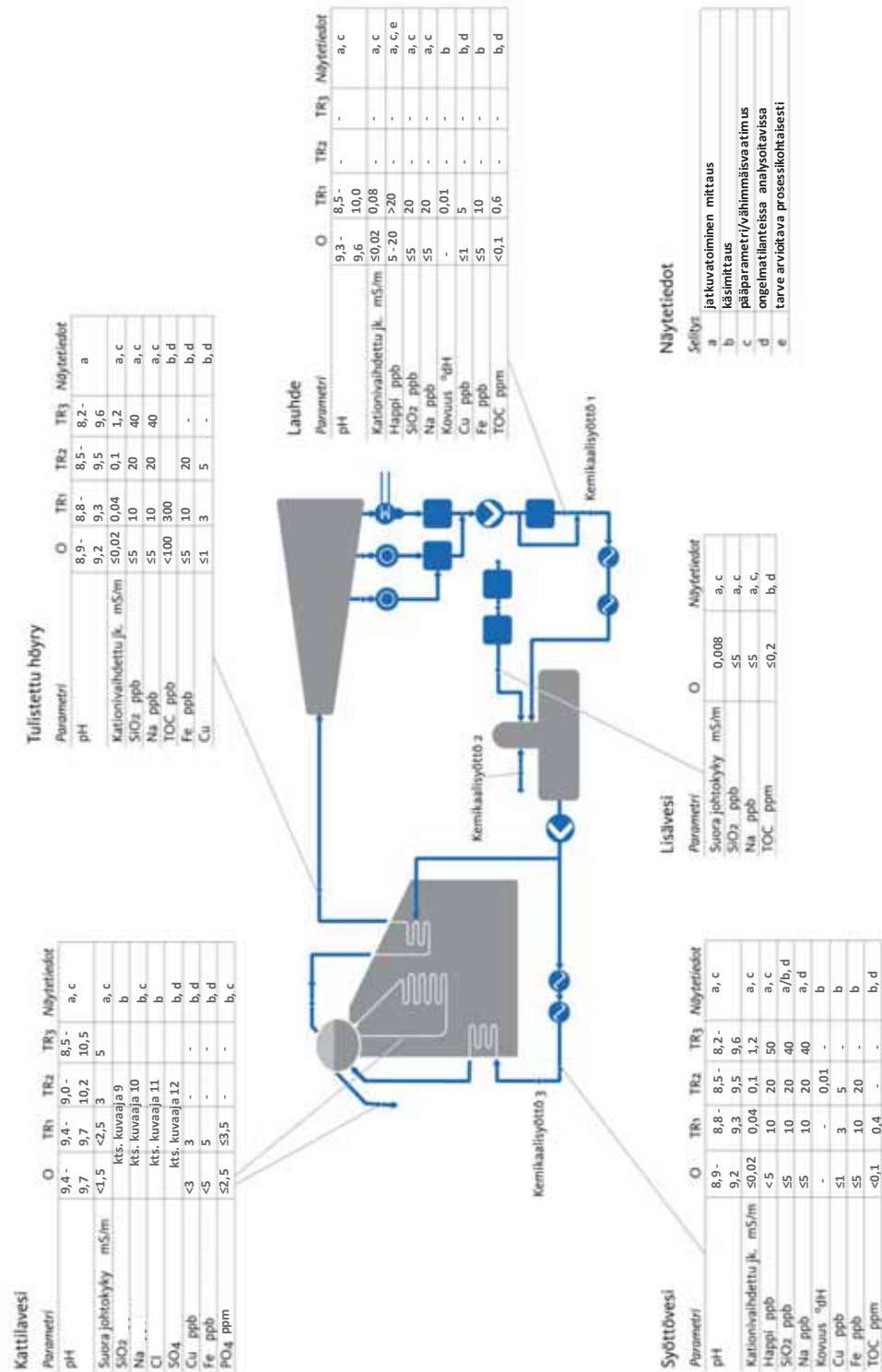
Kuva 18. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/epäorgaaninen
syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja

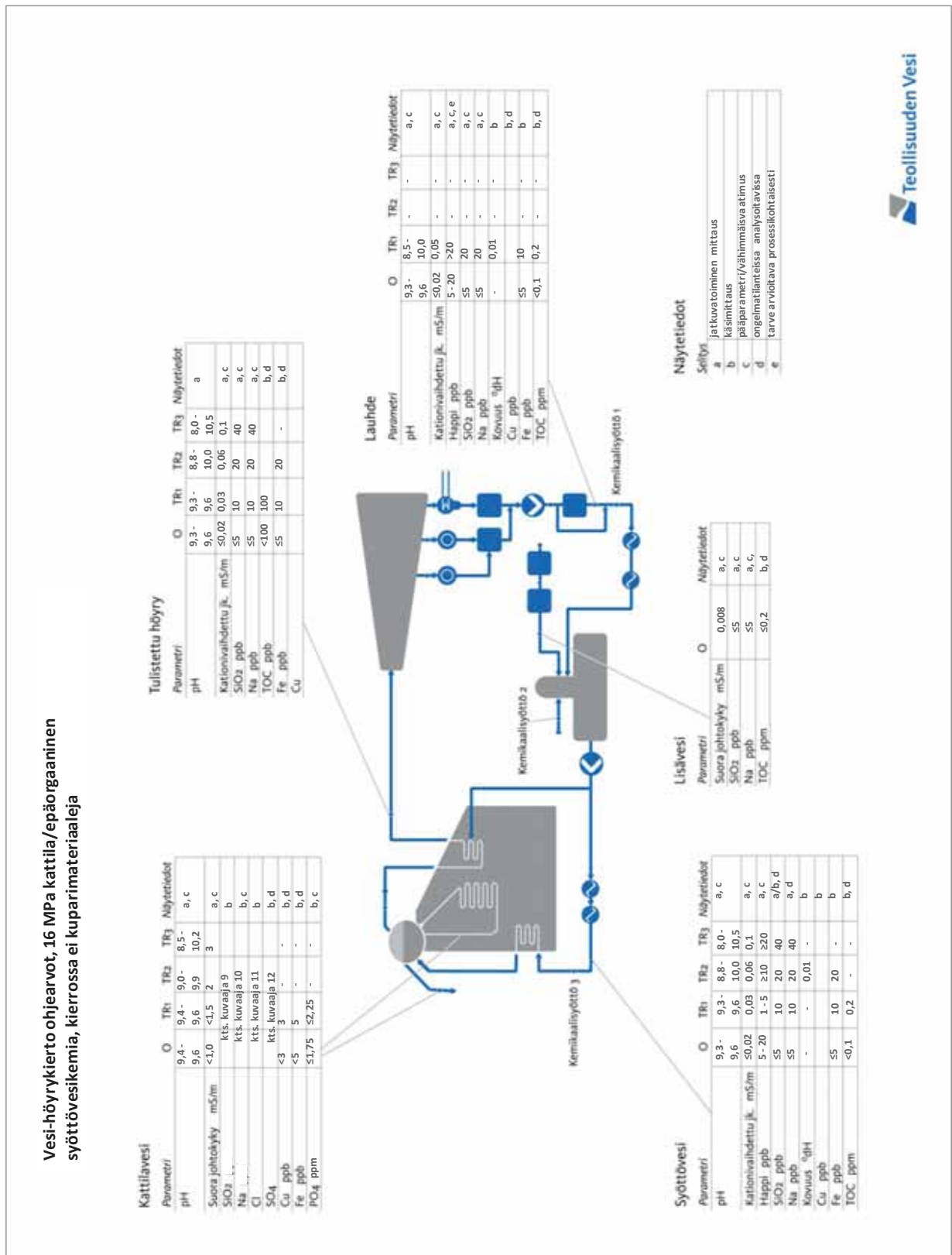


Kuva 19. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/orgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja

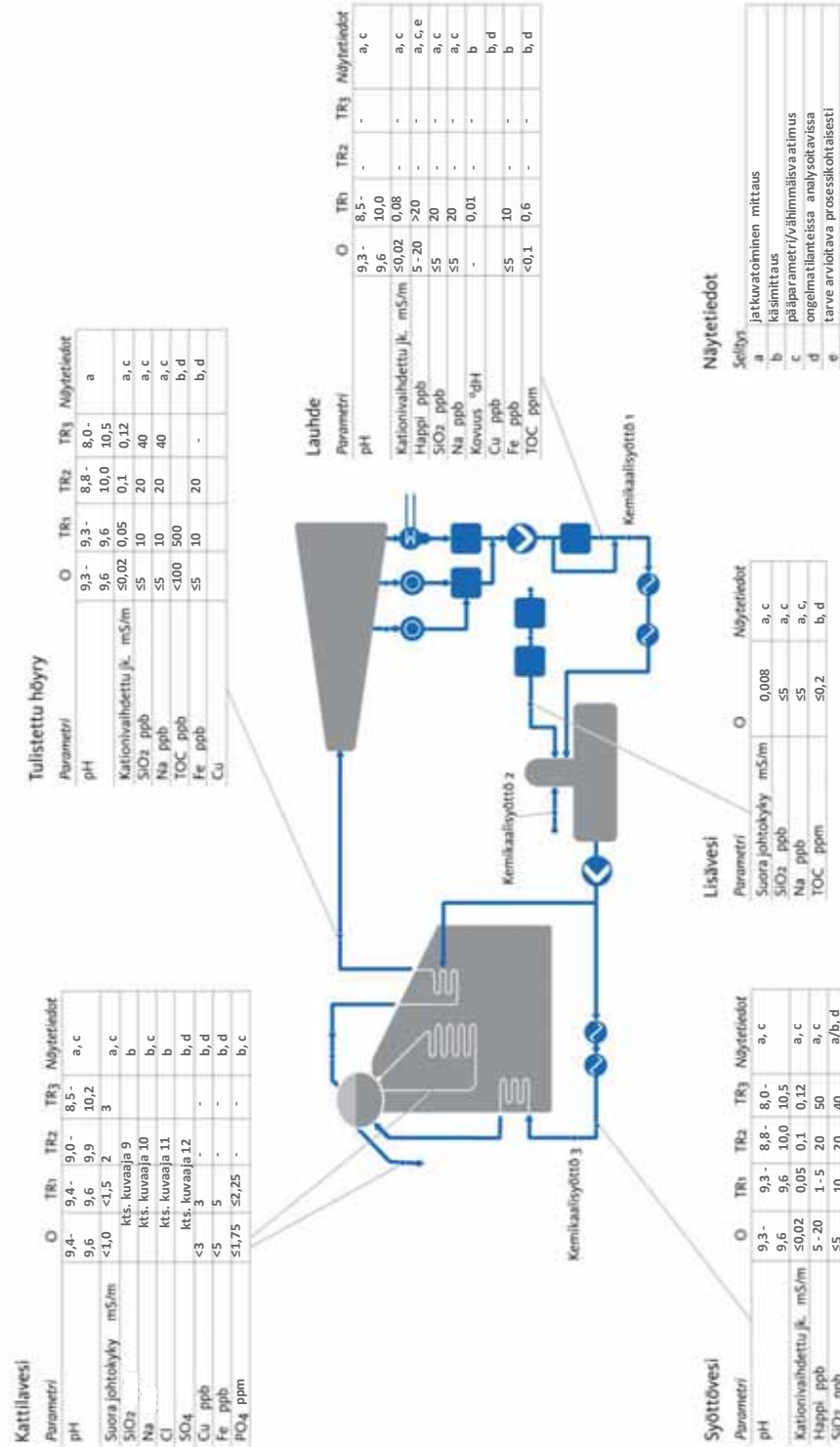


Kuva 20. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.



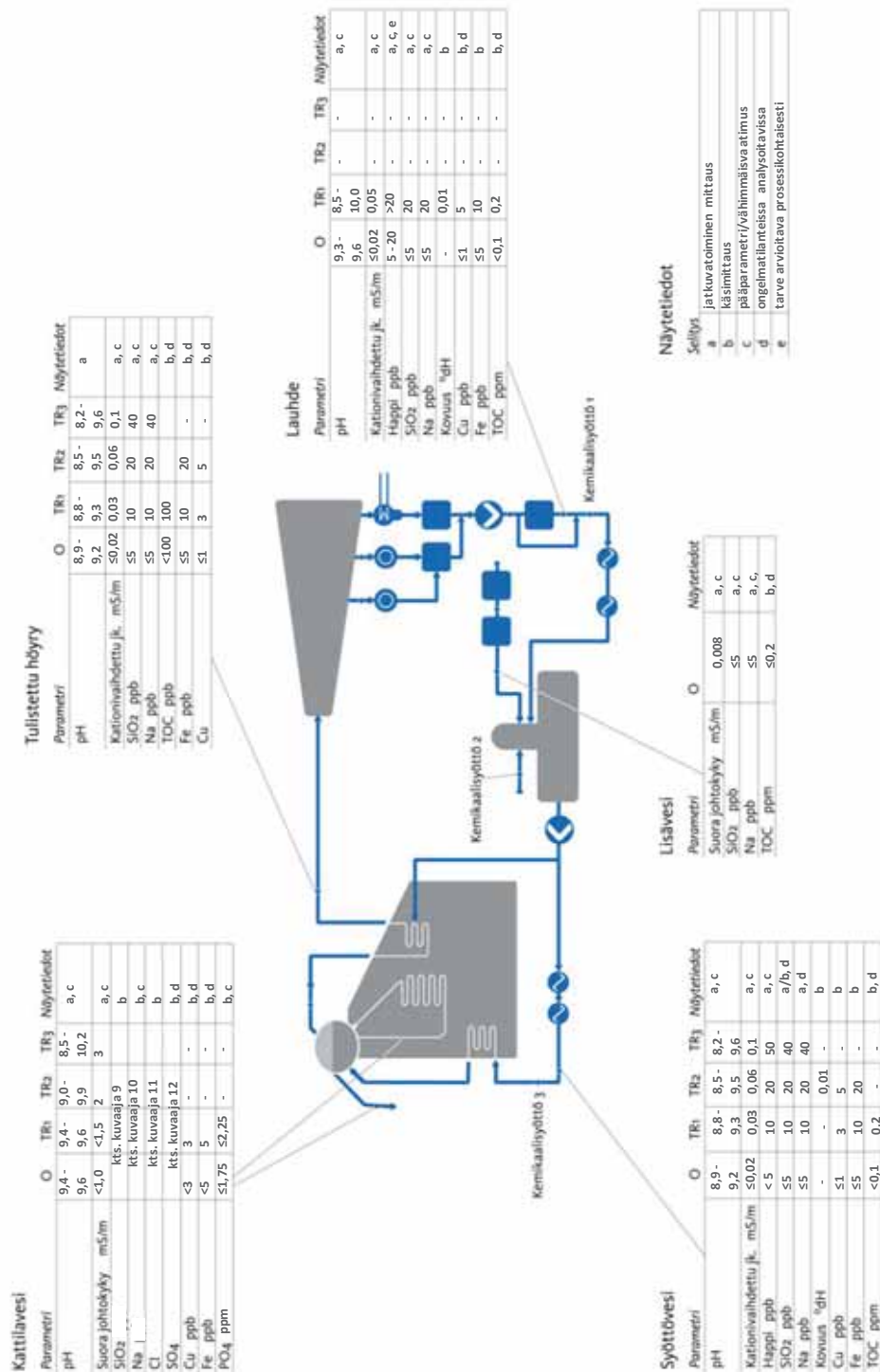
Kuva 21. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/ orgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



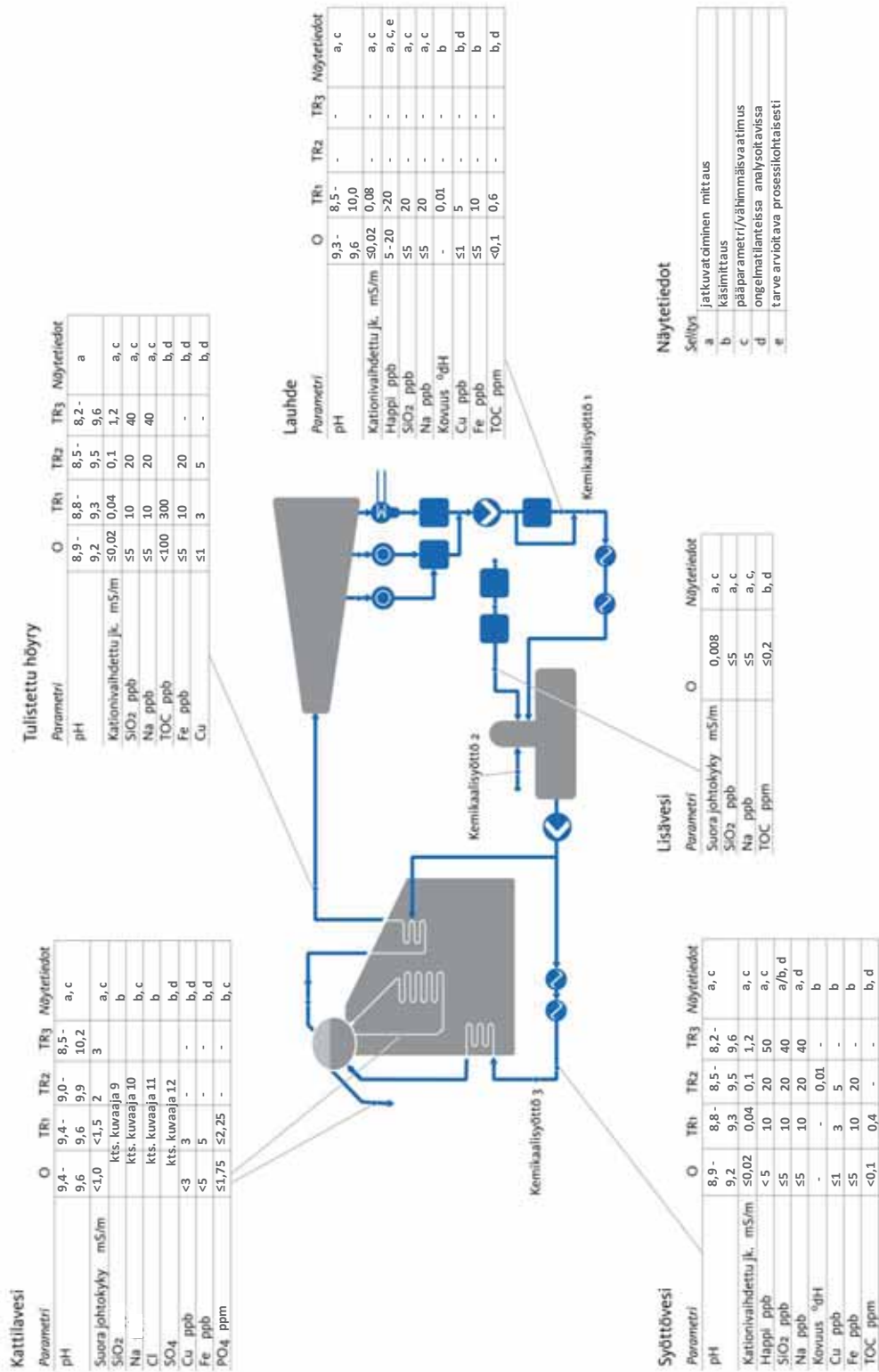
Kuva 22. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 23. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 24. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
SUOSITUS

- 1 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Hajukaasujen polttosuositus
Jaakko Pöyry Oy/Esa Vakkilainen
(16A0913-E0031)
Revisio A 16.12.2005
- 2 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan turva-automaation suositus
Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Automaatiotyöryhmä/Mauri Heikkinen
(16A0913-E0044)
15.1.2003
- 3 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan tarkastus- ja peittaussuositus/Esa Ilves, Pekka Pohjanne, Jorma Kiimalainen
(16A0913-E0061)
15.12.2004
- 4 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan turvallisuussuositus
Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Kestoisuustyöryhmä
(16A0913-E0109)
26.11.2009
- 5 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vesikemian ohjeavot
Teollisuuden Vesi Oy / Jani Vuorinen, Maija Vidqvist
9.12.2011

Liite 6

**Cewic,
Aktiivihiili- ja UV-kokeet
alustava raportti 4.11.2011**

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

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	4
2. AKTIIVIHIIILI	7
2.1. Koejärjestelyt aktiivihiilien vertailuissa	7
2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä	11
2.2.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	11
2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	17
2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen	20
2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiileistä	22
2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä	22
2.3.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	22
2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä	26
2.4.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	26
2.5. Online-TOC-mittaukset	27
2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi	28
2.6.1. SEC-kromatografia	28
2.6.2. LC-OCD-menetelmä	33
2.7. AKTIIVIHIIILISUODATTIMEN PITKÄN AIKAVÄLIN TOIMINTA TUTKITUISSA OLOSUHTEISSA	40
2.8. TEHDASMITTAKAAVA AKTIIVIHIILIKOE	41
3. KÄÄNTEISOSMOOSI	44
3.2. Saatujen tarjousten erittely	44
4. UV-VALON KÄYTTÖ	46
4.1. Kokeiden ensimmäinen osa	47
4.1.1. Kontaktiajan ja virtaaman vaikutus	47
4.2. Kokeiden toinen osa	47
4.2.1. Lampun tyypin ja aallonpituusjakauman vaikutus	47
4.2.2. TiO ₂ -katalyytin vaikutus	48
4.2.3. Hapettimen (vetyperoksidin) vaikutus	49
4.3. UV-laitteen vaikutus orgaanisten yhdisteiden koostumukseen	50
5. OULUN SOODAKATTILAN JA LEIJUPETIKATTILA K3:N VESI-HÖYRYKIERRON MITTAUKSET	51
6. JOHTOPÄÄTÖKSET	54
6.1. Aktiivihiiликokeet	54
6.1.1. Aktiivihiiлиlaatujuen vertailu TOC-poistossa	54
6.1.2. Johtokyky mittaukset	55
6.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	56
6.1.4. Ominaispinta-alamääritykset	56
6.1.5. Kokojakaumamääritykset	57
6.1.6. LC-OCD-määritykset	57
6.1.7. Pitkän aikavälin seurantakoe (aktiivihiiilen käyttöjakson pituus)	57
6.1.8. Tehdasmittakaavan aktiivihiiликoe	57

6.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet	58
6.3. UV-KOKEET.....	58
7. JATKOTUTKIMUSKOhteet	59
8. LÄHDELUETTELO.....	60

1. Johdanto

Tämä tutkimus on jatkoa keväällä 2010 valmistuneelle pro gradu -työlle ”Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen”.¹ 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 molckyylikoon orgaaniset hapot) aiheuttama korroosioriski tiettyihin soodakattilalaitoksen vesi-höyrykierron osiin.

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

Aktiivihiihluodatuksen osalta tutkimuksen tavoite oli selvittää mahdollisuutta integroida aktiivihiihluodatin osaksi suolanpoistolaitosta. Tutkimuksessa verrattiin kolme eri happopestyä aktiivihiihlaatua jatkuvatoimisten suodatuskokeiden avulla. Pitkän aikavälin testiin valittiin kolmesta hiihlestä parhaaksi osoittautunut, tosin erot olivat hyvin pienet. Lisäksi selvitettiin muun muassa aktiivihiihluodattimen biologisen aktiivisuuden merkitystä puhdistustulokseen, johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden muutosta aktiivihiihluopatjassa ja orgaanisen aineksen kokojakauman ja koostumuksen vaihteluja aktiivihiihluodattimessa 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.

Käänteislosmoosin 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-Produkt Oy, Chemviron Carbon Ltd. ja Haarla Oy.

Tutkimuksen tuloksia on esitelty Soodakattilapäivillä Tampereella 27.10.2010 ja SKYREC-seminaarissa Helsingissä 20.10.2011. Lisäksi projektin aktiivihiihluokeiden tuloksista on laadittu tieteellinen julkaisu.

Projektin yhteistyötahot:



2. Aktiivihiihi

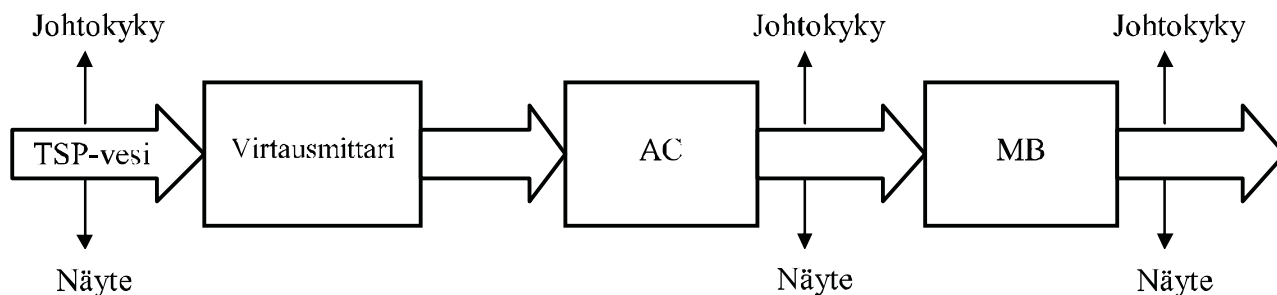
2.1. Koejärjestelyt aktiivihiihien vertailuissa

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

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

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

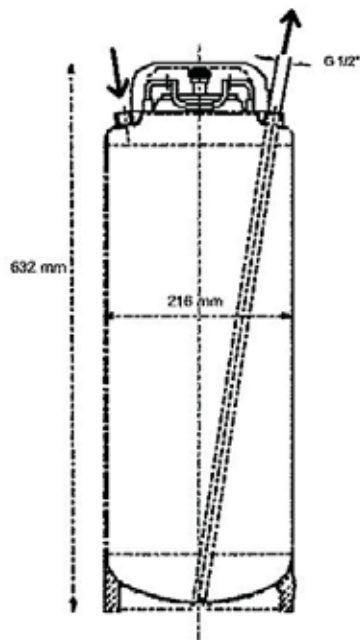
CPG-LF 12X40 -aktiivihiihiltä kokeiltiin projektin loppuksi 24.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiihisuodattimena käytettiin jälleen kuvan 3 mukaista suodatinta. Sekavaihtinta tässä koejaksossa ei käytetty.



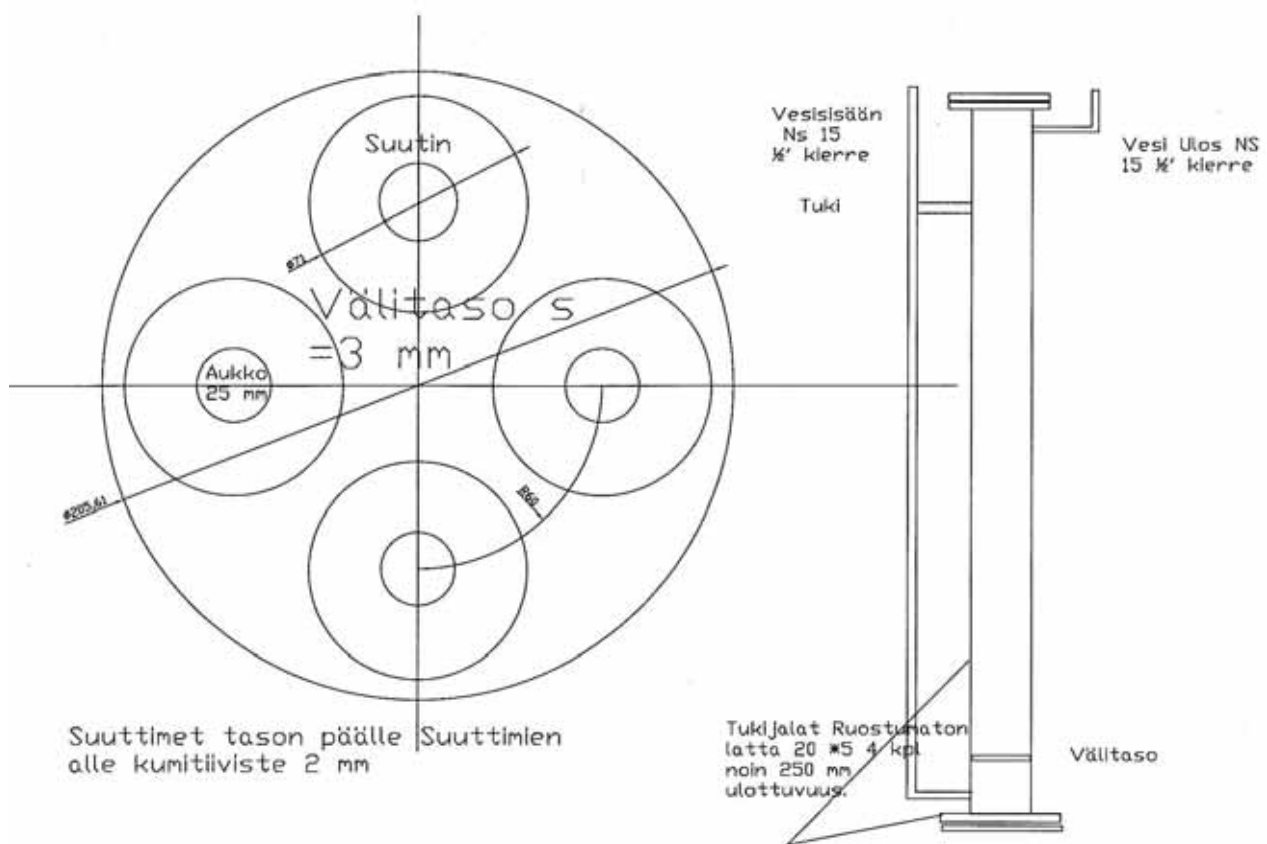
Kuva 1. Aktiivihiihikokeissa käytetty suodattimen ja sekavaihtimen kytkentä. Kuvassa AC = aktiivihiihi ja MB = sekavaihdin.

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

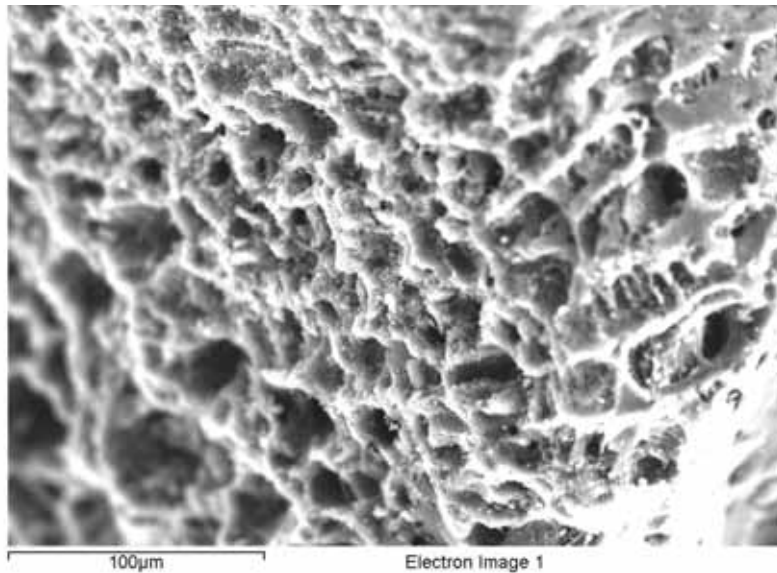
	AQUACARB 607C 14X40	AQUACARB 608C 12X40	CPG-LF 12X40
Valmistusmateriaali	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori	Kivihiili
Partikkelikoko	0,422 – 1,68 mm	0,422 - 1,40 mm	0,422 - 1,40 mm
Jodiluku	1100 mg/g	> 950 mg/g	> 950 mg/g
Tuhkapitoisuus	< 1 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)
Kokeessa käytetty suodatin	Mini-Cyclesorb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



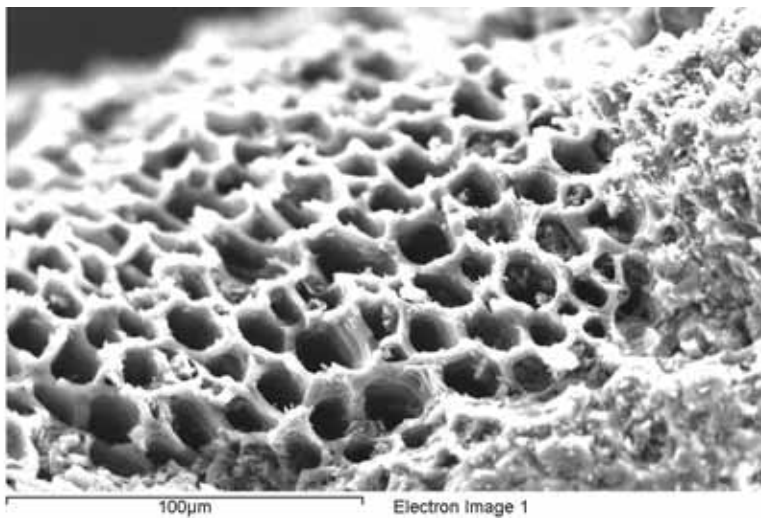
Kuva 2. Vasemmalla: Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinyksikön rakenne ja veden virtaus (merkitty nuolilla).² Oikealla: Suodatin toiminnassa.



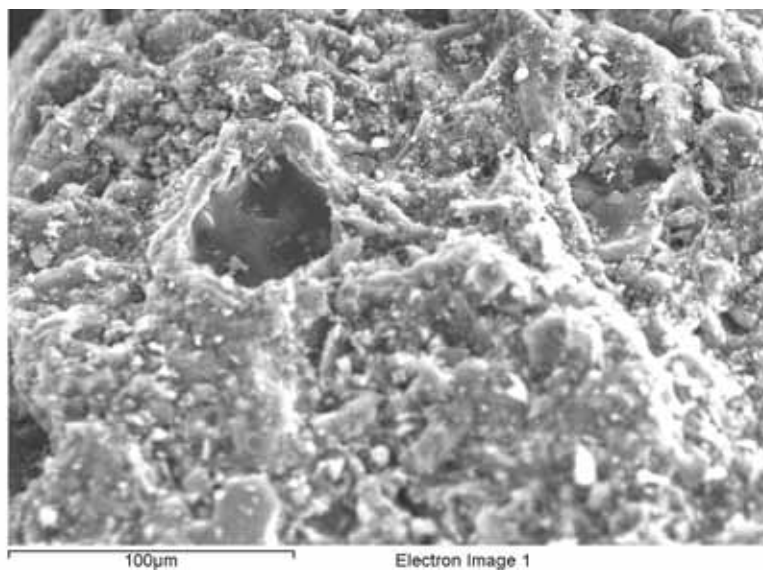
Kuva 3. Vedenjakosuuttimilla varustettu aktiivihiilisuodatin.



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



Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 608 12X40 -aktiivihielestä.



Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva GPG-LF -aktiivihielestä.

2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä

2.2.1. TOC- ja johtokyky mittaukset

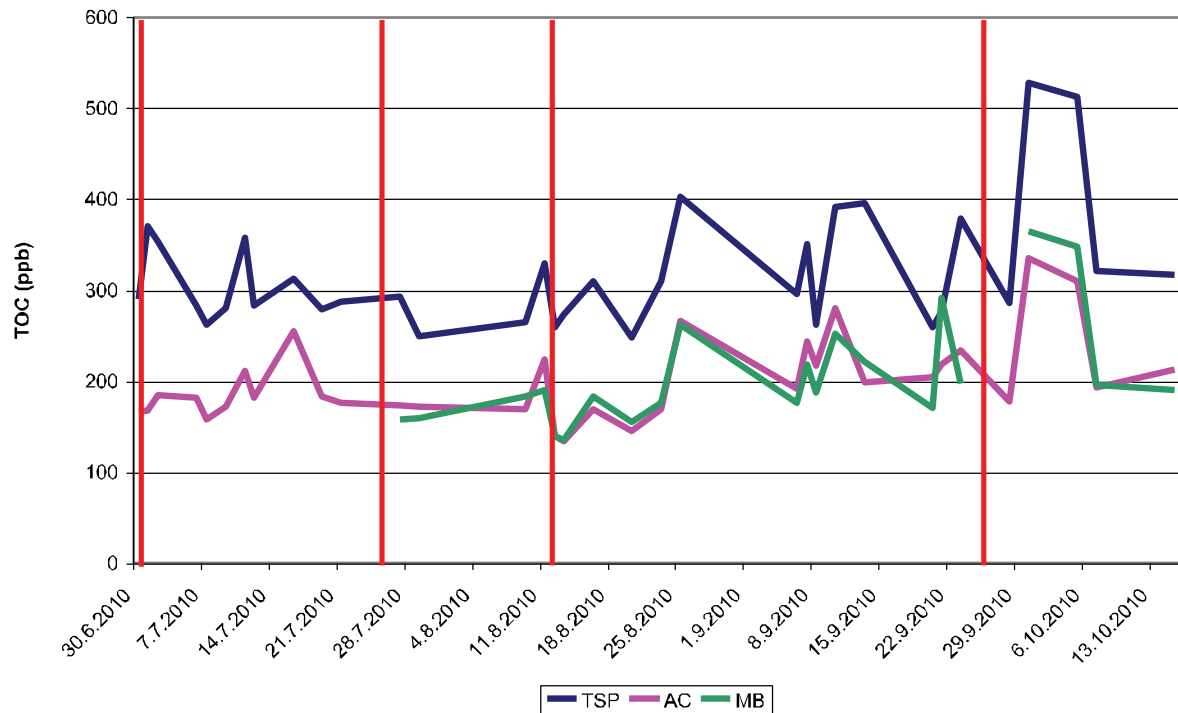
Mittausten toteutus

TOC-mittaukset toteutettiin pääosin keräämällä näytteet happopestyihin (1h HNO₃ 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.

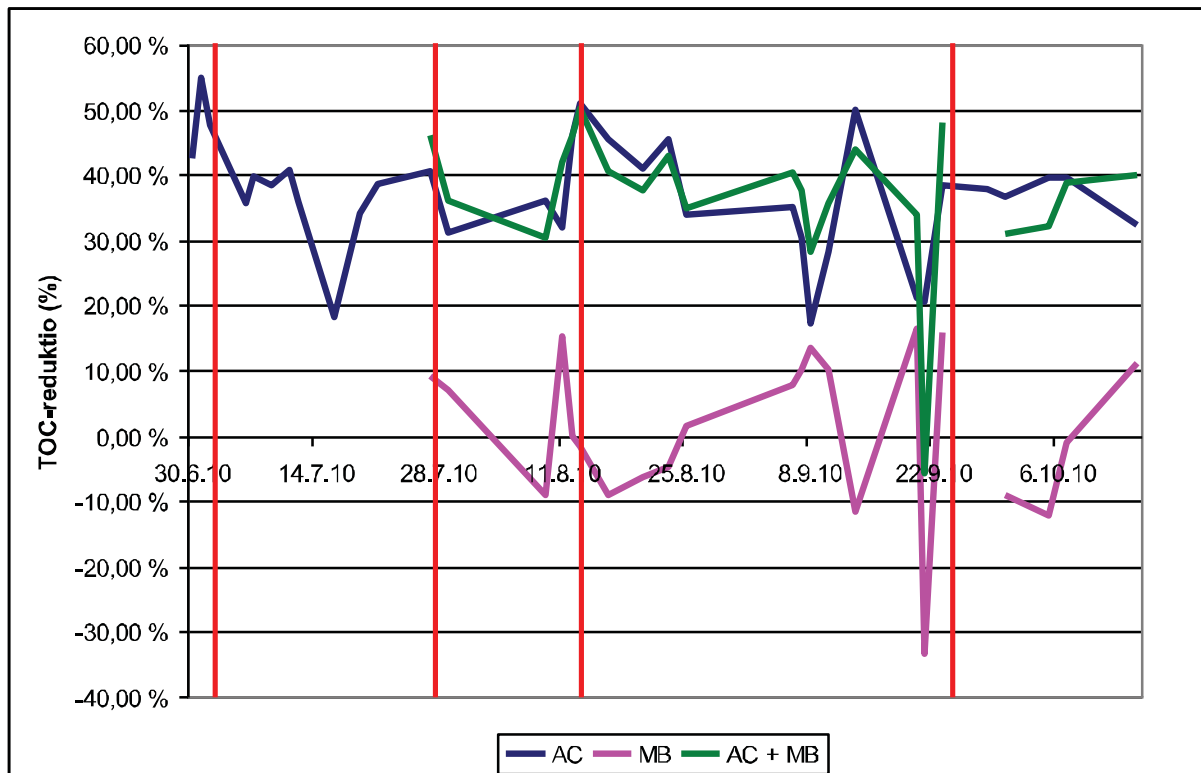
Johtokyky mittaukset toteutettiin online-johtokyky mittareilla, joista tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään.

Aktiivihiihisiuodattimen ja sekavaihtimen TOC-reduktiot

Aktiivihiihisiuodattimen (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 aktiivihiihisiuodatetun sekä sekaionivaihdetun veden noin 200 ppb. TOC-pitoisuudet ja -reduktio aktiivihiihisiuodattimessa 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.

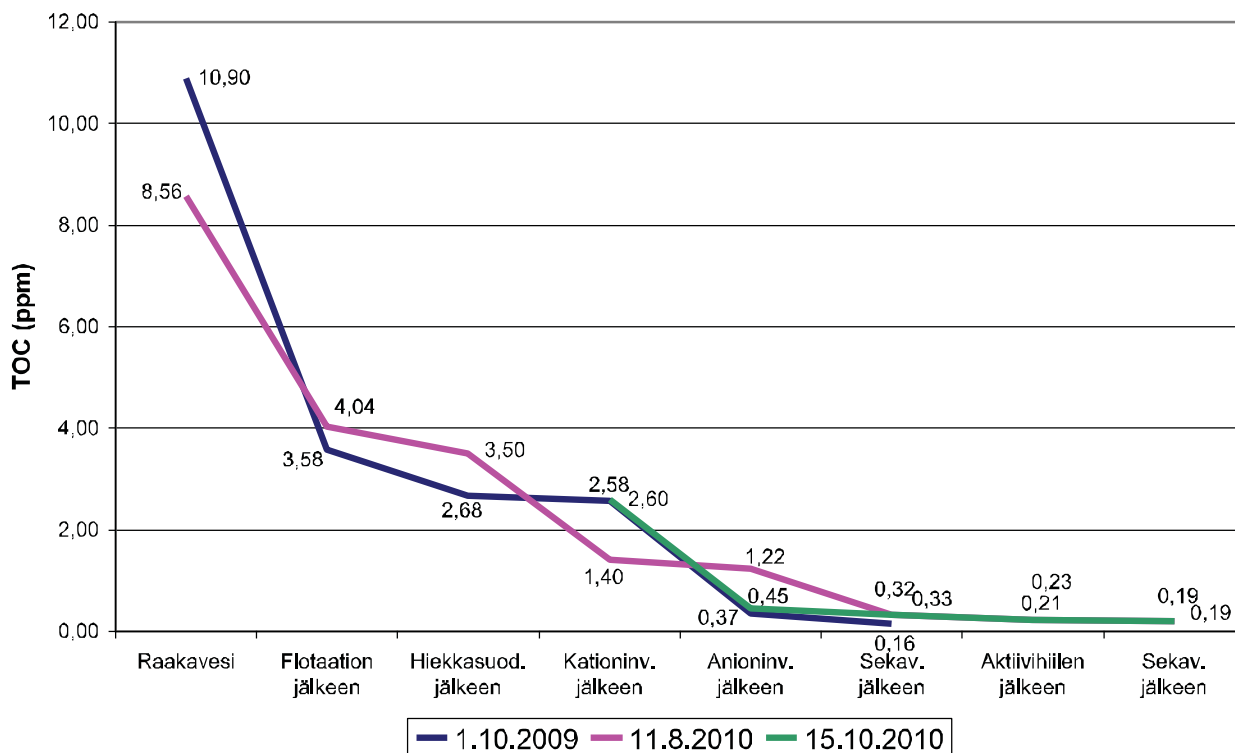


Kuva 8. Aktiivihiilisuodattimen (AC) ja sekavaihtimen (MB) TOC-reduktio sekä kokonaisreduktio (AC + MB). Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

Tulosten perusteella TOC-reduktio aktiivihiihluodattimessa oli keskimäärin 37 %. Aktiivihiihluodattimen jälkeen sijaitseva sekavaihdin vaikutti TOC-pitoisuuteen noin ± 10 %, joten sen merkitys orgaanisten yhdisteiden poistossa tässä koevaiheessa oli vähäinen tai jopa haitallinen (kuva 8). Sekavaihtimella on kuitenkin merkitystä johtokyvyn hallinnassa (ks. kpl Johtokykymittaukset, s. 12) sekä liuennneen silikaatin poistossa (ks kpl 2.7.). Kokonaisreduktio (aktiivihiihluodatin ja sekavaihdin) on käytännössä sama kuin aktiivihiihluodattimen TOC-reduktio. LC-OCD-menetelmällä tehdyissä mittauksissa kuitenkin havaittiin ero aktiivihiihluodattimen 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 tutkimuksessa¹, syksyllä 2009, täyssuolapoistetun veden TOC oli selkeästi alempi (ks. kuva 9). Myös aktiivihiihluodattimella 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.

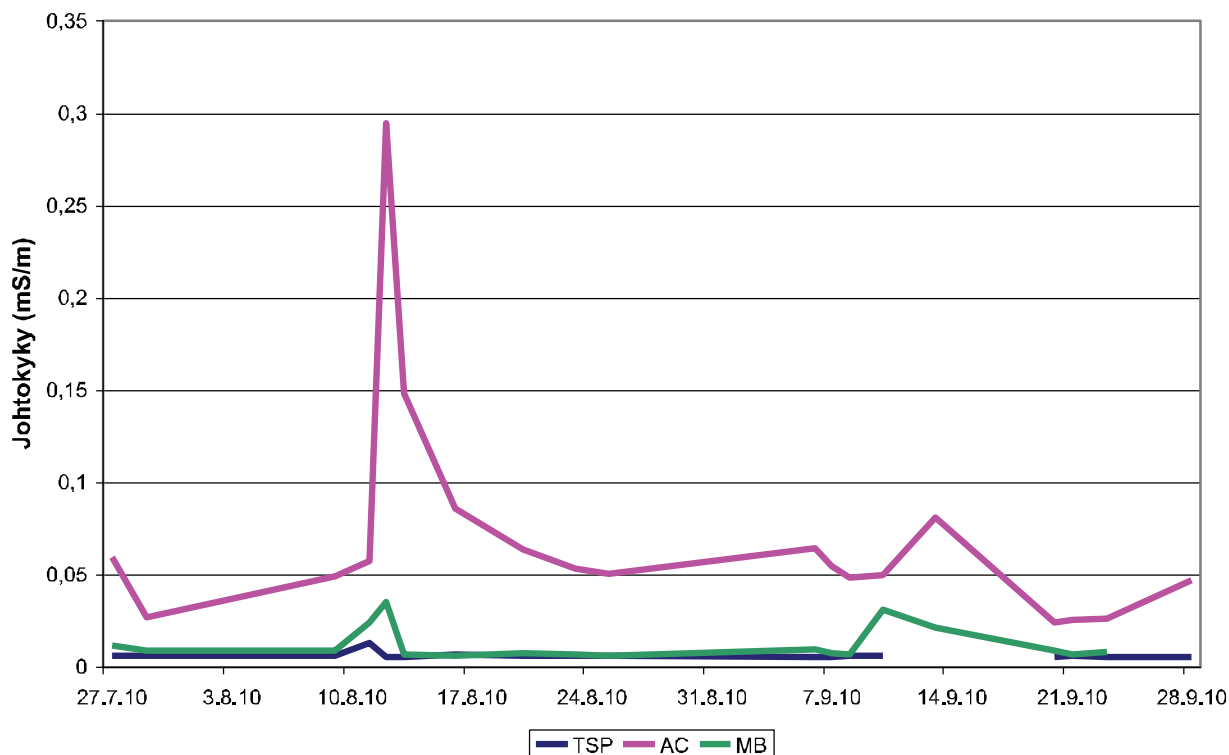


Kuva 9. Stora Enson Oulun tehtaan vedenpuhdistusprosessista 2009 ja 2010 syksyllä mitattujen TOC-arvojen vertailu.

Johtokykymittaukset

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

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

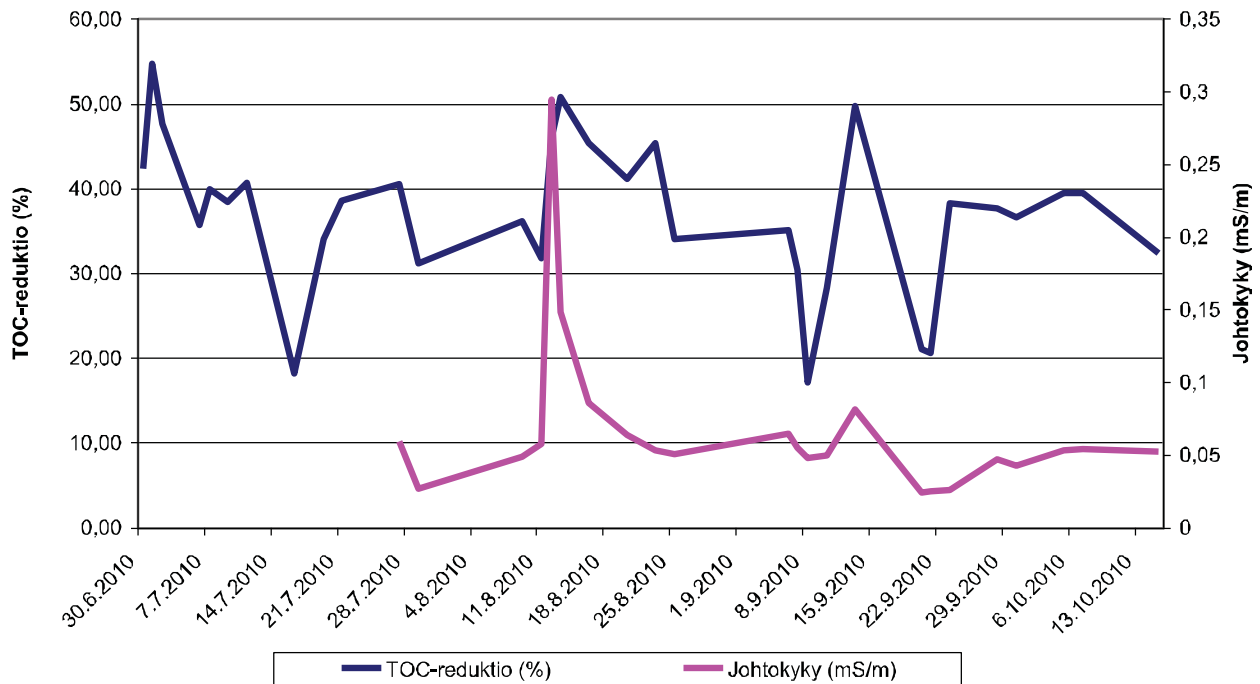


Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekavaihdetun (MB) veden johtokyvyt vesinäytteiden keräyshetkillä.

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, kuitenkin 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.

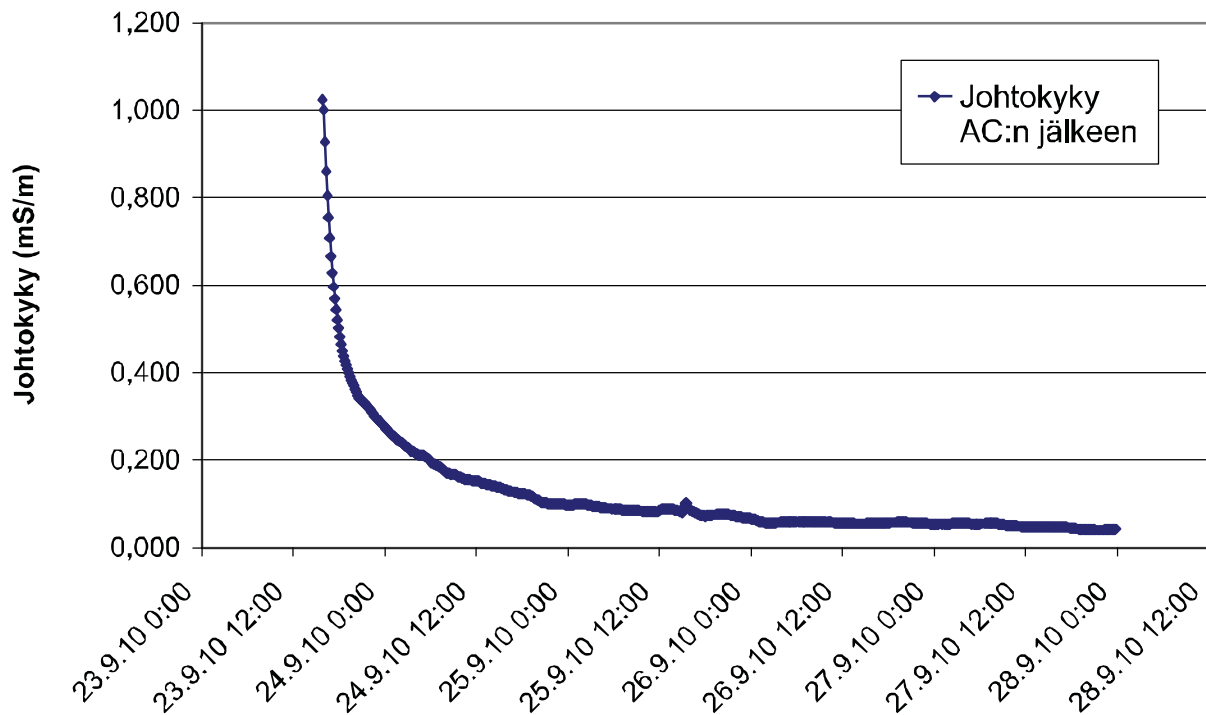


Kuva 11. Aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky.

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.³

Kuvassa 12 on esitetty aktiivihiilisuodatetun 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 aktiivihiihilipatjalla (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

Aktiivihiiლისuodattimen toimintatapoja ovat mekaaninen (adsorptio) ja biologinen suodatus. Biologisessa suodatuksessa aktiivihiiლის pinnalla elävät mikro-organismit käyttävät veden orgaanista ainesta ravinnokseen. Biologinen suodatus on aktiivihiiლის optimaalinen toimintatapa kun tavoitteena on poistaa orgaanista ainesta. Aktiivihiiლისuodattimeen muodostuvaa mikrobiologista aktiivisuutta on toisaalta pidetty myös riskinä valmistettavan veden puhtaudelle.⁴

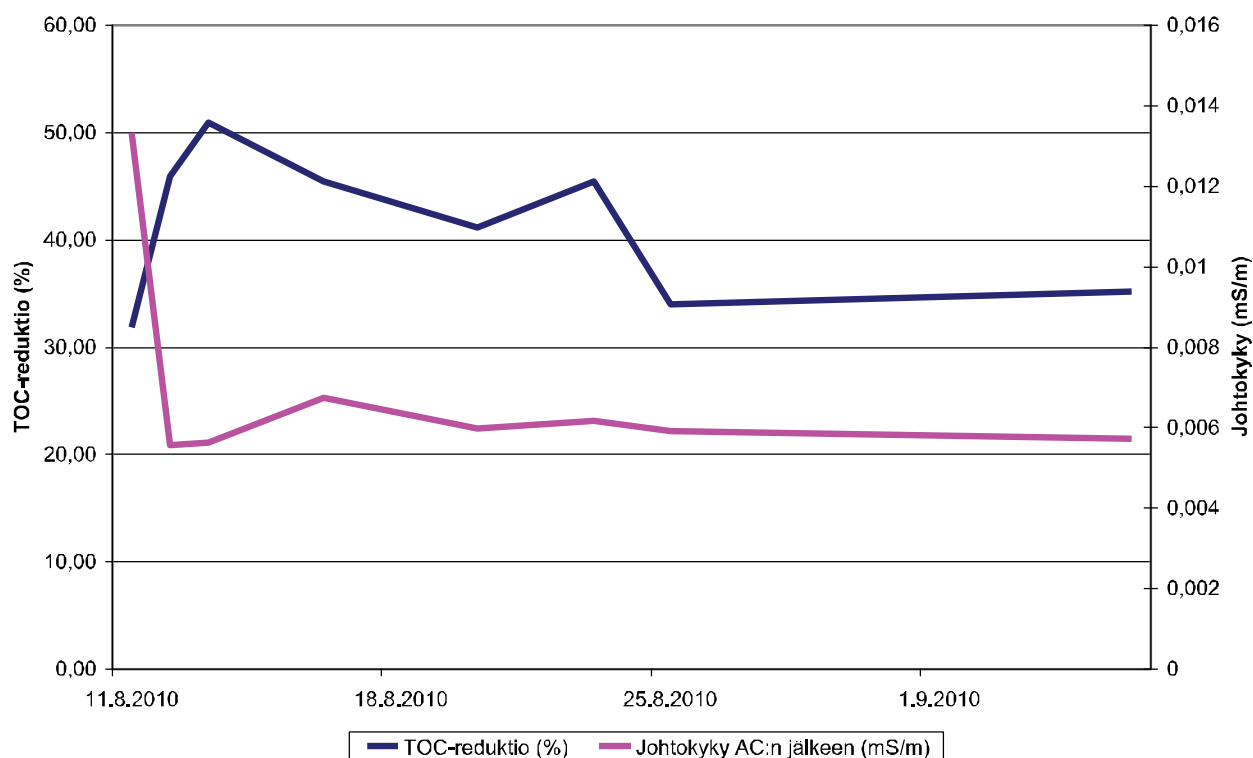
Tutkimuksessa selvitettiin aktiivihiiლისuodattimen toimintamekanismia antamalla suodattimen ensin asettua stabiiliin tilaan ja johtamalla suodattimeen tämän jälkeen kuumaa (lähes 100 °C) lauhdetta. Lauhteen voidaan olettaa tappavan kaiken biologisen toiminnan hiiლისpatjasta. Kuuman lauhteen suodatuksen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

Taulukko 3. Aktiivihiiლისუოდattimen TOC-reduktio ja johtokyky toimintamekanismin selvityskokeessa.

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

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

Aktiivihiiლისუოდattimen 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 TOC-reduktiota hieman, mutta sekin vain hetkellisesti. Käytetty hiili oli peräisin Oulun Veden Ilintan vedenpuhdistuslaitoksen aktiivihiiლისუოდattusaltaasta. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Biologisen toiminnan tehostamiskokeen tulokset. Kokeessa sekoitettiin (11.8.2010) käytettyä aktiivihiiლt 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 aktiivihiiisuodatetusta vedestä.

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

Pesäkelukumittaukset

Pesäkeluku kuvaa veden yleistä mikrobiologista aktiivisuutta. Tässä kokossa sen oli tarkoitus toimia indikaattorina aktiivihiiisuodatimessa 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.

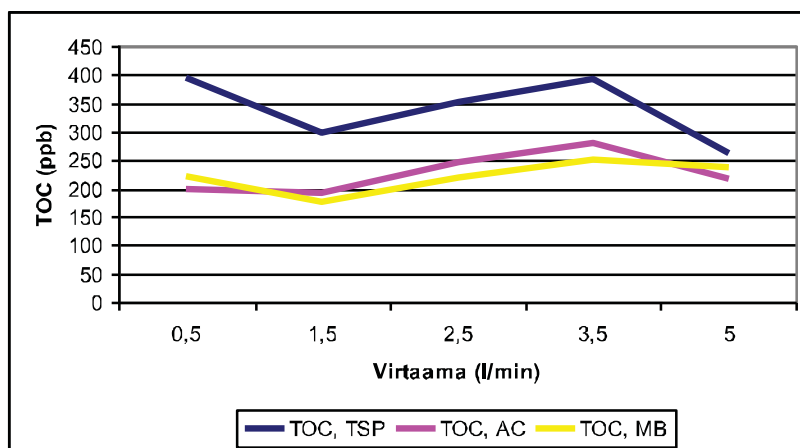
Taulukko 5. Pesäkelukumääritetysten tulokset.

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

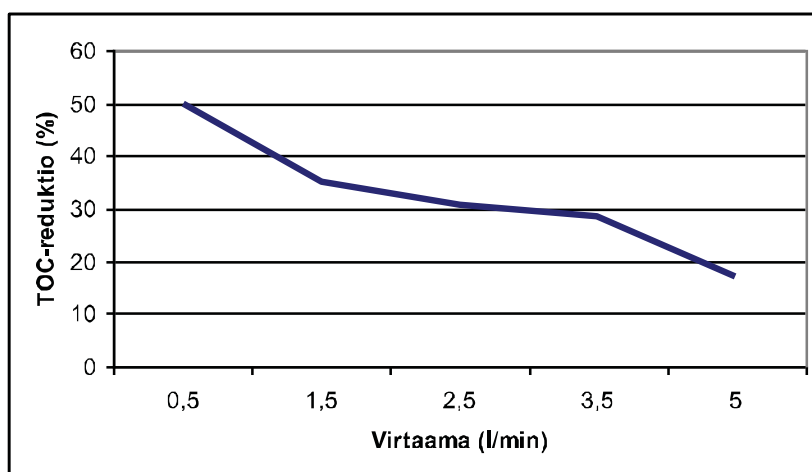
Käytetyistä inkubointilämpötiloista ja -ajoista sopivammalta vaikuttaa 36 °C ja 48 h. Tulosten perusteella pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiihliuodattimessa vain vähän. Pesäkelukumäärä on suhteellisen pieni verrattuna esimerkiksi Oulun Veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiihliuodattimen jälkeisen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

2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

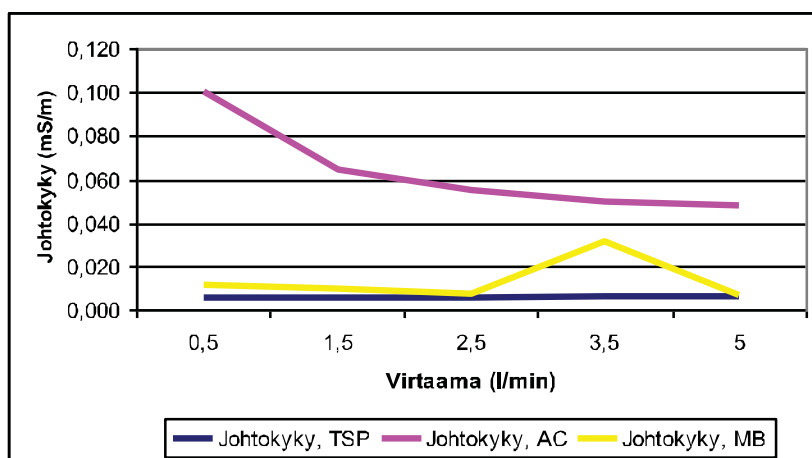
Virtaaman vaikutusta aktiivihiihliuodattimen toimintaan tutkittiin virtaaman arvoilla 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ja 5 l/min. Kokeessa havaittiin, että aktiivihiihliuodattimen tuli olla ko. virtaamalla noin vuorokausi, jotta aktiivihiihlipatja ehti reagoida muutokseen (ts. jotta TOC-reduktiossa näkyi vaste). 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 olleesta hiilestä. Näytteet kuivattiin ennen mittausta lämpötilassa 105 °C. Mittausten tavoitteena oli selvittää aleneeko hiilen ominaispinta-ala käytössä, mikä kertoisi hiilen huokosten tukkeutumisesta ja heikentyneestä adsorptiokapasiteetista. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Aktiivihiilinäytteiden ominaispinta-alamittausten tulokset.

Näyte	Ominaispinta-ala (m ² /g)
Käyttämätön aktiivihiili	Mitattu: 1074 m ² /g Valmistajan ilmoittama: 1100 m ² /g
Käytetty aktiivihiili (24.2.2010 - 28.6.2010)	1141 m ² /g
Käytetty aktiivihiili (26.7.2010 - 11.8.2010)	1032 m ² /g

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.

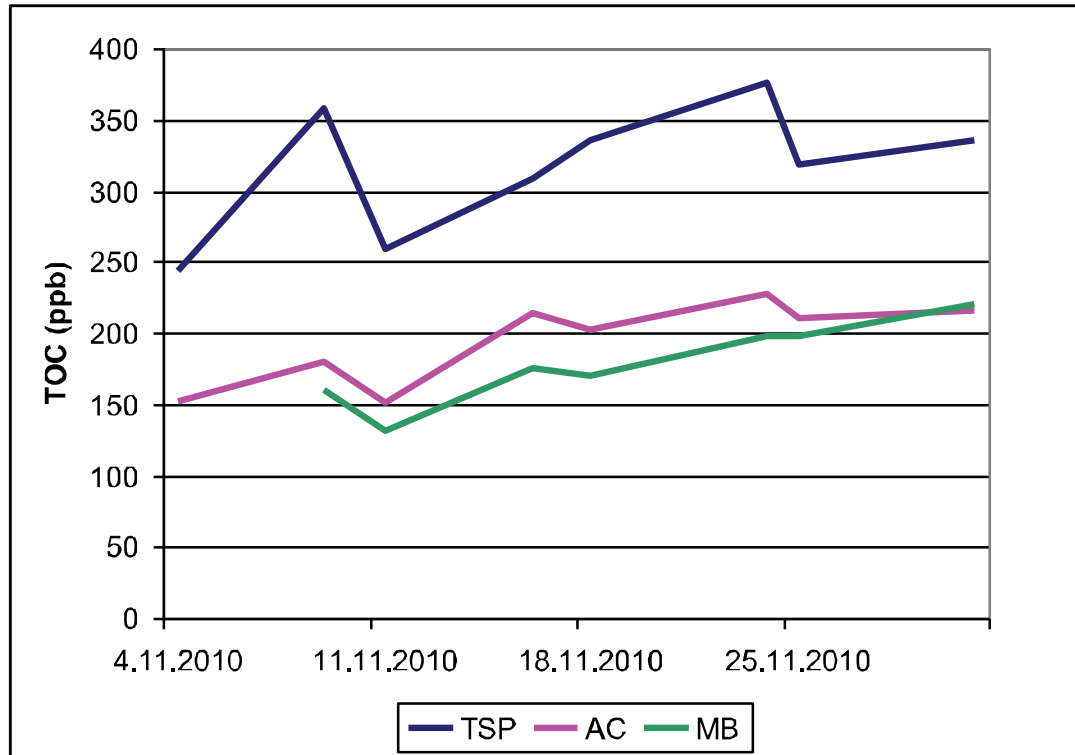
2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä

2.3.1. TOC- ja johtokykymittaukset

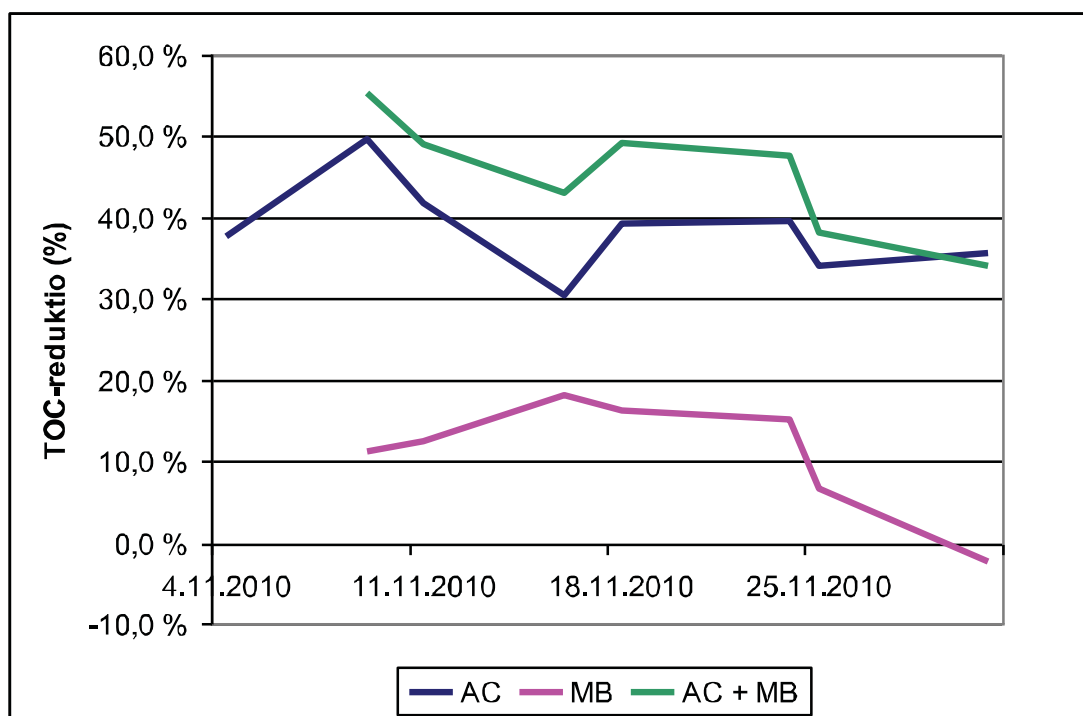
AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä tehty koesarja (4.11. – 18.11.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

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

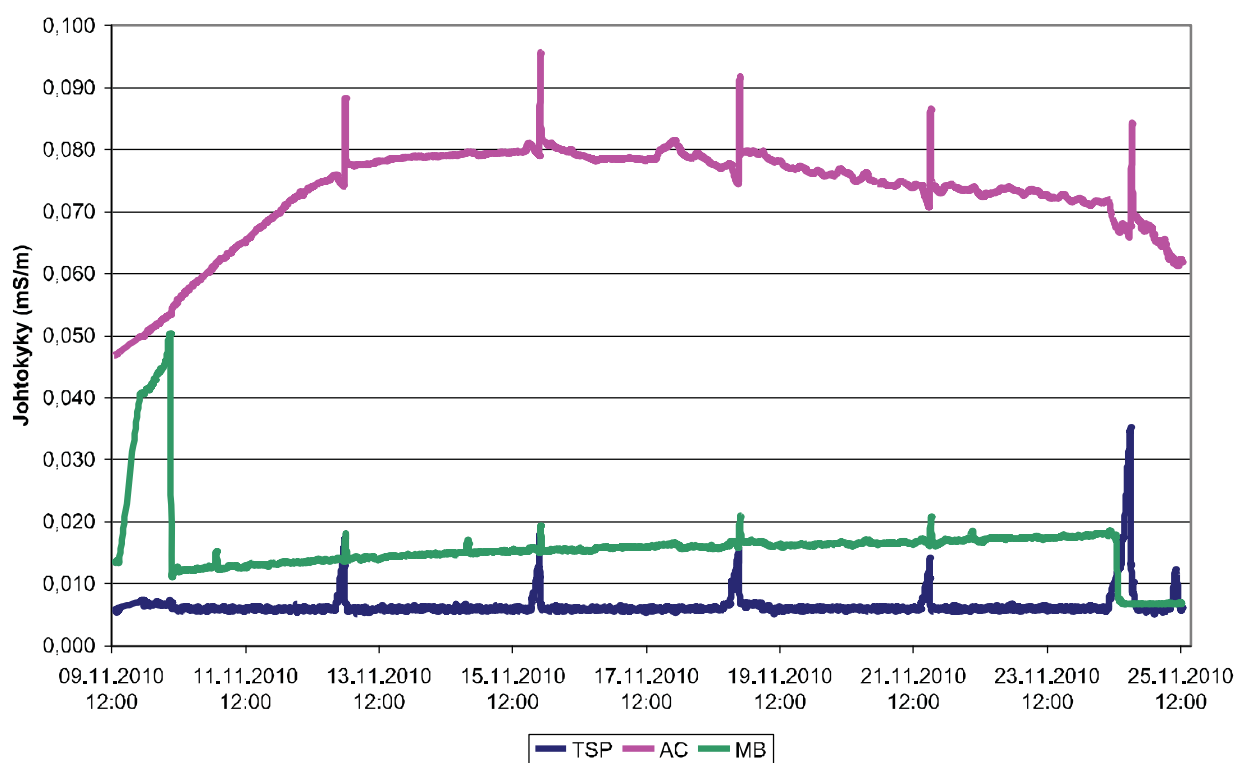
kocjakson alussa aktiivihiilen huuhteluvettä ja pieni määrä itse aktiivihiiltä. Sekaionivaihtimen massa vaihdettiin 25.11.2010, jolloin myös TOC-reduktio putosi. Kocjakson aluksi sekavaihtimessa vaikutti todennäköisesti jokin muu puhdistusmekanismi kuin ioninvaihto.



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-TOC-reduktio (AC + MB).



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

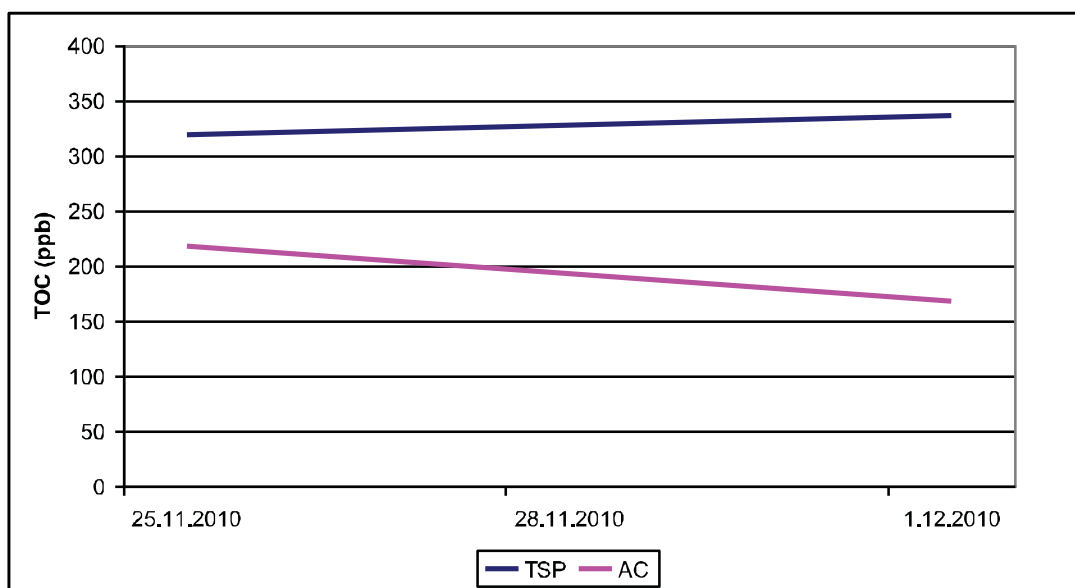
Kuvassa 19 on esitetty noin kaksi vuorokautta TSP-vedellä huuhdellun aktiivihiihen johtokyky koejakson aikana. Johtokyvyssä havaitaan aluksi kasvu tasolle 0,08 mS/m, josta johtokyky alkaa laskea. Tämän tyyppinen trendi esiintyi aina huuhdellussa aktiivihiilessä: kasvu tietylle tasolle ja hidas laskeminen.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

2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä

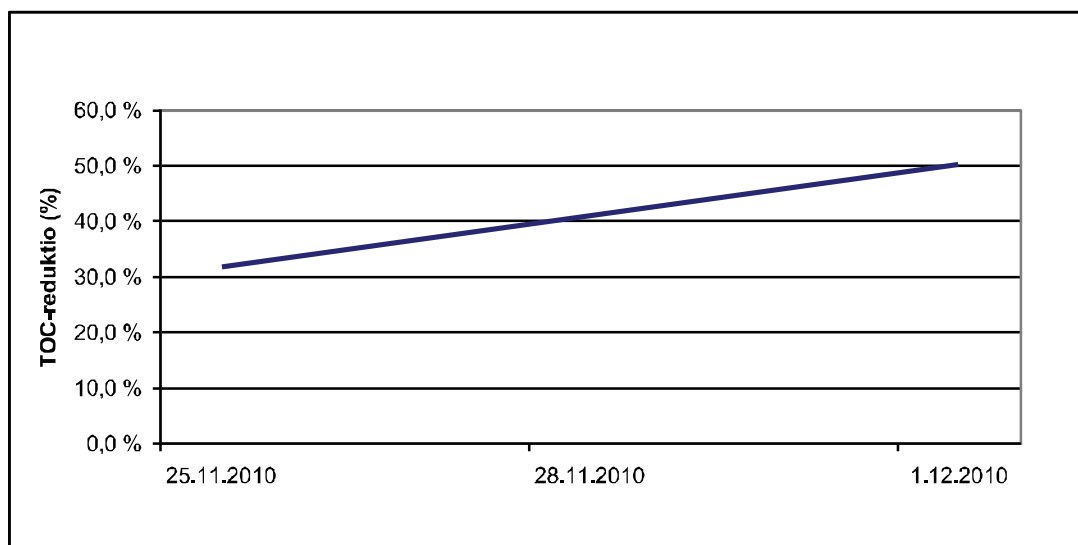
2.4.1. TOC- ja johtokykymittaukset

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiilellä 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 -aktiivihiiilellä suodatetun veden TOC-tasot. Kuvassa 21 on esitetty aktiivihiiლისuodattimen TOC-reduktio.



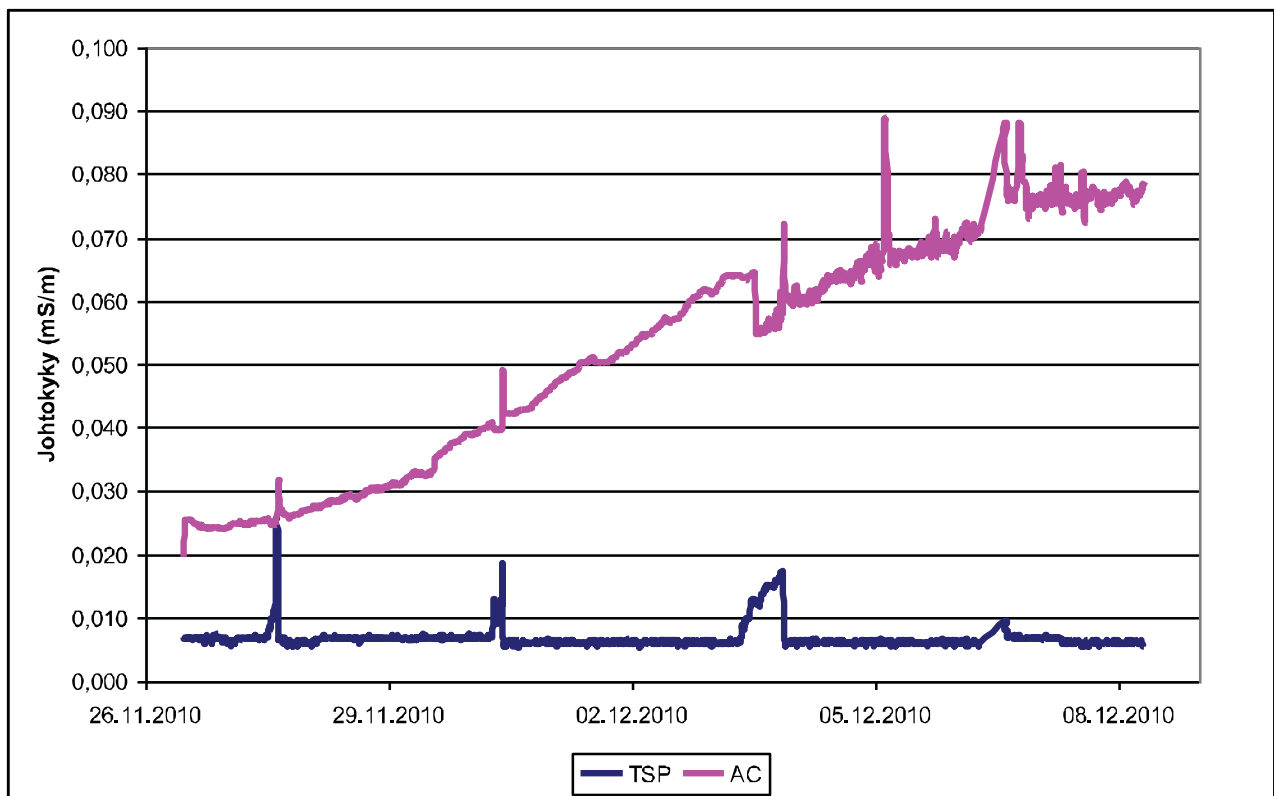
Kuva 20. Täyssuolapoistetun (TSP) ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiiilellä suodatetun veden TOC.



Kuva 21. Aktiivihiiლისuodatetun veden TOC-reduktio.

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

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



Kuva 22. Johtokyky CPG-LF 12X40 -aktiivihieillä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihieisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihieisuodatettu 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 -aktiivihieiden jälkeen, AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihieiden jälkeen, molemmat aktiivihieet 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.

Taulukko 7. Online-TOC-mittausten tulokset.

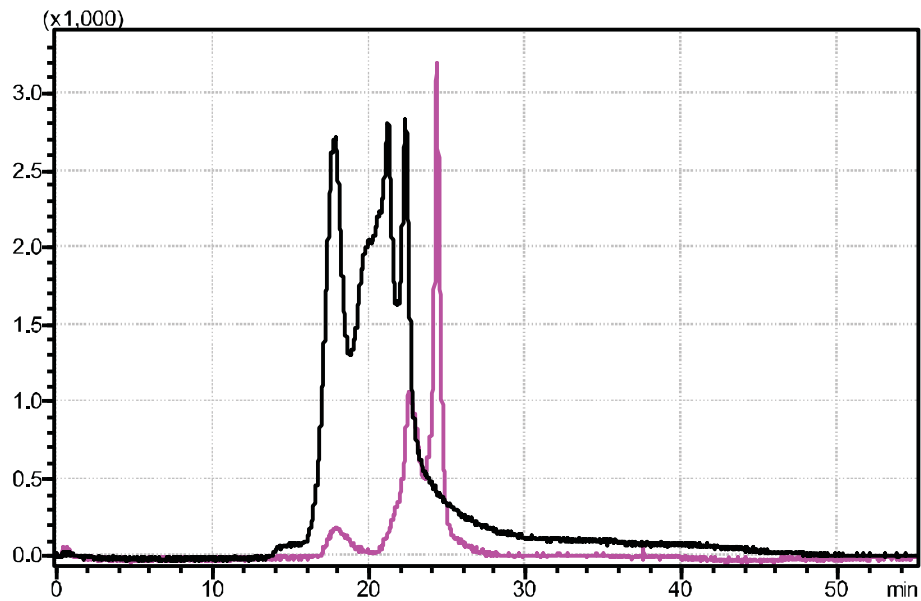
Näyte	TOC (ppb)
TSP-vesi (yhdistelmä ioninvaihtosarjoilta)	290 ppb
TSP-vesi (4. ioninvaihtosarja)	150 ppb
AC (CPG-LF 12X40)	160 ppb
AC (AQUACARB 608C 12X40)	180 ppb
AC (CPG-LF 12X40) + AC (AQUACARB 608C 12X40)	150 ppb
koe-MB	170 ppb

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 aktiivihiihluodattujen vesinäytteiden väliseen hyvin pieneen eroon TOC-lukemassa. Milli-Q-vesi on ultrapuhdasta laboratoriovettä, jonka TOC-pitoisuus tulisi olla hyvin pieni.

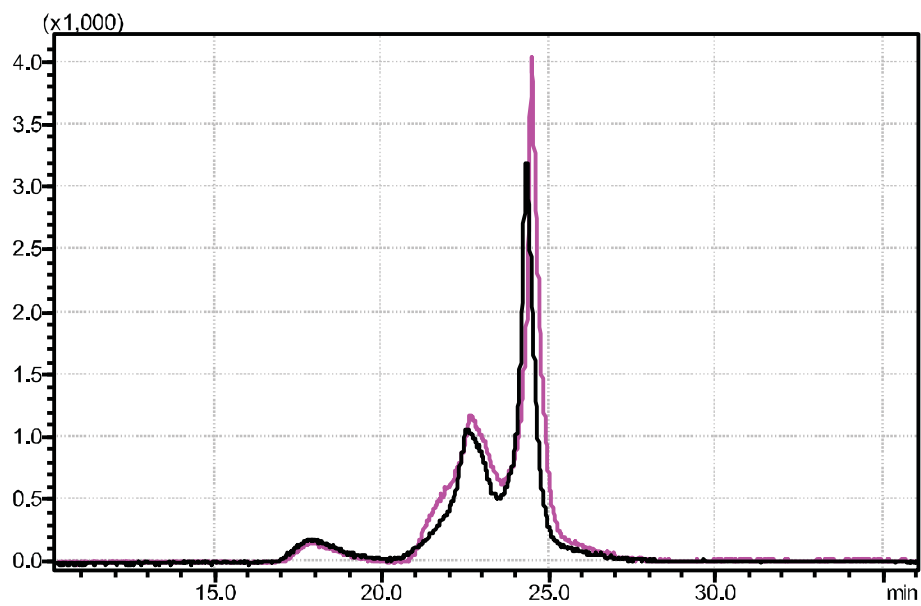
2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi

2.6.1. SEC-kromatografia

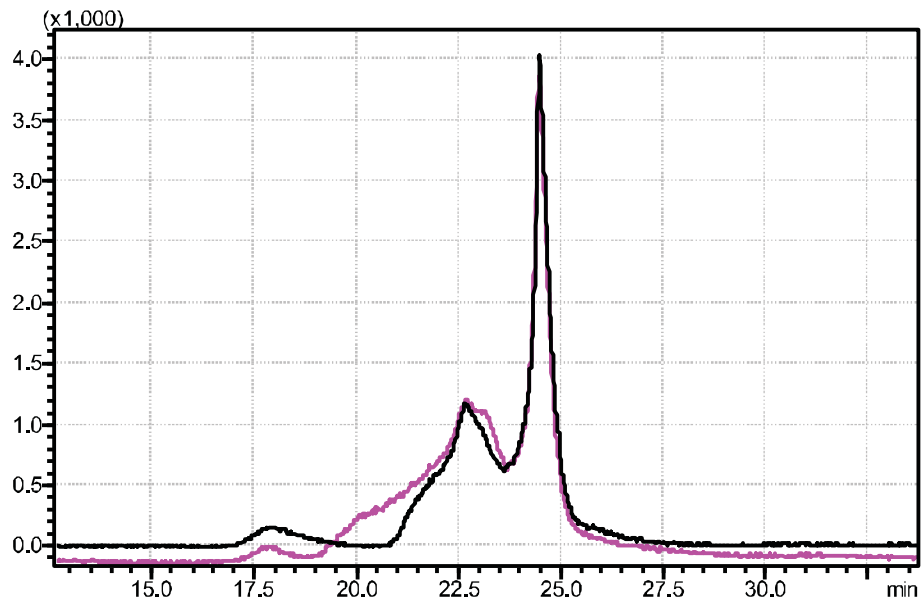
Stora Enson Oulun tehtaiden vesilaitokselta ja suolanpoistolaitokselta 11.8.2010 kerättyjen vesinäytteiden molekyylikokojakaumat määritettiin SEC-kromatografisella (*size exclusion chromatography*) menetelmällä. SEC-kromatografiassa kolonni erottelee erikokoiset yhdisteet siten, että suurten molekyylien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



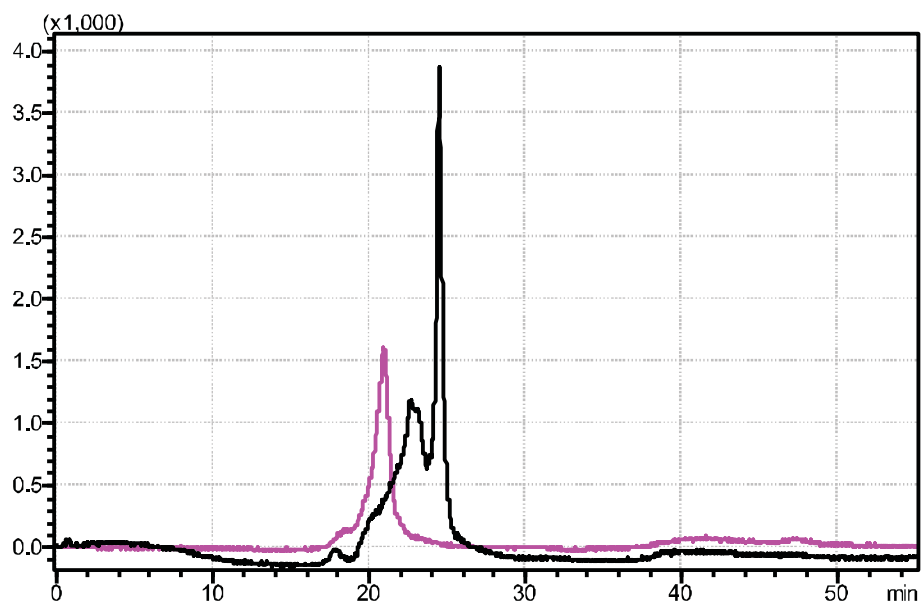
Kuva 23. Raakaveden (musta) ja koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen jälkeen (violetti) otetun näytteen molekyylikokojakaumat.



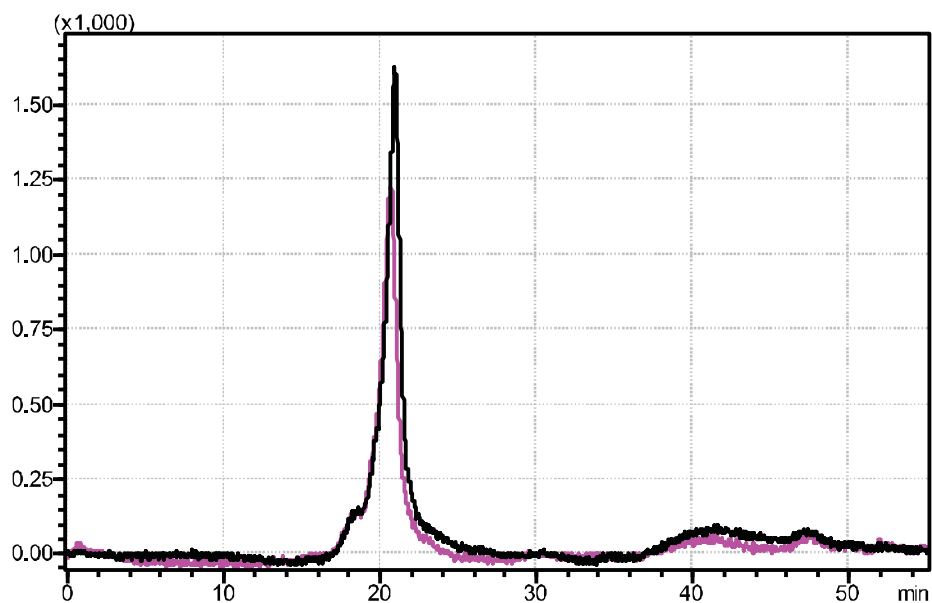
Kuva 24. Koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen (musta) ja hiekkasuodatuksen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylikokojakaumat.



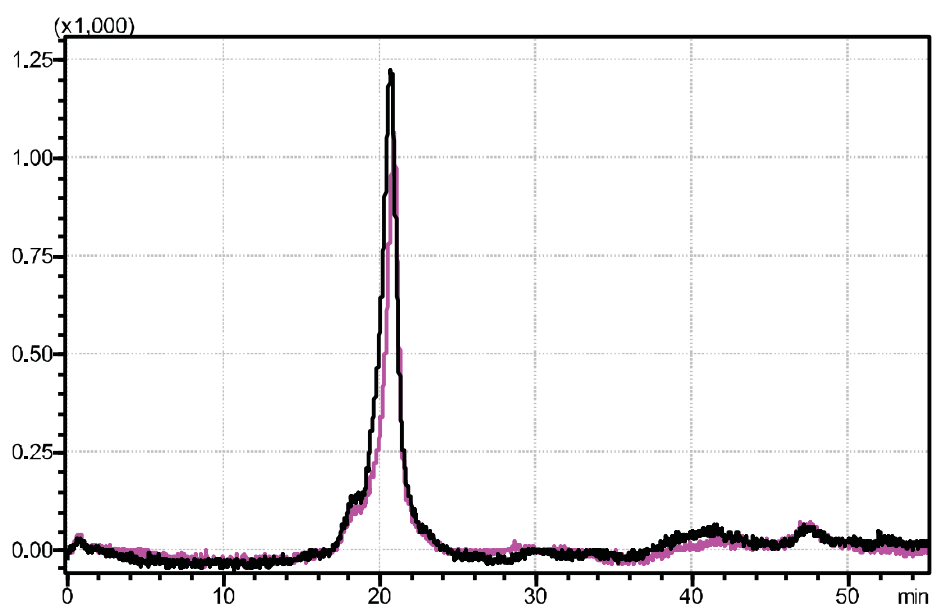
Kuva 25. Hiekkasuodatuksen (musta) ja kationinvaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylikokojakaumat.



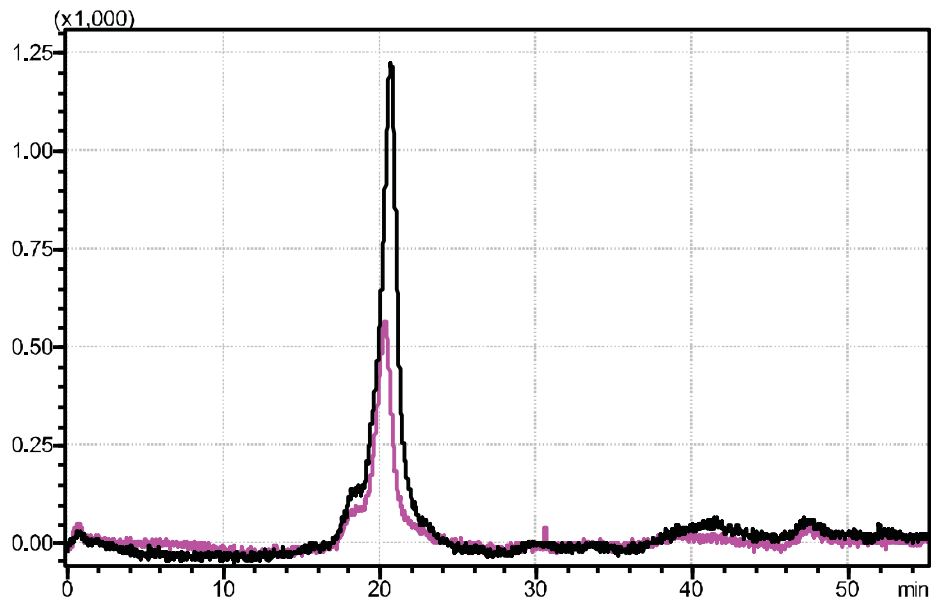
Kuva 26. Kationinvaihtimen (musta) ja anioninvaihtimien (violetti) (kolme kertaa suurempi injektio analysoinnissa) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



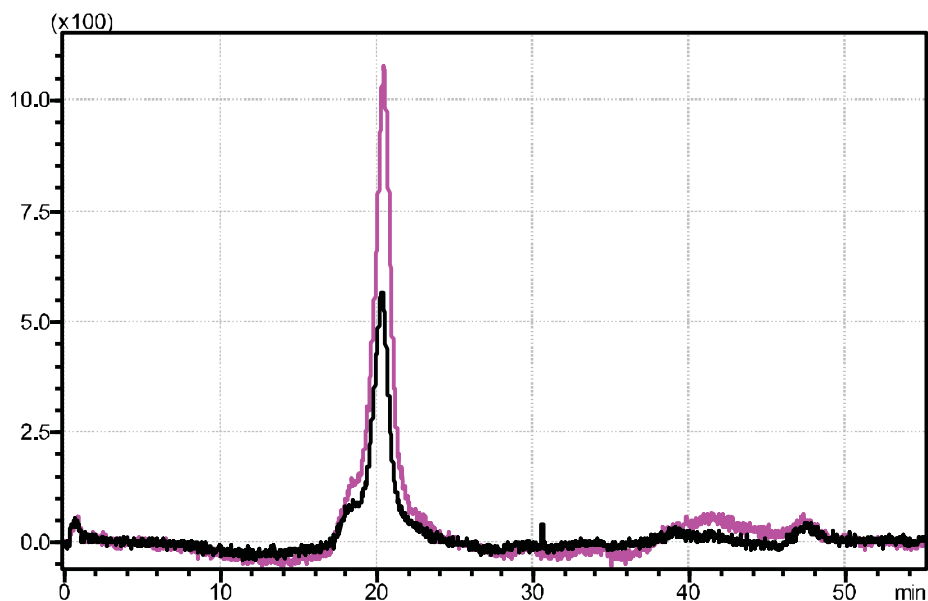
Kuva 27. Anionivaihtimien (musta) ja sekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



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 kertaista injektioita, koska liuennneiden 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 näytteen epäpuhtautta tai kysessä 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.⁵

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. Pietarsaaren vettä Oulusta 10.12.2010 Minicyclesorb MS20 -suodatin täytettynä AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä. Suodatin vietiin käyttökunnossa Pietarsaaren 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.

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

Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jake (ppb)	Hydrofiiliset jakeet (ppb)				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (<i>building blocks</i>)	MM neutraalit	MM 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 %
Aktiivihiihis.	109	0 %	22 %	0 %	14 %	65 %	0 %
koe-MB	86	0 %	26 %	0 %	14 %	59 %	1 %

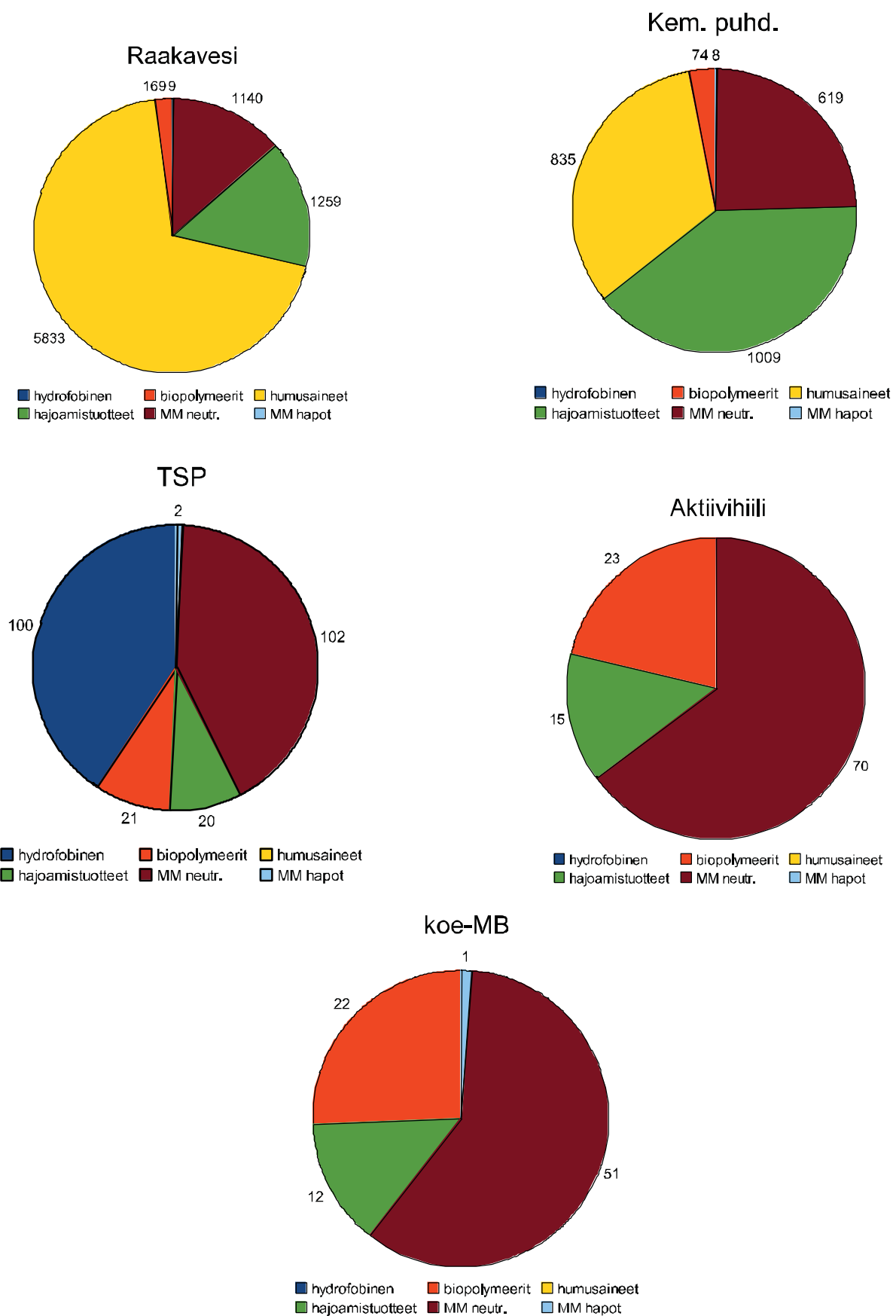
Raakaveden DOC on samaa suuruusluokkaa kuin syksyn aikana mitatuissa näytteissä. Humusainoiden osuus on noin 2/3. Kemialliselta rakenteeltaan sähköisesti neutraalit jakeet muodostavat noin 1/6 orgaanisesta hiilestä.

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 ioninvaihtohartseihin. Regenerointi ei välttämättä poista kaikkia biopolymeerejä. Täyssuolapoistetun veden DOC on 145 ppb eli noin kaksinkertainen verrattuna Oulun yliopiston TOC-analysaattorilla saatuihin tuloksiin.

Aktiivihiiლისuodatetun veden DOC on 109 ppb. Reduktio aktiivihiiლისuodattimessa on 25 % (ko.aktiivihiiლისpatja, 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. Aktiivihiiლისuodatin poistaa vedestä ioninvaihdon aikana ilmestyneen hydrofobisen jakeen ja osan neutraalista jakeesta. Analyysiraportissa todetaan, että aktiivihiiლისuodatin 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 lisävetä. Orgaanisen hiilen reduktio TSP-vedeen 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

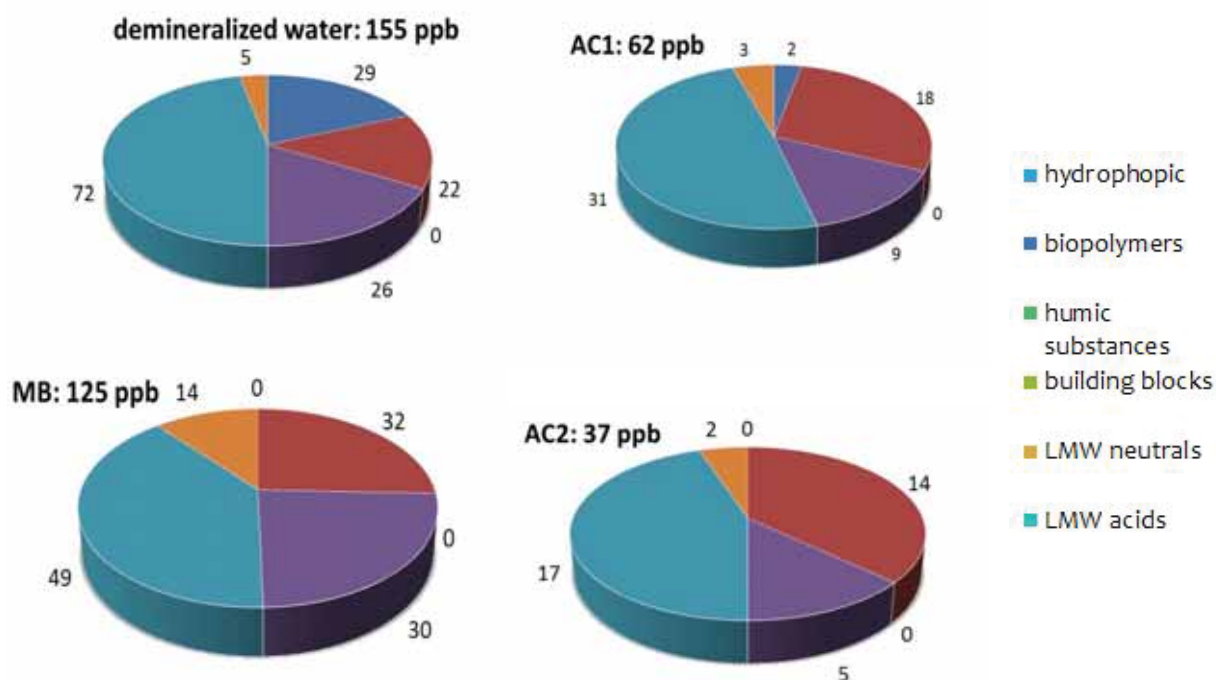
Taulukossa 8b on esitetty Oulun vesinäytteiden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä.

Taulukko 8b. Oulun vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset syksyllä 2011 (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jake	Hydrofiiliset jakeet				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (<i>building blocks</i>)	MM neutraalit	MM 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 %
Aktiivihiihis.	62	2,6 %	29,5 %	0 %	13,9 %	49,1 %	4,8 %
koe-MB	125	0 %	25,4 %	0 %	24,1 %	39,2 %	11 %
Aktiivihiihis.	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 aktiivihiihisuodattimen 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 aktiivihiihisuodatin alentaa veden TOC-tasoa edelleen ja saavutettava DOC on käänteisosmoosilaitteistolla tuotettavan veden tasoista (vrt. taulukko 9).

Kuvassa 31b on esitetty täyssuolapoistetun veden, ensimmäisen aktiivihiihisuodattimen, MB-vaihtimen ja toisen aktiivihiihisuodattimen jälkeisten vesinäytteiden orgaanisen aineen koostumus.



Kuva 31b. Täyssuolapoistettun (demineralized water), 1. Aktiivihiiisuodattimen (AC1), MB-vaihtimen (MB) ja toisen aktiivihiiisuodattimen (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).

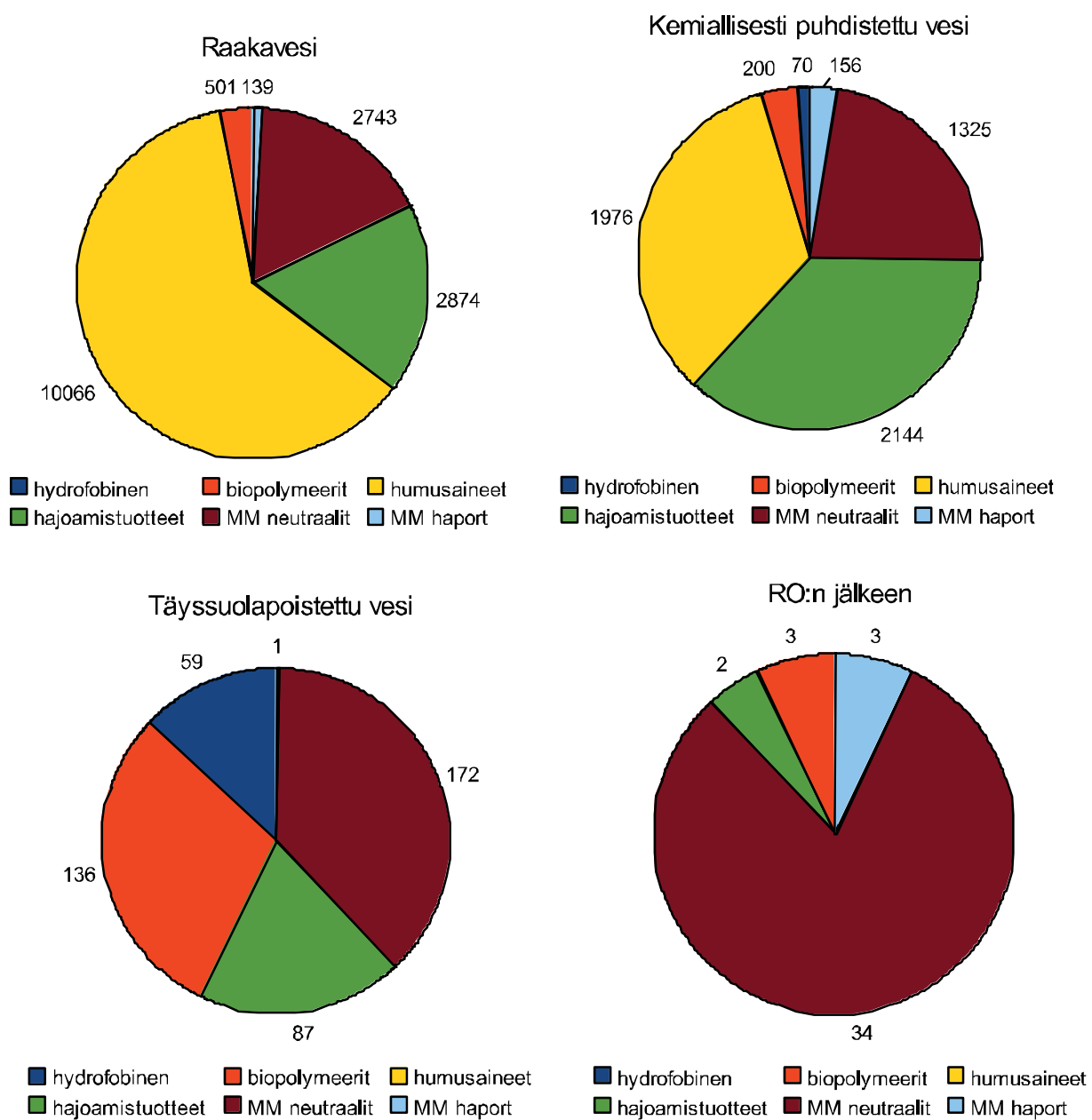
Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jac (ppb)	Hydrofiiliset jakeet (ppb)				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (building blocks)	MM neutraalit	MM hapot
Raakavesi	16324	0 %	3 %	62 %	18 %	17 %	1 %
Kem. puhd.	5870	1 %	3 %	34 %	37 %	23 %	3 %
TSP-vesi	455	13 %	30 %	0 %	19 %	38 %	0 %
Aktiivihiiilis.	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

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.

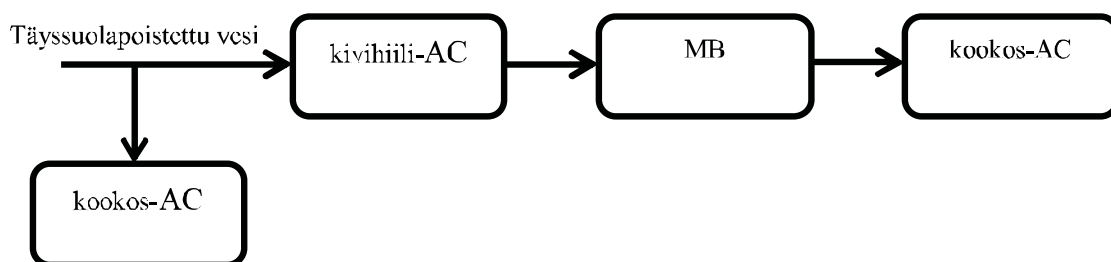
Käänteisosmoosikäsitelty vesi on orgaanisen aineen osalta hyvälaatuista: DOC-pitoisuus on 42 ppb. Suurin osa jäljelle jääneestä hiilestä on pienen molekyylimassan neutraalia jätettä.



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

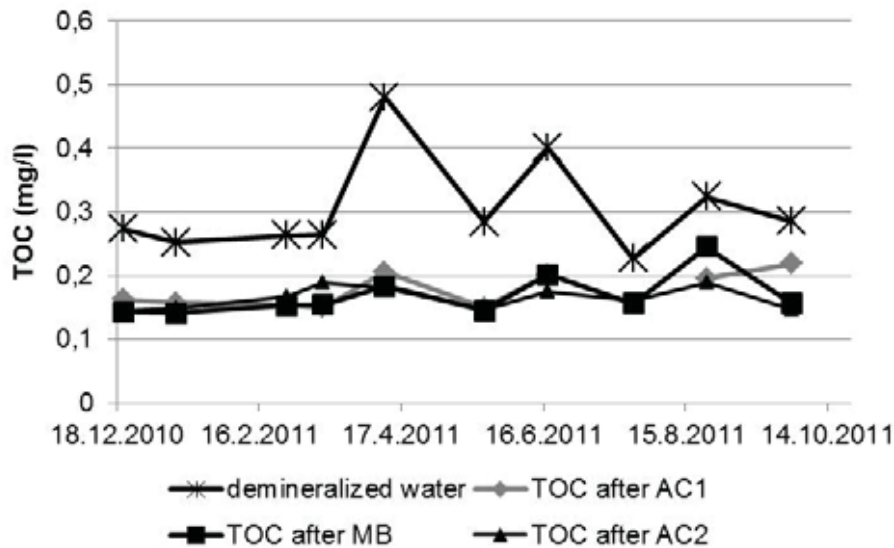
2.7. Aktiivihiihisuodattimen pitkän aikavälin toiminta tutkituissa olosuhteissa

Joulukuusta 2010 alkaen aktiivihiihisuodattimien toimintaa seurattiin kerran kuussa tehdyillä TOC-mittauksilla. Tällöin suodattimien kytkentä oli seuraava:

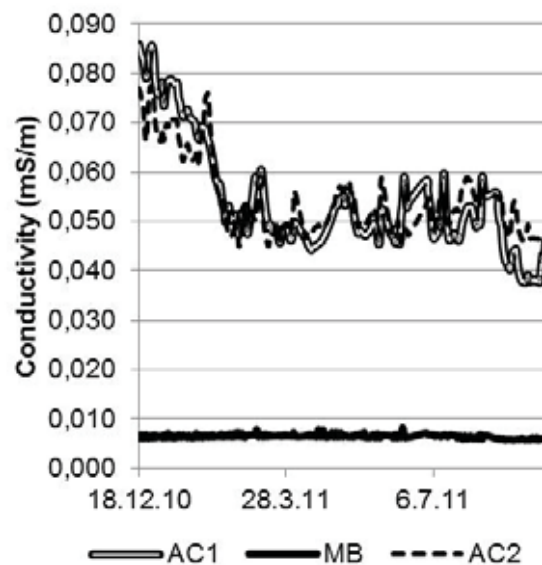


Kuvassa 32 on esitetty TOC-mittausten tulokset aikavälillä 21.12.2010 – 12.10.2011. TOC-reduktio suodattimessa vaihteli välillä 40 - 60 %. Noin 10 kuukautta kestäneen koejakson aikana aktiivihiihisuodattimen TOC-poistoteho ei kuitenkaan muuttunut selkeästi kumpaankaan suuntaan. LC-OCD-tulosten perusteella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

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



Kuva 32. Pitkän aikavälin aktiivihiihisiuodatinkokkeiden TOC-mittausten tulokset. Kuvassa demineralized water = täyssuolapoistettuvesi, AC1 = ensimmäinen aktiivihiihisiuodatin, MB = koesekevaihhdin, AC2 = toinen aktiivihiihisiuodatin.



Kuva 33. Johtokykyymittausten tulokset aktiivihiihisiuodattimen pitkän aikavälin seurantakokeen aikana. Kuvassa AC1 = ensimmäinen aktiivihiihisiuodatin, MB = koesekevaihhdin, AC2 = toinen aktiivihiihisiuodatin.

2.8. Tehdasmittakaava aktiivihiihikoe

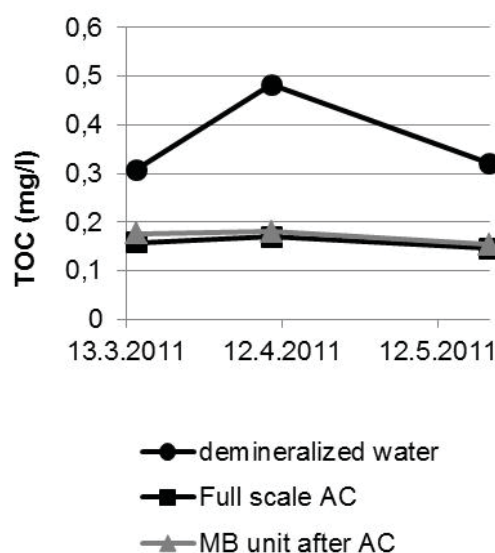
Tehdasmittakaavan aktiivihiihikoe toteutettiin Stora Enson Oulun tehtaan suolanpoistolaitoksella 23.3.2011 – 6.7.2011. Kokeessa suodatussäiliönä käytettiin tyhjennettyä anioninvaihdinta (tilavuus noin 5 m³), joka täytettiin AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiihilellä. Suodattimeen johdettiin

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.

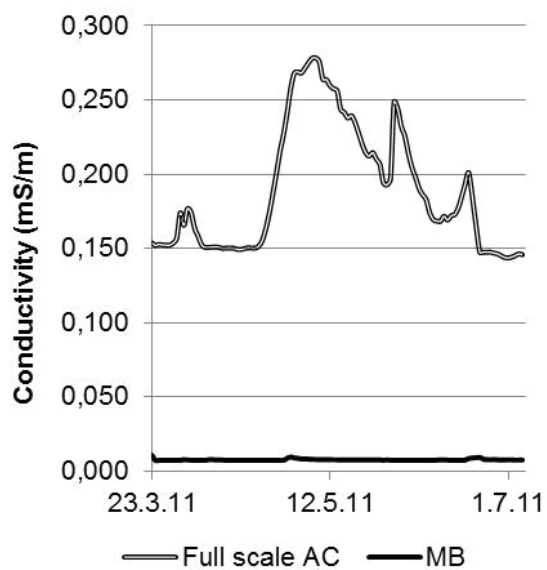
TOC-mittausten tulokset koejaksolla ovat kuvassa 34. TOC-reduktio täyden tehdasmittakaavan aktiivihiilisuodattimessa oli noin samaa tasoa kuin pilot-suodattimissakin. Kolmen kuukauden testijaksolle ei havaittu selkeitä muutoksia poistotehossa.

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.

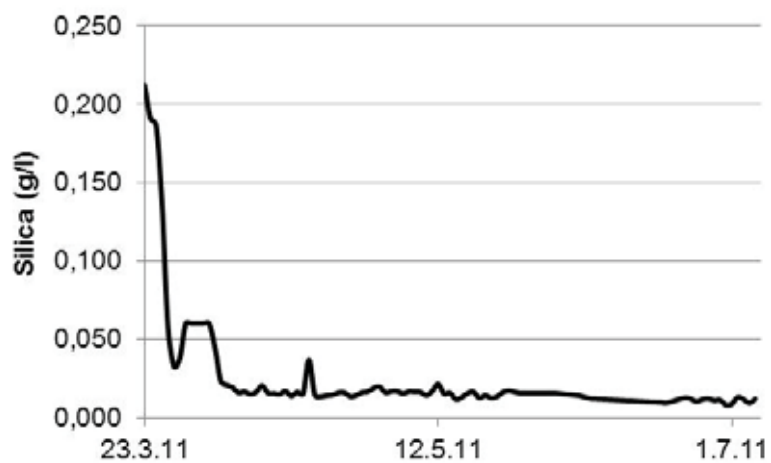
Silikaattimittausten tulokset on esitetty kuvassa 36. Silikaattia irtosi melko suuria määriä aluksi noin 200 mg/l. Silikaatin taso vakiintui noin kahden viikon kuluessa tasolle 20 mg/l. Sekavaihdin poistaa irronneen silikaatin (silikaattitaso MB-vaihtimen jälkeen on noin 0,002 – 0,002 mg/l). Aktiivihiilisuodatinta seuraava sekavaihdin on tässä suhteessa crittään 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 €/m³. 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 Aquaflo. Tarjoukset saatiin HyXo:lta, Separtecilta ja Aquaflo:lta (Prominentilla ei ollut sopivaa laitetta). Tarjousten pääsisältö on esitetty seuraavassa lyhyesti (taulukko 10). Tarjoukset täydellisinä ja laitetoimittajien yhteystiedot ovat raportin lopusta löytyvillä liitteillä.

Taulukko 10. Tarjottujen käänteisosmoosilaitteiden hinnat ja veden tuotot.

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

HyXo Oy:n tarjoama käänteisosmoosilaitte sisältää esisuodattimen (2 kpl 1 µm patruunasuodatin), paineenkorotuspumpun, kalvot (72 kpl), instrumentoinnin (mm. virtaus- ja johtokyky mittarit) 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 µm pussisuodatin), kiertopumpusta, kalvoista (50 kpl, polyamidi), kalvojen pesuysiköstä (CIP), ohjauspaneelist ja tarvittavista putkistoista instrumentteineen ja venttiileineen. Tarjouksessa mainittua korkeapaineista syöttöpumppua ei tarvita. Laitteen saanto on 75 % ja veden tuotto on 50 kg/s.

Aquaflo: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 suoritettut kokeet tehtiin yhteistyössä Hanovian ja IP-Produkt 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 m³/h virtaamalla TOC-reduktio oli 20 % (0,099 log). TOC-pitoisuudet olivat tällöin seuraavat: tuleva vesi (täyssuolapoistettu) 274 ppb, UV-kammion jälkeen 261 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 218 ppb. Kun virtaamaa kasvatettiin arvoon 9 m³/h, TOC-reduktio 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 m³/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 m³/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 online-tyyppisesti. Pitoisuuden todettiin olevan 220 ppb. Seuraavaksi todettiin yhden kammion UV-lampun 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. TiO₂-katalyytin vaikutus

Seuraavassa koevaiheessa tutkittiin verkkomaiselle tukiaineelle sidotun titaanidioksidi (TiO₂) – katalyytin (ks. kuva 38) vaikutusta TOC-reduktioon. TiO₂-katalyytin käyttö on melko tunnettua mm. itsepuhdistuvien lasipintojen, ns. AOP-prosessien (AOP = *advanced oxidation process*) ja ilmanpuhdistusovellusten yhteydessä. Titaanidioksidin toimintamekanismi on tehostaa hydroksyyli-radikaalien muodostumista vesimolekyyleistä UV-valon kanssa.

Kokeessa havaittiin, että titaanidioksidikatalyytti ei tehostanut TOC-reduktiota lainkaan. Käytetty verkko oli kaupallinen tuote ja tarkoitettu ilmanpuhdistusovelluksiin, 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.

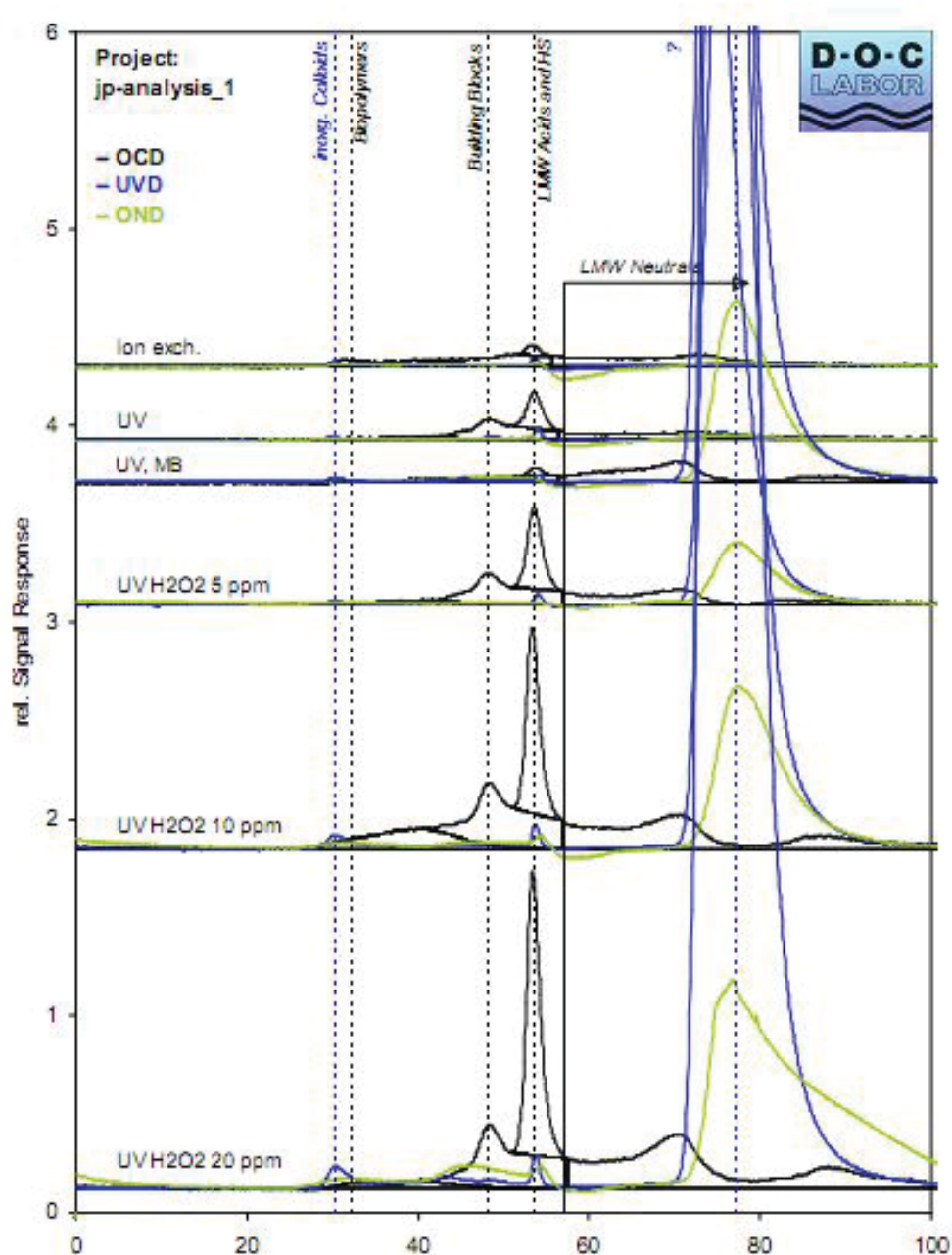
4.2.3. Hapettimen (vetyperoksidin) vaikutus

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.

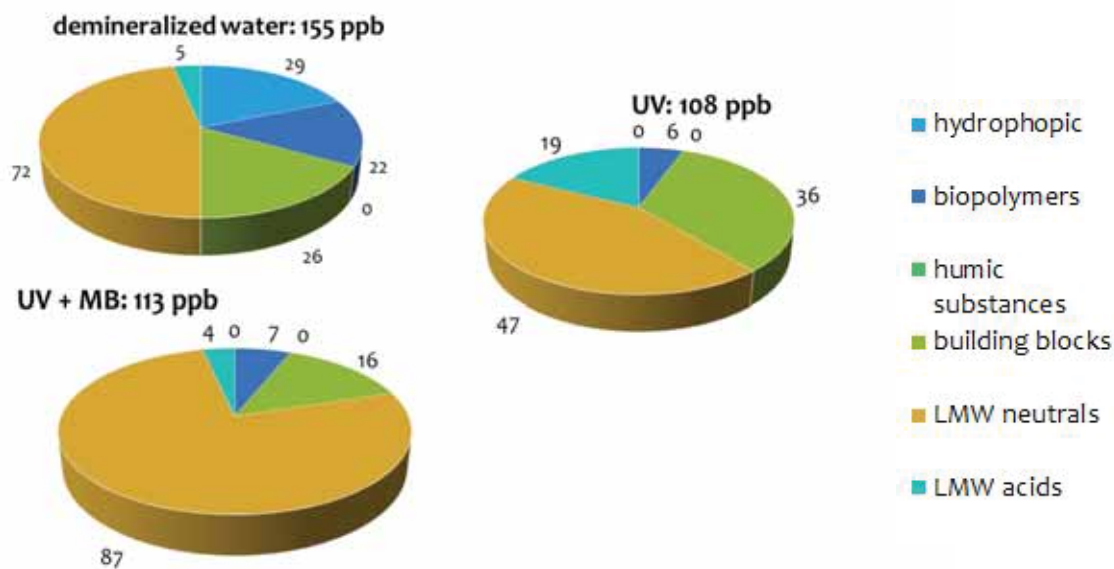
Vetyperoksidin annostus nosti TOC-pitoisuutta lineaarisesti, mikä johtui käytetystä annosteluputkesta: putkesta irtosi väkevän hapetinkemikaalin vaikutuksesta lisä-, pehmitin- yms. aineita. Näiltä osin kokeet epäonnistuivat. Muovin lisäaineet ovat havaittavissa LC-OCD-kromatogrammissa (kuva 40).



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 TSP-vedestä, 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

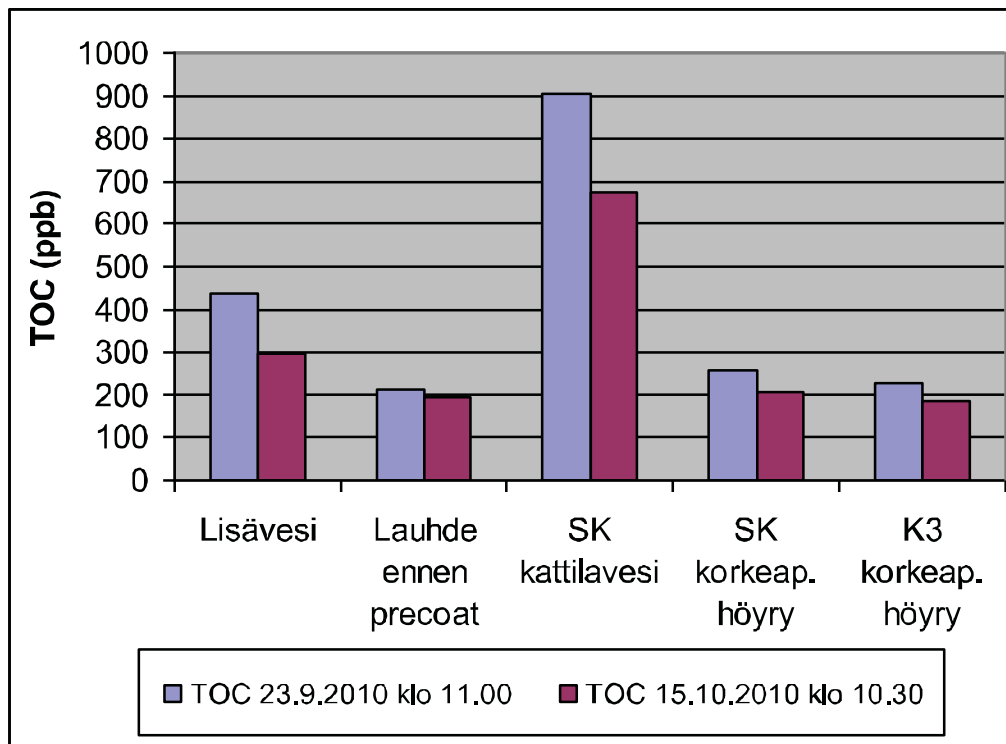
Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta kerättiin näytteitä TOC- ja ionikromatografiamäärityksiä varten. Tavoitteena oli selvittää vesi-höyrykierron eri näytteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia ja selvittää asetaatti- ja formiaattipitoisuudet. Taulukossa 9 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.

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

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

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 korkeapainchöyry	208	-	-	-
K3 korkeapainchöyry	185	-	-	-
Lauhde ennen precoat-suodinta	195	-	-	-



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

6. Johtopäätökset

6.1. Aktiivihiiликokeet

Aktiivihiiликokeissa 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. Aktiivihiiლilaatujen vertailu TOC-poistossa

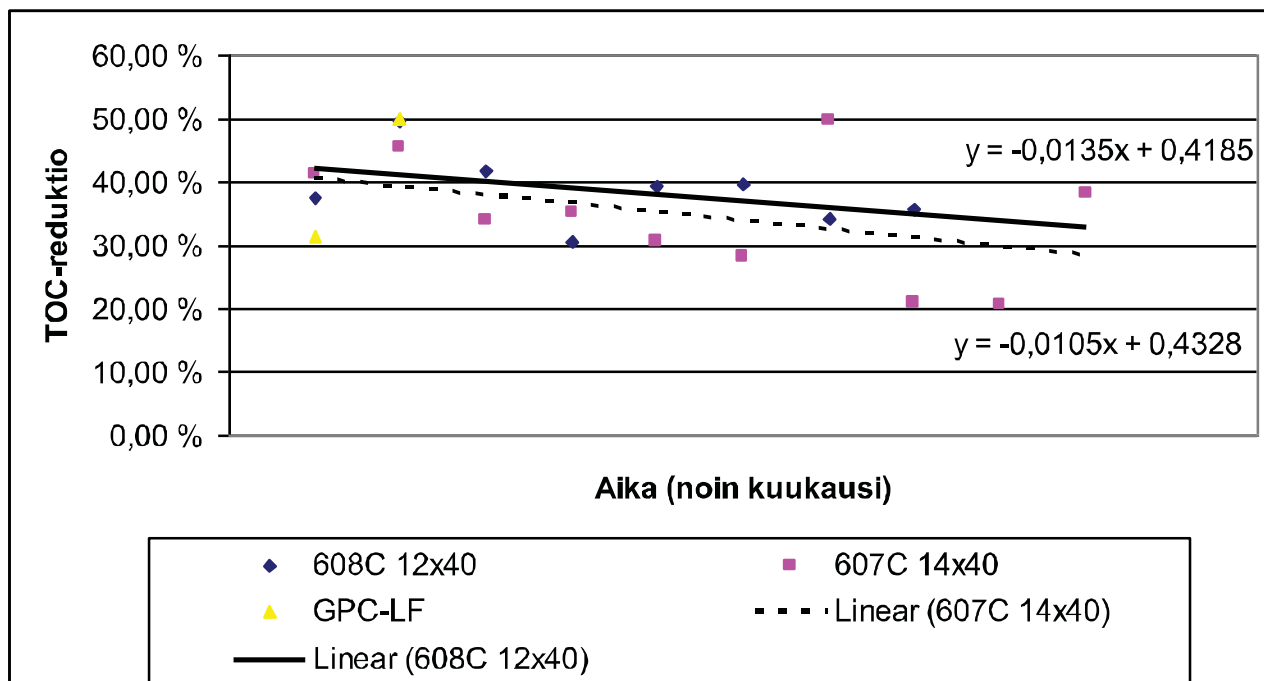
Aktiivihiiლilaatuja vertailtiin jatkuvatoimisilla suodatuskokeilla. Tavoitteena oli selvittää mikä kolmesta aktiivihiiლilaadusta poistaa orgaanisia yhdisteitä tehokkaimmin. Aktiivihiiლiä testattiin erilaisilla suodattimilla (kuvat 2 ja 3), mikä vaikeuttaa suoraa tulosten vertailua. Kokeet tehtiin myös eri aikoina, joten tulevan veden orgaanisen ainoksen 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 aktiivihiiлillä päästiin suodatusjakson alussa noin samoihin TOC-pitoisuuksiin.

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiлi vaikuttaa taulukon 10 vertailun perusteella parhaalta, mutta sen suodatusjakso oli vasta alussa ja näytteitä ehdittiin analysoida vain kaksi. Kahdella AQUACARB -aktiivihiiлellä 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.

Aktiivihiiлten vertailukokeiden perusteella parhaiten soveltuva aktiivihiiлi on joko AQUACARB 608C 12X40 tai GPC-LF 12X40. Ratkaiseva tekijä lienee hiiлilaadun hinta ja saatavuus.

Taulukko 13. Aktiivihiiлillä saavutetut keskimääräiset TOC-reduktiot.

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



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 aktiivihiililaaduilla. 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^2 -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 aktiivihiihluodattimen jälkeinen johtokyky seuraa tietynlaista trendiä, jossa johtokyky nousee ensin tiettylle tasolle ja alkaa siitä hitaasti laskua (kuvat 19 ja 22).

Aktiivihiihluodattimen jälkeisen sekavaihtimen tehtävä on alentaa aktiivihiihluodattimessa noussut johtokyky takaisin hyväksyttävälle tasolle. Sekavaihdin poisti orgaanista hiiltä noin 10 - 20 % kun sekavaihtimeen pääsi epähuomiossa pieni määrä aktiivihiihltä ja aktiivihiihden 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

Aktiivihiihluodattimen biologista aktiivisuutta tutkittiin pesäkelukumittauksilla, herätyskokeella ja kuumien lauhdeiden suodatuskokeella.

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

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

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

Yhteenvedona voidaan todeta, että aktiivihiihluodattimen 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 -aktiivihiihlinäytteistä. Käyttämättömän aktiivihiihden ominaispinta-ala vastasi valmistajan ilmoitusta. Käytettyjen aktiivihiihden pinta-alassa ei havaittu merkittäviä

muutoksia (ks taulukko 6). Johtopäätöksenä voidaan sanoa, ettei aktiivihiihen 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 -aktiivihiihi toimisi merkittävästi tehokkaammin kuin GPC-LF 12X40 -aktiivihiihi 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 aktiivihiihisuodattimien poistamia orgaanisia yhdisteitä pystyttiin karakterisoidaan. Aktiivihiihisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisten yhdisteiden fraktioita paitsi biopolymeerejä melko tehokkaasti. Biopolymeerien huonompi poistoteho voi johtua niiden koosta: toisenlaista huokoskokoa oleva aktiivihiihi mahdollisesti voisi poistaa niitä tehokkaammin.

6.1.7. Pitkän aikavälin seurantakoe (aktiivihiihen käyttöjakson pituus)

Aktiivihiihen 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. Aktiivihiihen käyttöjakson pituudesta voi tämän tutkimuksen perusteella todeta, että se on ainakin 11 kuukautta.

6.1.8. Tehdasmittakaavan aktiivihiihikoe

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

silikaattitaso aktiivihiiisuodatetussa vedessä laski tasolle noin 20 mg/l. Aktiivihiiisuodatinta 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 hajoamisastecesta. 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 keskipainelamppu).
- TiO_2 -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:

- Aktiivihiiilen käyttöjakson pituus: 11 kuukauden mittaisen koejakson aikana ei vielä ehtinyt tapahtua selkeää muutosta TOC-poistotehossa.
- Aktiivihiiilen 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/> (hacttu 15.12.2010).

Liite 1. Aktiivihiilisuodattimen mitoitustaskelma

**TERO LUUKKONEN**
JP-ANALYSIS

Aktiivihilitutkimus**Suodatussäiliön mitoitus**

Mitoitusvirtaama	50 l/s	3000 l/min
Viipymä hiilipatjassa	12 min	
Hiilen tilavuus	36 m ³	
Hiilipatjan korkeus	2500 mm	
Hiilipatjan poikkipinta-ala	14,4 m ²	

Tarvitaan 2 kpl rinnakkain asennettua säiliötä, joiden halkaisija on 3000 mm.

Säiliöiden vaipan korkeus 3000 mm.

Säiliöiden alaosaan asennetaan vedenkeräysputkistot haponkestävää terästä varustettuna polypropeenisuuttimin 0,3 mm
Säiliön yläosaan tulee vedenjakoputkisto,
jonka suuttimet 0,4 mm

Säiliö varustetaan kahdella DN 600 miesluukulla ja kolmella näkölasilla halk. 100 mm.

Veden tulo- ja lähtöyhteet	DN 150
Ilmanpoistoyhde	DN 40
Tyhjennysyhde, jossa rakosiivilä	DN 100
Hiilen täyttö- ja tyhjennysyhteet	DN 80 kpl
Jalat	4 kpl
Nostokorvat	

Liite 2. Aktiivihillisuodatintarjous

VESI-PAULI OY

Vedenkäsittelyn insinööritoimisto
Water Treatment Engineering Company
Ingenieurbüro für Wasseraufbereitung

BUDJETTITARJOUS
1351

30.9.2010



Tero Luukkonen
tero.luukkonen@jp-analysis.fi

AKTIIVIIHIILI SUODATTIMET 2 x 25 l/s

Tarjoamme aktiivihiiლისუოდattimet hiilitäyttöineen asennettuna Kemissä.

HINTA EUR 310 000,- + alv.

Toimitusaika: 5 kk

Kunnioittavasti,

VESI-PAULI OY

Pauli Takko

VESI-PAULI OY

Kumitehtaankatu 5
04260 KERAVAL
Finland

☎ (09) 6899 5415
Int. +358 9 6899 5415
e-mail: posti@vesipauli.fi

☎ (09) 6899 5419
Int. +358 9 6899 5419

Okopankki, Bulevardi
Merita Pankki, Kerava
Knrro 390.195

Alv-rek., ly 0650229-8
V.A.T.reg FI06502298
Kotipaikka Kerava

Liite 3. Aquaflow RO-tarjous

Tero Luukkonen
JP Analysis

Viite: Tarjouspyyntö, TOC poisto RO:lla

Ohessa hintaindikaatiomme vedenkäsittelylaitteista liitteenä olevien asiakirjojen mukaisesti.

Tarjouksemme perustuu toimittamiinne vesianalyysihin sekä mitoituksen että teknisen ratkaisun osalta.

Tarjotut laitteet edustavat emoyhtiömme ns. AQUAFAB –tuotteita. Aquaflow Oy kuuluu Veolia – konserniin joka on maailman suurimpia ympäristöteknologian toimittajia.

Tarjouksemme sisältyy seuraavat urakkaan liittyvät laitetoimitukset ja työt tarjouspyyntöasiakirjojen mukaisesti:

- Laitteiden toimitus ja asennus sisältäen prosessisuunnittelun, laitteiden asennuksen, käyttökoulutuksen ja käyttöönoton.
- Laitoksen rakennustehtävätiedot
- Prosessiautomaation toiminnankuvauksen
- Prosessin kenttäinstrumentoinnin
- Asennustöiden valvonta ja laitoksen käyttöönotto- ja toimintakokeet
- Takuuajot
- Tarvittavat käyttöohjeet ja huoltomanuaalit
- Käyttöhenkilökunnan koulutus

Toimitukseemme ei sisälly:

- Rakennesuunnittelu tai muu kuin aiemmin esitetty rakennustehtäväsuunnittelu
- Teräsrakenteet tai hoitotasot
- Sähköistys (MCC:ltä kenttäkoteloille ja pumpuille)

Toivomme tarjouksemme kiinnostavan teitä ja johtavan jatkoneuvotteluihin.

Ystävällisin terveisin,



Reijo Ahonen

Aquaflow Oy

050 3269 658

This quotation and all files transmitted with it are confidential and solely intended for the use of the individuals or entity to whom they are addressed. This material shall not be given or copied to a third party without Aquaflow's written consent.

AQUAFLOW OY
Hintaindikaatio AFN10-022
19.10.2010



TOC:n poisto käänteisosmoosilla

1. TEKNINEN ERITTELY

1.1 Prosessikuvaus

TOC:n poistamiseksi tarjoamme tekniseksi ratkaisuksi käänteisosmoosiin perustuvaa ratkaisua.
Kemiallisesti saostettu ja ionivaihdettu vesi johdetaan 1 µm:n mekaanisten esisuodattimien (pussisuotimet) läpi RO-koneikolle joissa poistetaan liukoiset suolat ja jäljelle jäänyt kiintoaine.
Käänteisosmoosikoneikon kapasiteetti on max. 180 m³/h.
Saanto -% on 90 ja TOC:n reduktio > 85 %:ia.
Rejektivesi voidaan palauttaa raakavesilaitokselle.

Käynnistys ja pysäytys

Vesilaitosta ohjaa lisävesisäiliön pinta.
Laitteistoa voidaan ajaa taajuusmuuttajan ohjaamana.

CIP Pesut

RO –koneikon pesun suoritustarve määräytyy ns. normalisoidun tuoton laskukaavan mukaan ja indikaatio saadaan automaatiojärjestelmästä. RO-koneikon ajoarvojen (virtaama, paine ja lämpötila) funktiona.
Oletusarvona on 1 pesukerta / vuosi.
Pesuhälytyksen raja-arvo voidaan asettaa automaatiojärjestelmään.
Pesun suorittaminen tapahtuu operaattorin toimesta puoliautomaattisesti

Pesu tapahtuu kierrättämällä CIP –koneikkoon valmistettua pesuliuosta koneikossa n. 60 min. Jonka jälkeen huuhdellaan koneikko ennen käynnistystä.
Pesun suorittamiseen menee n. 2 h.

Käytettävät pesukemikaalit:

Emäspesu: 0,1 % NaOH
0,1 % Na-EDTA
500 l vettä

Happopesu: 0,5 % HCl
500 l vettä

1.2 Mitoitusperusteet

Mitoitus perustuu tarjouspyyntöönne vesianalyysiin.

1.3 Mitoituksen prosessitekniset tiedot

Esisuotimet

Tyyppi	AMA Pussisuodinkoneikko
Kapasiteetti	1 x 200 m ³ /h

Käänteisosmoosi

Tyyppi	1 x MEGA-RO-190.000
Kapasiteetti	1 x 190m ³ /h
Saanto -%	90

Hankintasopimuksen takuuliitteen mukaisesti.

- TOC	ppb	< 100
-------	-----	-------

1.4 1 erä Putkistot ja venttiilit

- Materiaali AISI 316 / PVC
- Paineluokka PN 10 / PN 16
- Toimilaitteventtiilit

Pneumaattisia kaksitoimisia pallo- ja kalvoventtiileitä varustettuna rajakytkimin.

- Käsiventtiilit

Pallo- ja kalvoventtiileitä

- Kenttäinstrumentit

Toimittajan standardien mukaan (Pääosin Endress&Hauser)

- Hoitotasot ja teräsrakenteet

AQF antaa suunnittelutiedot tarvittavista tasoista. Varsinaisia kiinteitä hoitotasoja ei tarvita vaan huolto voidaan suorittaa siirrettäviltä työtasoilta.

2. SÄHKÖ, INSTRUMENTOINTI JA AUTOMAATIO

Vedenkäsittelylaitoksen SIA kuvaus

Laitos on automaattinen. Automaatio toteutetaan tilaajan DCS järjestelmässä AQF:n toimittaman toiminnankuvauksen pohjalta. (Vaihtoehtoisesti voi olla oma paikallinen PLC joka liitetään väylällä tilaajan järjestelmään)

Automaation toteutuksesta Tilaajalle toimitetaan yksityiskohtainen prosessin toimittajan standardin mukainen ohjaustapaselostus ja ohjelmalistaus.

Tilaajan ja Toimittajan asiantuntijat käyvät toiminnot ja ohjaukset yksityiskohtaisesti läpi FAT testissä ennen käynnistyksen aloitusta. Käyttöönoton yhteydessä tehdään lopulliset viritykset ja hienosäätö.

Prosessiautomaatio

Prosessiautomaatiojärjestelmän toimitusraja on kenttäkotelon liittimet joille tilaaja kytkee tarvittavat viestikaapelit (väyläkaapeli).

Prosessiautomaatiojärjestelmän toimitussisältö:

- Ohjauslogiikan yksityiskohtainen suunnittelu ja toiminnankuvaus toimittajan standardin mukaisesti
- FAT -Koestus
- Käyttöönotto ja koulutus

Kenttäinstrumentointi:

Toimitukseen sisältyy tarvittavat kenttäinstrumentit sekä tarvittavat kenttä- ja magneettiventtiilikotelot asennettuina. Kenttäinstrumenttien tyyppi on toimittajan standardin mukainen. (Endress&Hauser, Burkert, ABB)

Kenttäinstrumenttien binäärisignaalit ovat pääosin 24 VDC ja analogisignaalit 4...20 mA 24 V DC, Tehdaskalibroituissa olevat laitteet toimitetaan työmaalle valmiiksi tehtaalla kalibroituina ja viritettyinä.

Kaapelointi:

Sähkösyöttöjen toimitusraja on kenttäkotelon syöttöliittimet, joihin tilaaja asentaa ja kytkee syöttökaapelin(t) kenttälaitteilta. Pumppujen syötöt MMC:n ja moottorin välillä eivät sisälly toimitukseen.

Toimitukseen sisältyy laitekohtainen sisäinen johdotus. Tilaajan päähylyverkostoa käytetään mahdollisuuksien mukaan hyväksi. Toimitus ei sisällä kaapelihyllyjä tai niiden asennusta.

Kenttä- ja magneettiventtiilikoteloiden osalta toimitusrajat on seuraava:

Instrumentti-ilmasyötössä on kenttäkotelon toimitusrajana toimittajan sulkuventtiili, joka sijaitsee asennustilassa.

Kenttäkoteloiden toimitussisältö:

Magneettiventtiilit voivat sijaita kenttäkotelossa. Suojausluokka IP54.

Kenttäkotelot sisältävät toimituslaajuuden mukaisesti:

- Instrumenttien sähkösyöttöjä varten tarvittavan jännitteen jakelun
- tarvittavat riviliittimet toimitukseen sisältyvien ON/OFF-venttiilien ohjaus- ja rajakytkinsignaaleja varten
- instrumentti-ilmatukin (jakotukki), johon magneettiventtiilit kiinnitetään
- kotelokohtaisen instrumentti-ilmasulkuventtiilin ja putkituksen sulkuventtiililtä kotelon jakotukille. Veden ja öljynerotin on tilaajan toimituksessa.

Automaatiosuunnittelu:

Automaatiosuunnittelu sisältää dokumentoinnin kyselyn mukaisesti.

- mittapisteluettelo toimittajan standardin mukaisesti (sisältäen myös I/O-tiedot, hälytys- ja lukitusrajatiedot)
- Laite-erittelyt
- prosessinäyttöehdotus automaatiojärjestelmään (PI-kaavio)
- yksityiskohtainen toimittajan standardin mukainen toiminnankuvaus
- kaapeliluettelot
- kilpiluettelot

HINTAINDIKAATIO JA TOIMITUSEHDOT

	Erittely	EUR (ALV 0%)
Pos 1	Tarjouksen erittelyn mukainen vesilaitos	848.000,-

Toimitusehdot:

DDU, toimitettuna, asennettuna ja sopimuksen mukaisesti hyväksytysti vastaanotettuna.
Toimitus sisältää CE-merkinnän.

Toimitusaika:

28 viikkoa sopimuksen allekirjoituksesta. Myöhemmin tehtävän asennusaikataulun mukaisesti.

Takuu:

Laitteiden mekaaninen takuu on voimassa 24 kk luovutuksesta.

Maksuehdot:

30 pv netto laskun päiväyksestä.

20%	tilattaessa asennusaikaista vakuutta vastaan
70%	kun päälaitteet on toimitettu ja asennus aloitettu.
10%	kun urakan kaikki työt ja asennukset on tehty ja laitos luovutettu sekä toimittaja asettanut maksuerän suuruisen takuuajaisen vakuuden

Tarjouksen sitovuus:

Tarjous ei ole sitova. Sitova tarjous voidaan antaa teknisen hankintasopimusneuvottelun jälkeen.

Liite 4. Separtec RO-tarjous

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Tero Luukkonen

TARJOUS

24.9.2010

Tarjous nro: 1094-2010

Viite: *Orgaanisten aineiden poisto RO:lla*

Kiitämme kyselystänne ja tarjoamme seuraavasti:

Pos 1 **2 x HOH BWRO5000 käänteisosmoosilaitte**
- Tuotto 25kg/s / laite
- Sisältää kalvojen pesuysikön (CIP)
- Esisuodatus 5µm pussisuotimilla

Hinta: 396 400 €

TOIMITUSEHDOT

Hinta	Alv 0 %
Toimitusaika	Sopimuksen mukaan, noin 10 viikkoa tilauksesta
Toimitusehto	Sopimuksen mukaan
Maksuehto	Sopimuksen mukaan
Takuu	12 kk toimituksesta
Voimassaolo	Tarjous on voimassa 3 kk tarjouspäivämäärästä.
Muut ehdot	Mikäli tarjouksessa ei ole muuta sovittu, sovelletaan yleisiä sopimusehtoja NL 01.

Terveisin / With regards

Ari Lempiäinen



HOH Separtec Oy
PO box 19 • 21201 RAISIO • FINLAND
Tel.: +358 2436 7300 • Fax: +358 2436 7355
hoh@hoh.fi • www.hoh.fi

Direct: +358 2 4367 318 • Mobile: +358 40 704 8575
E-mail: ari.lempiainen@hoh.fi

Member of the BWT Group

LIITTEET

Tekninen erittely

TEKNINEN ERITTELY

Käänteisosmoosilaite BWRO-5000

90 m³/h

SISÄLLYSLUETTELO

1.	YLEISTÄ	4
2.	RO-suodatusjärjestelmä	4
3.	pumput ja venttiilit	5
4.	INSTRUMENTIT	5
5.	OHJAUSPANEELI JA MCC	6
6.	PUTKisto	6
7.	OPTIOT	6

YLEISTÄ

Käänteisosmoosilaitte (RO-laitte) koostuu esisuodattimesta, korkeapaineisesta syöttöpumpusta, kiertopumpusta, kalvoista, ohjauspaneelist ja tarvittavasta putkistosta instrumentteineen ja venttiileineen.

RO-kalvot on valmistettu polyamidista, ja ne voidaan puhdistaa sekä happamilla että emäksisillä puhdistusaineilla. Laitteeseen voidaan asentaa CIP-puhdistusjärjestelmä. Voimakkaan veden kierron ansiosta kalvot pysyvät puhtaina pitkään.

Käänteisosmoosilaitte poistaa raakavedestä liuenneita suoloja ja alentaa veden johtokykyä.

Käsitelty vesi (permeaatti) sisältää vain 1 – 3% raakaveden suoloista, ja johtokyky paranee samassa suhteessa. Laitte poistaa myös orgaanista ainesta ja mahdollisia bakteereita.

Laitteen saanto on 75 %. Tämä tarkoittaa, että 75 % raakavedestä tuotetaan permeaatiksi.

Toiminnan aikana käänteisosmoosilaitetta ohjaa ohjelmoitava logiikka (PLC). Logiikka antaa hälytyksen tai pysäyttää laitteen, jos jollakin seuraavista osa-alueista on häiriö: raakavesi, paineilma, korkeapaineinen syöttöpumppu, permeaatti tai paine RO-kalvoilla.

Optiona on saatavilla myös manuaalinen kalvojen puhdistuslaitteisto. Puhdistusjärjestelmä voidaan toimittaa automatisoituna (CIP-puhdistusjärjestelmä).

Antiskalantin annosteluyksikkö voidaan toimittaa lisävarusteena.

RO-suodatusjärjestelmä

Järjestelmän tiedot:

Järjestelmien lukumäärä:	2
Kokonaismitat / koneikko, P x L x K:	6800 x 1900 x 2150 mm
Toimintapaine:	14–15 bar
Suunnittelulämpötila:	10 °C

Kapasiteetti:	90 m ³ /h
Saanto:	75%
Painepesien lukumäärä:	10
Min./maks. tulopaine:	8/10 bar
Maks. lähtöpaine:	0,5 bar

RO-kalvot:

Lukumäärä:	50 kpl (10 kpl × 5 kpl)
Valmistaja:	Hydranautics, Filmtec tai sopimuksen mukaan
Tyyppi:	TFC-spiraalikalvo
Mitat:	8" × 40"
Materiaali:	Polyamidi

Kalvojen tekniset tiedot:

Virtaus:	Maks. 50 l/m ² h
Paine-ero:	Maks. 0,7 bar
Toimintapaine:	Maks. 40 bar
Lämpötila:	Maks. 45°C
Suolanpoisto natriumkloridilla:	99–99,6%
Toiminta-alue, pH:	3–10
Klooritoleranssi:	Alle 0,1 ppm

Painepesät:

Lukumäärä:	10
Maks. toimintapaine:	400 psi (27,5 bar)
Materiaali:	Lasikuituvahvisteinen epoksihartsi

Laitteen virrankulutus:

Virrankulutus: 0,4–0,8 kWh/m³ lämpötilan, raakaveden laadun ja kalvojen
likaantumisen mukaan

pumput ja venttiilit**Kiertopumppu:**

Valmistaja: Grundfos
Lukumäärä: 1
Tyyppi:
Paine:
Kapasiteetti:
Moottori:
Materiaali: Juoksupyörä, vaippa, pesä, akseli, jalka- ja
yläkappale: ruostumaton teräs AISI 316

Toimilaitteelliset läppäventtiilit:

Mitoitus: DN100/DN80
Suunnittelpaine: 16 bar
Valmistaja: Ebro
Materiaali: Runko: kumivuorattu valurauta
Läppä: ruostumaton teräs

Läppäventtiilit:

Mitoitus: DN80
Suunnittelpaine: 10 bar
Valmistaja: Ebro tai vastaava
Tyyppi: Liimattava
Materiaali: PVC

Palloventtiilit:

Mitat: 3"
Suunnittelpaine: 40 bar
Tyyppi: Hitsattava
Materiaali: Ruostumaton teräs AISI 316L

Konsentraatin säätöventtiili:

Mitat: 1½", K_v = 0–20m³/h
Valmistaja: HOH Water Technology A/S
Materiaali: Ruostumaton teräs AISI 316L

INSTRUMENTIT**Virtauslähettimet:**

Sijoitus: Laitteen tulo- ja lähtölinjat
Lukumäärä: 2
Mitoitus: DN 100

Virtausmittari:

Sijoitus: Konsentraatin lähtölinja
Lukumäärä: 1
Mitat: Ø 63 (6–20 m³/h)
Valmistaja: GPA
Tyyppi: Rotametri
Materiaali: PVC / ruostumaton teräs

Painekeytkimet:

Sijoitus:	Laitteen tulo- ja lähtölinjat
Lukumäärä:	2
Paine:	0,5/0,8 bar
Saadut tiedot:	Digitaalinen hälytys

Painemittarit:

Paine:	0–6 bar (0–2,5 bar)
Materiaali:	Ruostumaton teräs AISI 316

Painelähettimet:

Paine:	0–25 bar
Materiaali:	Ruostumaton teräs AISI 316
Saadut tiedot:	Ohjauspaneelin näytöllä

Johtokykymittari:

Sijoitus:	Permeaatin lähtölinja
Valmistaja:	HOH
Saadut tiedot:	Ohjauspaneelin näytöllä

OHJAUSPANEELI JA MCC

RO-laitteeseen kuuluu yhdistetty DCS/MCC-paneeli. Laitteen toimintaa ohjaa ja valvoo ohjelmoitava logiikka (PLC).

Yhdistetyn ohjaus- ja MCC-paneelin tiedot:

Ohjauspaneeli:	Teräsrunko
Mitat, K x L x S:	800 x 600 x 250 mm
Suojausluokka:	IP44

PLC:	Siemens
Tyyppi:	C7

Moottorit:

1 kpl: (kiertopumppu)

PUTKisto**Matalapaineinen putkisto:**

Materiaali:	PVC
Mitoitus:	DN80/DN100

Korkeapaineinen putkisto:

Materiaali:	Ruostumaton teräs AISI 316L
Mitoitus:	DN80/DN100

OPTIOT**Esisuodattimet:**

Valmistaja:	Fieder filter systems
Tyyppi:	4BFS-2SB-4
Lukumäärä:	2
Suodatusaste:	5 µm
Materiaali:	Ruostumaton teräs AISI 316L

CIP-puhdistusjärjestelmä

Kalvonpuhdistusyksikkö:

Säiliö ja lämmitysvastus

1000 l

Liite 5. HyXo RO-tarjous

10.09.2010

JP Analysis

Tero Luukkonen
Kallilantie 11
92350 REVONLAHTI

Viite Käänteisosmoosilaitteisto TOC:n poistoon

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoamme Teille seuraavasti:

Toimituksen laajuus:

Rivi	Tuotekoodi	Tuotenimi
1		FILTER-RO 8-6-36 Duplex - tuotto 2x 60 m³/h - saanto n. 90% - mitoitus lämpötila 20°C, tulopaine laitteelle väh intään 2 bar - kehikon mitat n. 7000x2000 - paineputket 12 kpl, pituus 6 m, AISI316 - RO-kalvoja yht. 72 kpl - RO-esisuodatin 2 kpl Puro F2240 DN, 22 kpl 40" 1µm patruunaa - 2 kpl Krohne vortex-virtausmittaria (tulolinja ja permeaatti) / yksikkö - paineenkorotuspumppu Grundfoss 64-7 (tai vastaava) (teho 45kW) - Polymetron johtokyky mittaus permeaatille Tarjous ei sisällä laitteiston asennusta, taajuusmuuttajia, automaatiota ja sähköistystä.

Kokonaishinta	205 000,00€, netto ALV 0 %
Toimitusehto	FCA Kerava (Finnterms 2001)
Toimitusaika	Sopimuksen mukaan
Maksuehto	Sopimuksen mukaan
Viivästyskorko	9,5 %
Voimassaolo	08.10.2010
Muut ehdot	Noudatamme TKL04 myyntiehtoja, http://www.hyxo.fi/fi/yritys/myynti-ja-takuuehdot
Takuu	1 vuosi lähetyspäivämäärästä. Takuu ei koske käyttötarvikkeita ja kuluvia osia.
Dokumentaatio	Toimintakuvaus, PI-kaavio, osaluettelo

Laskutusvaiheessa lisätään arvonlisävero 23 %. Hintaan lisätään tilauksen käsittelykulut. Pidätämme oikeuden hinta- ja toimitusaikamuutoksiin, mikäli asiakkaan antamat lähtötiedot muuttuvat.

VEDENKÄSITTELYÄ VUODESTA 1968

KERAVA Käyntiosoite Palokorvenkatu 2 04250 Kerava Postiosoite PL 16, 04261 Kerava	Puh. 010 417 4500 Faksi 010 417 4501 hyxo@hyxo.fi Kotipaikka: Kerava Y-tunnus 0123937-1	JOENSUU Reijolanrasteys 80330 Reijola Puh. 010 417 4440 Faksi 010 417 4402	KOKKOLA Huhdantie 69 67100 Kokkola Puh. 010 417 4460 Faksi 010 417 4404	OULU Messipojantie 20 90520 Oulu Puh. 010 417 4470 Faksi 010 417 4405	TAMPERE Sellukatu 4 33400 Tampere Puh. 010 417 4450 Faksi 010 417 4403
---	---	---	--	--	---





TARJOUS MA710285

10.09.2010

Yhteyshenkilöt

Katja Seitämäki

Puh. 010 417 4470

Faksi 010 417 4405

S-posti katja.seitamaki@hyxo.fi

Jan Huttunen

Gsm 0400 935 198

S-posti jan.huttunen@hyxo.fi

Ystävällisin terveisin

HyXo Oy

Katja Seitämäki

Liitteet

Ei liitteitä

VEDENKÄSITTELYÄ VUODESTA 1968

KERAVA
Käyntiosoite
Palokorvenkatu 2
04250 Kerava
Postiosoite
PL 16, 04261 Kerava

Puh. 010 417 4500
Faksi 010 417 4501
hyxo@hyxo.fi
Kotipaikka: Kerava
Y-tunnus 0123937-1

JOENSUU
Reijolanristeys
80330 Reijola
Puh. 010 417 4440
Faksi 010 417 4402

KOKKOLA
Huhdantie 69
67100 Kokkola
Puh. 010 417 4460
Faksi 010 417 4404

OULU
Messipojantie 20
90520 Oulu
Puh. 010 417 4470
Faksi 010 417 4405

TAMPERE
Sellukatu 4
33400 Tampere
Puh. 010 417 4450
Faksi 010 417 4403



**Liite 6. Matkakertomus vierailusta UPM:n Pietarsaaren
soodakattilalle ja kuvaus Pietarsaaren tehtaiden
vedenpuhdistusprosessista**

Matkakertomus Pietarsaaren vierailusta 10.12.2010

Isännät: Kaj Nordbäck ja Teuvo Pietilä UPM
Ilari Sarasto, Juha Elmgren, Antti Pirneskoski, Pasi Jussila - Kemira

Vieraat: Reijo Hukkanen, Vesa Penttilä, Ilkka Laakso – SE Oulu
Mika Hjulberg, Pasi Pigg, Kimmo Pelander - SE Veitsiluoto
Jaakko Pellinen, Tero Luukkonen - JP-Analysis

Perjantaina 10.12.2010 tutustuttiin Pietarsaaren UPM:n tehtaiden vesi- ja suolanpoistolaitoksen toimintaan. Tutustumiskäynnin tavoitteena oli ensisijaisesti saada tietoa rautapohjaisesta saostusvaiheesta. Lisäksi vierailun aikana tehtiin noin kahden tunnin mittainen aktiivihiihluodatuskoe Pietarsaaren täyssuolapoistetulla vedellä ja kerättiin vesinäytteet koko vesiprosessista. Näytteet lähetettiin Saksaan analysoitavaksi LC-OCD-tekniikalla.

Vierailu aloitettiin tutustumalla vesilaitoksen kemialliseen puhdistukseen. Laitos on 2-linjainen, tuotanto 500 – 600 l/s. Raakavesilähteenä laitokselle toimii lähellä sijaitseva järvi, jonka vesi on erittäin humuspitoista. Lähtö-KMnO₄ on n. 75 mg/l. Kemiallinen vedenkäsittely koostuu vaiheista: koagulaatio-flokkaus (saostuskemikaalina rauta(III)sulfaatti ja pH:n säätäjänä natriumaluminaatti, lisäksi flokkausta avustamassa polymeeriä), ilmaflotaatio ja hiekkasuodatus. Saostus-pH on n. 5,6 (kompromissi Fe-Al). Näiden lisäksi käytetään pientä määrää polymecrilisäystä (tehostaa toimintaa). Lähtö-KMnO₄ oli 16 mg/l. Vedestä poistetaan myös Mn ennen hiekkasuotimia (pH:n nosto n. 8:aan ja hapettimena KMnO₄-lisäys). Hiekkasuotimissa käytettiin kvartsihiekkää pitkänä traditiona. Kempuveden desinfiointiin käytettiin Kemiran bromidi-yhdistettä. Kemikaaliannos säädetään Kemiran Fennodosella lähtevän veden UV-mittauksen perusteella. Sääto on erittäin hidas. Kemira seuraa laitosta web-pohjaisen tiedonsiirron kautta. Laitoksen toiminnasta saadaan myös kustannusraportit web-pohjaisina.

Hiekkasuodatuslaitosten pohjassa oli korroosiovaurioiden vuoksi tapahtunut sortumia. Vierailun aikana kaksi allasta oli pois käytöstä. Korroosio-ongelmat olivat alkaneet jo ennen rautapohjaisen koagulantin käyttöä (alun perin aluna, sitten PAC ja pari vuotta sitten siirrytty ferri-aluminaattiin). Suolanpoisto toteutettiin seuraavasti: kolme humussuodatinta sarjassa, kationinvaihdin, anioninvaihdin ja sekavaihdin. Ioninvaihdon jälkeen osa vedestä käsiteltiin käänteisosmoosilaitteella (RO). Lisävetä puhdistettiin n. 50 l/s. RO-käsitelty vesi käytettiin tehdasalueella sijainneen Alholmens Kraft -voimalaitoksen lisävetenä (n. 3 l/s). UPM:n soodakattilan lisävetenä käytettiin ioninvaihtosarjan läpikäynyttä vettä. RO:n akseptimäärä oli vain n. 50 % syötöstä. RO-laitosta ajettiin batcheinä.

Desinfiointi tehtiin klooridioksidivedellä erikseen tiivistetvedelle ja jatkuvana annoksena tulevaan raakaveteen, johon annos oli vierailuhetkellä 0,6 ppm.

Liitteenä olevasta LC-OCD-raportista nähdään, että raakaveden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) on noin 16 ppm. Täyssuolapoistetun veden DOC taas on 455 ppb ja suurimmat jakeet ovat biopolymeerit ja matalan moolimassa orgaaniset neutraalit yhdisteet. Em. jakeet eivät poistu ioninvaihdossa sähköisesti neutraalin rakenteen vuoksi. 455 ppb on lisävedelle erittäin korkea orgaanisen hiilen pitoisuus. Käänteisosmoosilaitteen jälkeinen DOC on 42 ppb eli täyttää hyvän lisäveden vaatimukset tältä osin.

Liite 7. Stora Enson Oulun vedenkäsittelylaitoksen LC-OCD-raportti

DOC characterisation of water from UPM Pietarsaari (Finland) - 3rd

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / Oulo_1b (A 2303b)
Project Partner/ contact: Tero Luukkonen / tero.luukkonen@jp-analysis.fi
and type of samples: 5 (water)
Measuring conditions: column: 50712 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2010-Dec-
Incoming date: 2010-Dec-17
Measuring date: 2010-Dec-17-18
Date of Report: 2010-Dec-20

STD ☐ **MC** ☒
report: Y ☒ N ☐
data processing: Dipl.-Ing. A. Balz
report: Dr. S. Huber

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

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

SUMMARIC PARAMETERS:

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

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

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

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

ROM = Refractory Organic Matter:

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

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

BOM = Biogenic Organic Matter:

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

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

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

SOM = Synthetic Organic Matter

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

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

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

Sample	Raw	Before DI	DI	AC	MB
<i>Treatment Scheme</i>	<i>Raw Water</i>	<i>After flocculation?</i>	<i>After IEX?</i>	<i>Activated Carbon?</i>	<i>After MB</i>
DOC	8410 ppb	2646 ppb	145 ppb	109 ppb	86 ppb
Humics (HS) quantitative		Impressive reduction by flocculation			
Humics (HS) qualitative	Character of pedogenic FA.	Remaining HS have a character of aquagenic FA.			
Building Blocks (BB)			Impressive (but also perhaps problematic) reduction by IEX		
Biopolymers (BP)	Relatively low amounts at this time of the year	Impressive reduction by flocculation	Reduction by IEX is not really wanted but fouling issue is negligible.		Found in small traces (not significant).
Neutrals (NEU)		Impressive reduction by flocculation			
LMW Acids					
Other Compounds					
Comments	High in DOC but mainly refractory material of oligotrophic environment.	Impressive performance of flocculation. "It cannot be made better"	Excellent performance. Building Blocks are polyanionic and are difficult to remove in SBA. Regeneration has to be thorough in order to get full desorption of BP.	By adsorption or trapping some LMW-neutrals material is removed. This effect will cease with time. It cannot work as biofilter because there is not enough biodegradable material present.	MB induces further slight reductions which may cease with time. Product water is excellent. (= DOC below 100 ppb by conventional technique without membranes). good water quality.

(Void boxes = no peculiarities). All values in ppb C or ppb N.

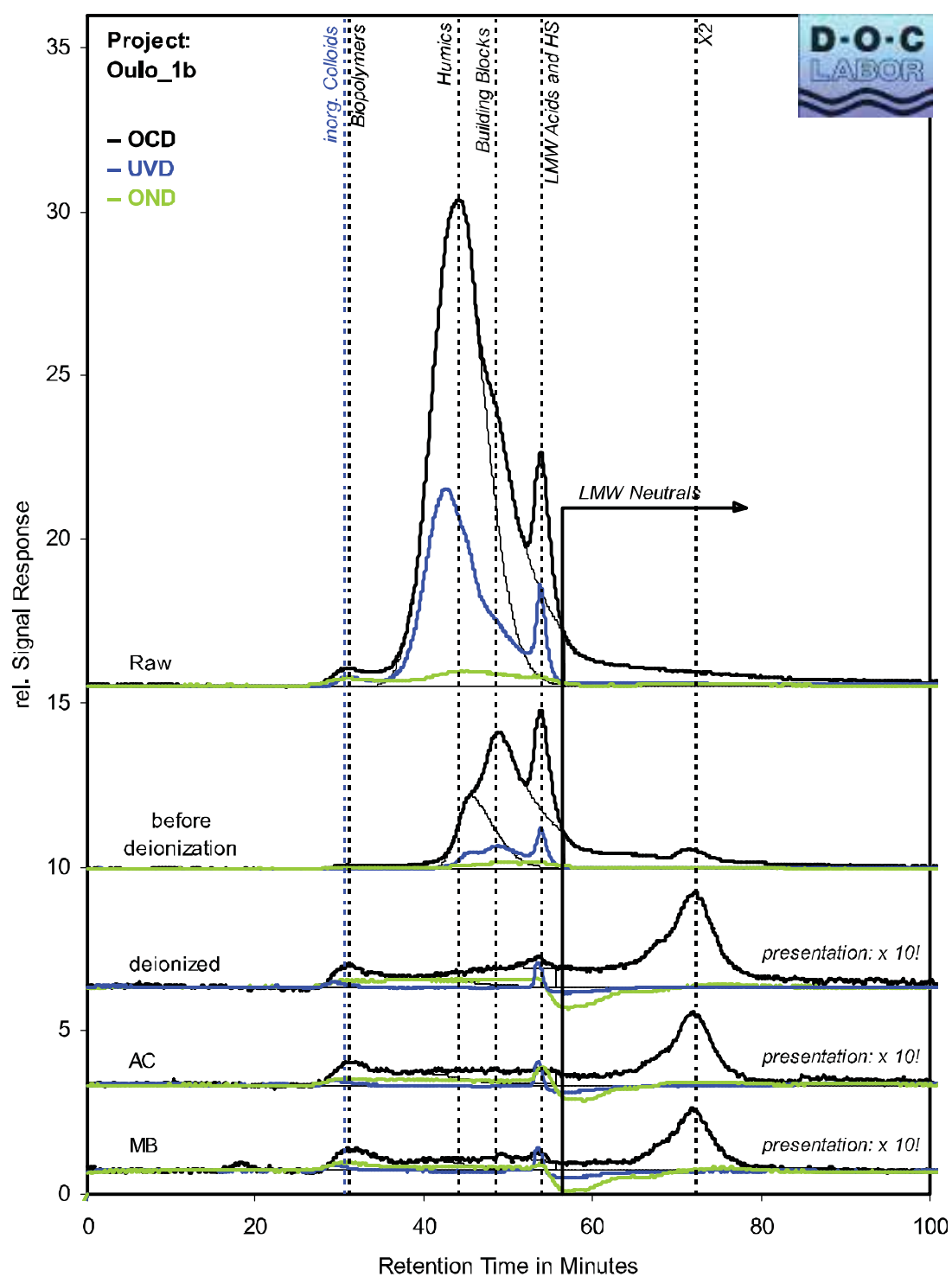


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

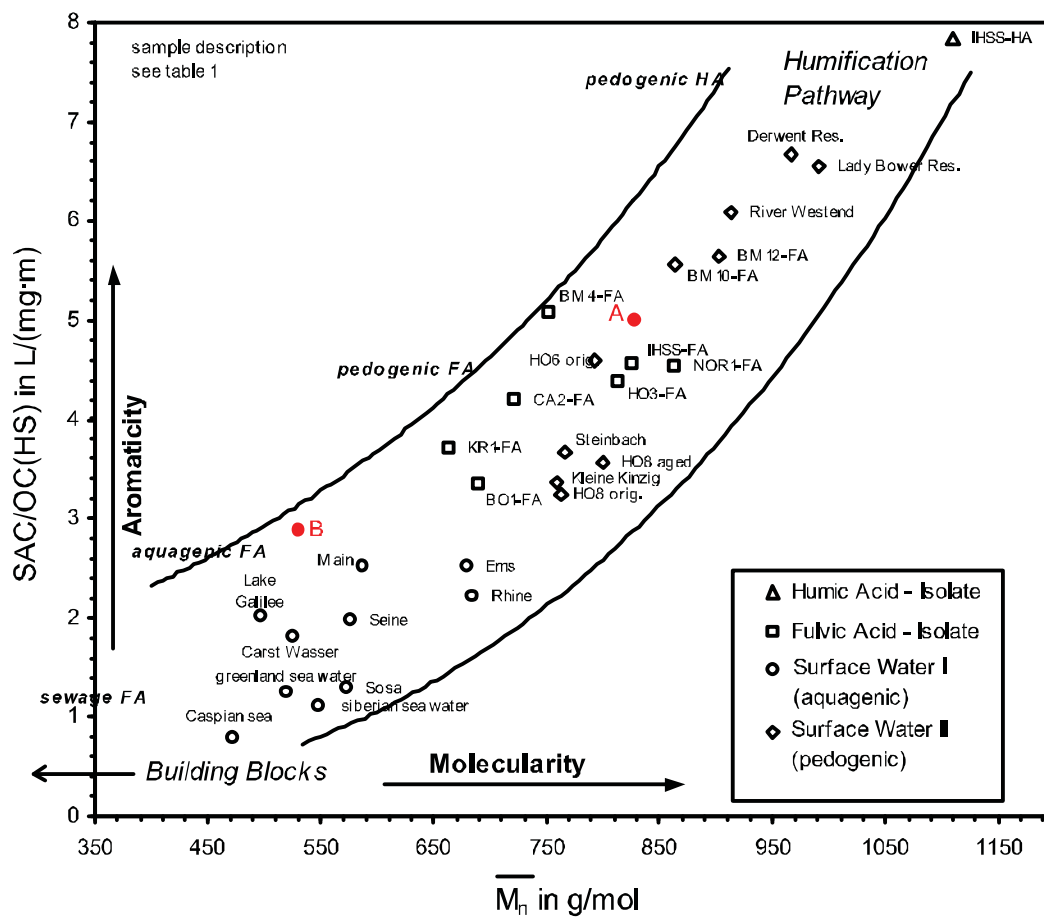


Fig. 2: Humic substances diagram

Liite 8. Pietarsaaren UPM:n tehtaan vedenkäsittelylaitoksen vesinäytteiden LC-OCD-raportti

DOC characterisation of water from UPM Pietarsaari (Finland) - 2nd

Your proj.-ID/ our proj.-ID: 120320115 / Oulo_1 (A 2303)
Project Partner/ contact: Tero Luukkonen / tero.luukkonen@jp-analysis.fi
and type of samples: 4 (water)
Measuring conditions: column: 50712 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2010-Dec-10 **STD** ☐ **MC** ☒
Incoming date: 2010-Dec-13 **report:** Y ☒ N ☐
Measuring date: 2010-Dec-13-14 **data processing:** Dr. M. Abert
Date of Report: 2010-Dec-14 **report:** Dr. M. Abert

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

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

SUMMARIC PARAMETERS:

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

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

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

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

ROM = Refractory Organic Matter:

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

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

BOM = Biogenic Organic Matter:

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

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

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

SOM = Synthetic Organic Matter

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

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

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

Results

Table 1

		Approx. Molecular Weights in g/mol:																				Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)		SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)			
		>>20,000										~1000 (see separate HS-Diagram)															
Project: Oulo_1	DOC	HOC*		CDOC		BIO-polymers		DON		N/C		DON		N/C		Aromaticity (SUVA-HS)		Mol-Weight (Mn)		Building Blocks		LMW Neutrals		LMW Acids			
		Dissolved Hydrophob. Hydrophil.																									
		ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-N	µg	ppb-N	µg	ppb-N	µg	ppb-N	µg	ppb-N	µg	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC		
		16324	100%	n.q.	16324	100,0%	501	3,1%	63	0,12	236	0,02	4,08	644	61,7%	49	0,02	3,09	542	1976	33,7%	2874	17,6%	2743	16,8%	139	0,9%
		5870	100%	70	5800	98,8%	200	3,4%	30	0,15	1976	33,7%	3,09	542	33,7%	49	0,02	3,09	542	1976	33,7%	2144	36,5%	1325	22,6%	156	2,7%
		455	100%	59	396	87,0%	136	29,8%	14	0,10	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	87	19,1%	172	37,7%	1	0,3%
42	100%	n.q.	42	98,6%	3	6,1%	n.q.	0,12	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	2	5,3%	34	81,2%	3	6,1%		

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

*:Grey colour in HOC: Significance unclear

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

***: pale green: cross sensitivity inferred

Sample	1) Raw Pietarsaari	2) Before DI	3) DI	5) RO
<i>Treatment Scheme</i>	<i>Raw Water</i>	<i>After flocculation?</i>	<i>After IEX?</i>	<i>After RO</i>
DOC	16324 ppb	5870 ppb	455 ppb	42 ppb
Humics (HS) quantitative	10066 ppb C or 62 % of DOC.	1976 ppb C or 34 % of DOC. Assumed flocculation step decreases HS concentration by 80 %.	Not found. HS are quantitatively removed by ion exchange (assumed).	Not found.
Humics (HS) qualitative	Character of pedogenic FA.	Remaining HS have a character between pedogenic and aquagenic FA.		
Building Blocks (BB)	2874 ppb C or 18 % of DOC.	2144 ppb C or 37 %. Typically a flocculation step has little impact on BB concentration, which leads to a relative increase of BB compared to HS.	87 ppb C or 19 % of DOC.	2 ppb C or 5 % of DOC.
Biopolymers (BP)	501 ppb C or 3 % of DOC. Calculated protein content is 37 %. BP concentration is actually very low (in relative terms) but may vary with season.	200 ppb C or 3 % of DOC. Decrease by 60 %. Calculated protein content is 45 %.	136 ppb C or 30 % of DOC. Due to general absence of polar groups BP mostly pass IEX. Proteins are slightly removed, which may lead to long term fouling problems in IEX.	Found in small traces (not significant).
Neutrals (NEU)	2743 ppb C or 17 % of DOC.	1325 ppb C or 23 % of DOC. Decrease by 52 %.	172 ppb C or 38 % of DOC. Two unknown, presumably natural organic compounds can be found in LMW Neutrals (X1 and X2), which are saturated and do not contain nitrogen.	34 ppb C or 81 % of DOC. Unknown organic compound X2 still present (X1 is removed by RO).
LMW Acids	Freely dissolved LMW Acids are found (139 ppb C or 1 % of DOC).	Freely dissolved LMW Acids are found (156 ppb C or 3 % of DOC).	Freely dissolved LMW Acids are found in small traces only.	
Other Compounds	Nitrate and Ammonium found in traces. To find both compounds is quite unusual for a surface water.	Nitrate and Ammonium found in traces. Concentrations are not affected by flocculation.	Nitrate and Ammonium are removed by IEX (as expected).	
Comments	High DOC value.	Impressive decrease in HS fraction.	BP may induce long term fouling of RO, but protein content (30 %) is low.	A good water quality is achieved after RO. DOC is well below 100 ppb. Largest impact on DOC is caused by LMW Neutrals fraction (which is typical).

(Void boxes = no peculiarities)

End of Report

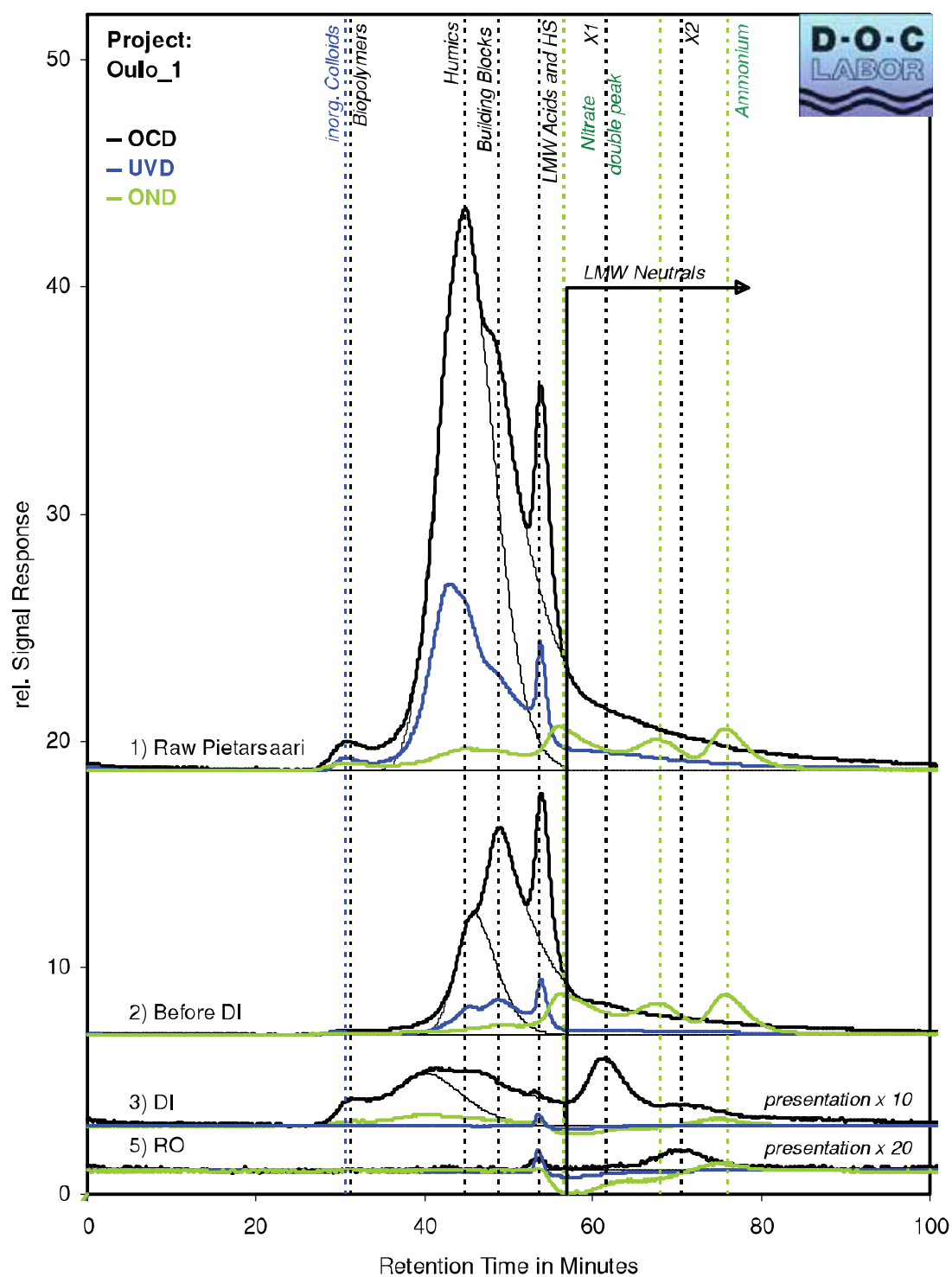


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

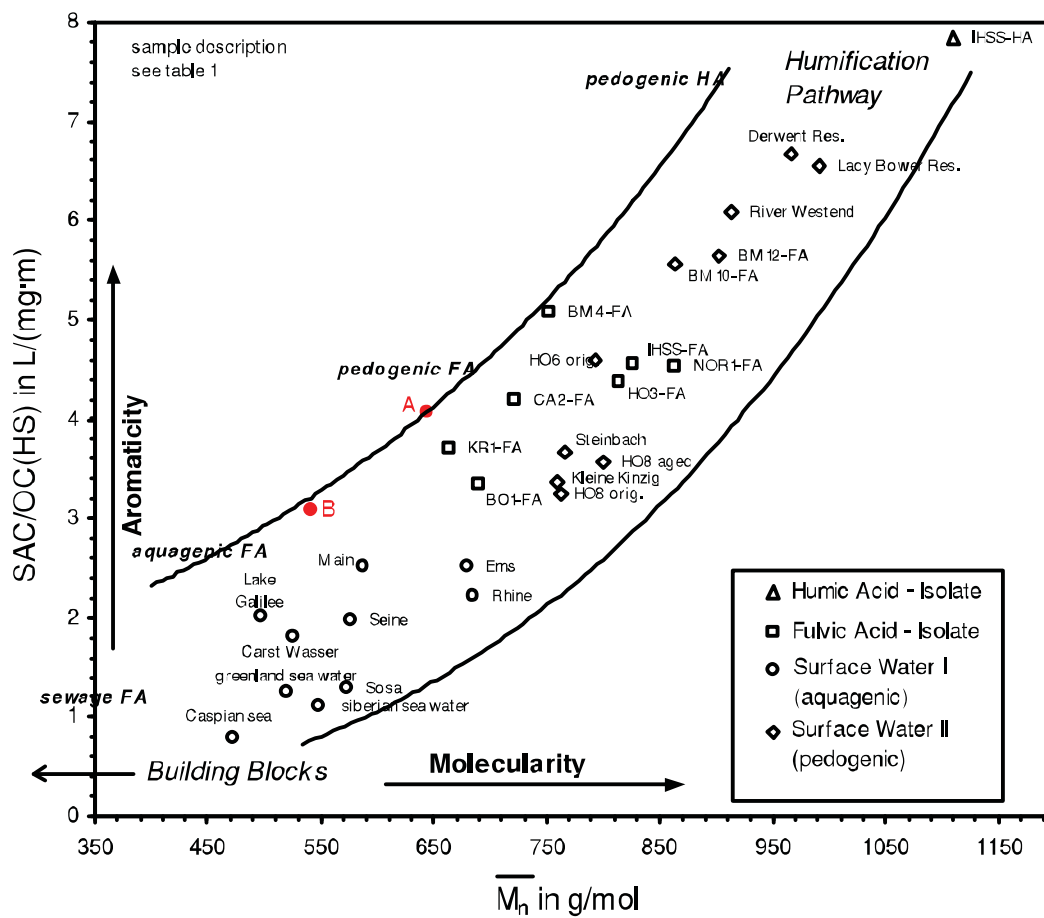


Fig. 2: Humic substances diagram

DOC characterisation of power plant treatment process

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / jp-analysis_1
Project Partner/ contact: Tero Luukkonen / tero.luukkonen@jp-analysis.fi
and type of samples: 11 (water)
Measuring conditions: column: 50713 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2011-Sep-
Incoming date: 2011-Sep-26
Measuring date: 2011-Sep-26-28
Date of Report: 2011-Sep-28

STD ☒ **MC** ☐
report: Y ☒ N ☐
data processing: Dr. S. Huber
report: Dr. S. Huber

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

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

SUMMARIC PARAMETERS:

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

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

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

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

ROM = Refractory Organic Matter:

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

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

BOM = Biogenic Organic Matter:

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

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

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

SOM = Synthetic Organic Matter

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

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

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

Results

Table 1

		Approx. Molecular Weights in g/mol:																																	
		>>20.000					~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500					<350					<350													
Project:	jp-analysis_1	DOC		HOC*		CDOC		BIO-polymers		DON		N/C		Humic Subst. (HS)		DON		N/C		Aromaticity (SUVA-HS)		Mol-Weight (Mn)		Position in HS diagram		Building Blocks		LMW Neutrals		LMW Acids		Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)		SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)	
		% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	(Norg) ppb-N	(Norg) ppb-N	(Norg) ppb-N	(Norg) ppb-N	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	(Norg) ppb-C	
		7832	635	8,1%	7197	7197	7197	155	39	0,25	76	0,01	4,77	4758	60,7%	53	0,01	4,77	4,77	4,77	4,77	643	643	A	1267	16,2%	976	12,5%	41	0,5%	1,21	4,23	---	---	
	raw water	100%	100%	100%	100%	100%	2,0%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	chemically cleaned	3136	541	17,2%	2595	2595	56	4	0,07	22	0,01	2,15	803	25,6%	8	0,01	2,15	2,15	2,15	2,15	432	432	B	1038	33,1%	698	22,3%	n.q.	n.q.	0,03	1,91	---	---		
	ion exch.	155	29	18,9%	125	125	22	n.q.	---	---	---	---	n.q.	---	n.q.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	AC 1	62	2	2,6%	61	61	18	n.q.	---	---	---	---	n.q.	---	n.q.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	pilote scale	100%	100%	100%	97,4%	97,4%	29,5%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	MB	125	n.q.	n.q.	125	125	32	4	0,13	40	---	---	n.q.	---	n.q.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	pilote scale	100%	---	---	100,0%	100,0%	25,4%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	AC 2	37	n.q.	n.q.	37	37	14	n.q.	---	---	---	---	n.q.	---	n.q.	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
	pilote scale	100%	---	---	100,0%	100,0%	36,3%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

*: Grey colour in HOC: Significance unclear

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

*** : pale green: cross sensitivity inferred

Table 2

		Approx. Molecular Weights in g/mol:																				Inorg. Colloid.	SUVA (SAC/DOC) L/(mg* <i>m</i>)								
		>>20,000				~1000 (see separate HS-Diagram)				300-500			<350			<350															
DOC	HOC*		CDOC		Dissolved Hydrophob. Hydrophil.	BIO-polymers		DON (Norg)		N/C		% Proteins in BIOpol.**		Humic Subst. (HS)		DON (Norg)		N/C		Aromaticity (SUVA+HS)		Mol-Weight (Mn)		Position in HS diagram		Building Blocks		LMW Neutrals		LMW Acids	
	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC		ppb-C	% DOC	ppb-N	μg/μg	ppb-N	μg/μg	% BIOpol.	% BIOpol.	ppb-C	% DOC	ppb-N	μg/μg	L/(mg* <i>m</i>)	g/mol	--	--	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC
Project: jp-analysis_1	155	100%	29	18,9%	125	81,1%	n.q.	--	--	--	--	--	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	26	17,1%	72	46,6%	5	3,0%	5	3,0%	5	3,0%
	108	100%	n.q.	--	108	100,0%	n.q.	--	--	--	--	--	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	36	33,6%	47	43,3%	19	17,3%	19	17,3%	19	17,3%
ion exch.	113	100%	n.q.	--	113	100,0%	4	0,52	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	16	14,0%	87	76,7%	4	3,3%	4	3,3%	4	3,3%
	178	100%	n.q.	--	178	100,0%	n.q.	--	--	--	--	--	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	55	30,8%	72	40,6%	41	23,1%	41	23,1%	41	23,1%
UV H2O2 5 ppm	411	100%	n.q.	--	411	100,0%	13	0,20	60	60	60	60	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	113	27,4%	150	36,6%	84	20,5%	84	20,5%	84	20,5%
	508	100%	n.q.	--	508	100,0%	20	0,80	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	114	22,5%	235	46,3%	133	26,3%	133	26,3%	133	26,3%
UV H2O2 10 ppm	508	100%	n.q.	--	508	100,0%	20	0,80	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	114	22,5%	235	46,3%	133	26,3%	133	26,3%	133	26,3%
	508	100%	n.q.	--	508	100,0%	20	0,80	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	114	22,5%	235	46,3%	133	26,3%	133	26,3%	133	26,3%
UV H2O2 20 ppm	508	100%	n.q.	--	508	100,0%	20	0,80	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	114	22,5%	235	46,3%	133	26,3%	133	26,3%	133	26,3%
	508	100%	n.q.	--	508	100,0%	20	0,80	100	100	100	100	n.q.	--	--	--	--	--	--	--	--	114	22,5%	235	46,3%	133	26,3%	133	26,3%	133	26,3%

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

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

n.m. = not measured

*: Grey colour in HOC: Significance unclear

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

Discussion

Raw Water

High DOC is certainly typical for Scandinavia. Water reflects topography of last glacial period. Low amount in biopolymers reflect oligotrophic brown water conditions.

Chemically cleaned

Flocculation is very efficient and removes 83 % of humics and 64 % of biopolymers.

Ion Exchange

After demineralisation DOC drops to 155 ppb which is a very good result. All filters work correctly, humics are fully removed, traces of building blocks and LMW-neutrals break through. A further reduction cannot be expected.

AC1 pilot

DOC drops further down to 65 ppb. Building blocks and 50 % of LMW-neutrals are removed.

MB pilot

DOC is slightly better than in demineralisation but worse than after AC1. Probably the MB filter was not fully in equilibrium and released some natural organics...

AC2 pilot

Combination of AC1+MB+AC2 gives an excellent result: DOC is only 37 ppb, quite remarkable!

UV

UV has a clear impact on ion exchange water: Biopolymers are destroyed and LMW-acids were produced. DOC decreased by about 30 %.

UV, MB

We would expect a lower DOC due to removal of LMW-acids. This is the case but LMW-neutrals increased. Reason unknown.. Basically DOC should be below 100 ppb in this set-up. There is something strange in this water and all waters to follow: we get a very high response in the UVD at round 77 min. What is it??? Probably a compound to destroy H₂O₂? The response is also found in the OND but weaker here.

UV-H₂O₂ 5 ppm – 20 ppm

DOC increases due to the increase in acids and building blocks (compared to sample ion exchange). It is speculated that acids were probably produced from organics but external DOC must have got into the sample, perhaps organic impurities in the H₂O₂ solution? H₂O₂ is produced by the hydroquinone process and contains high amount of organics unless it is of high purity grade. We suggest to send a sample of the H₂O₂ used for analysis. It is also possible that the UV-active compound at 77 min introduces organics in the LMW-neutrals fraction.

The results for 10 ppb and 20 ppm confirm introduction of external DOC and hence DOC values increase. Most likely this DOC originates from H₂O₂.

We suggest to have the UV-active compound and H₂O₂ be analysed in our lab. If waters treated with UV-H₂O₂ be treated with MB then DOC values below 100 ppb are not likely to be realised due to the high amount in "external" LMW-neutrals material.

End of Report

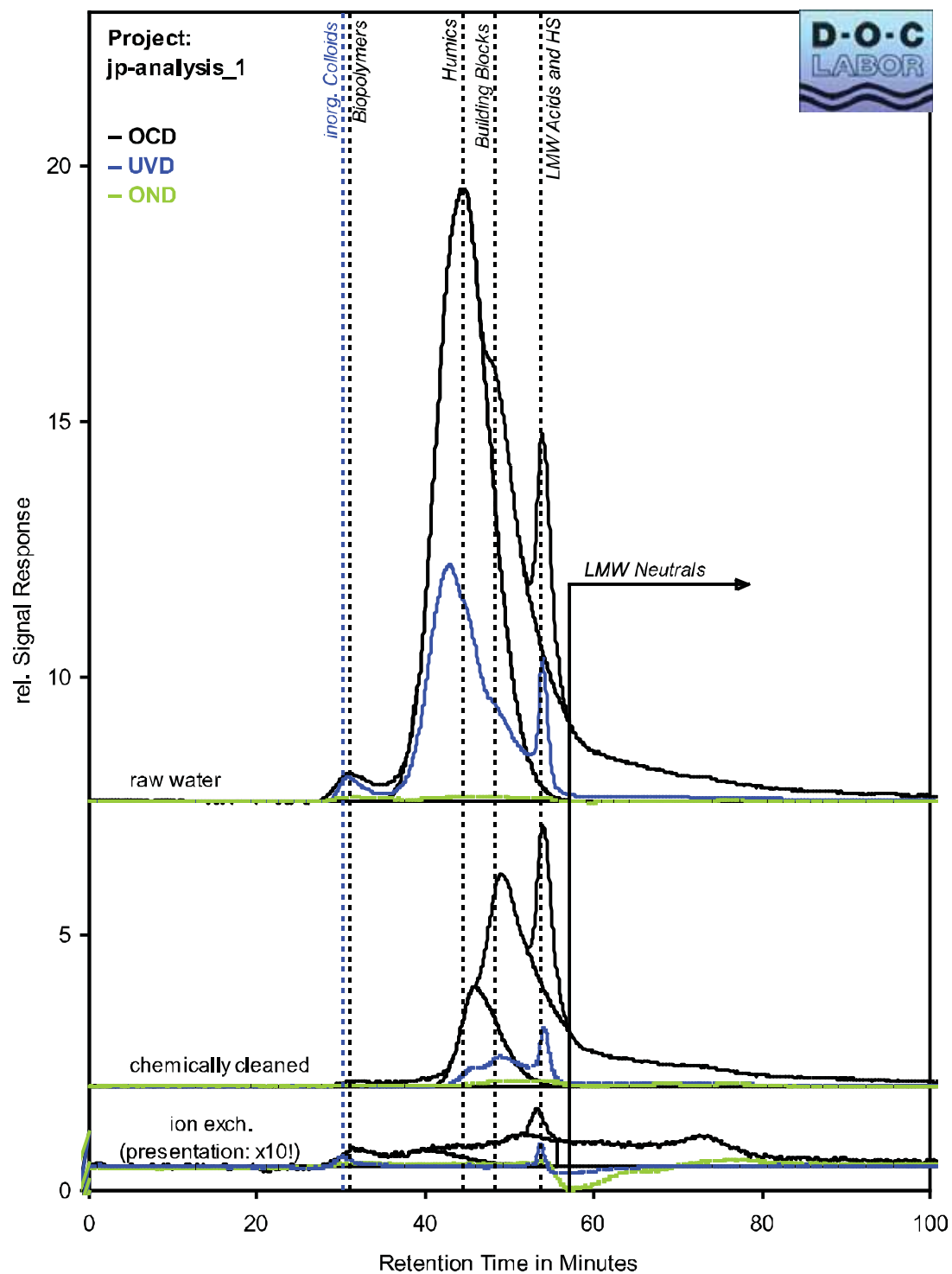


Fig. 1a: LC-OCD chromatograms

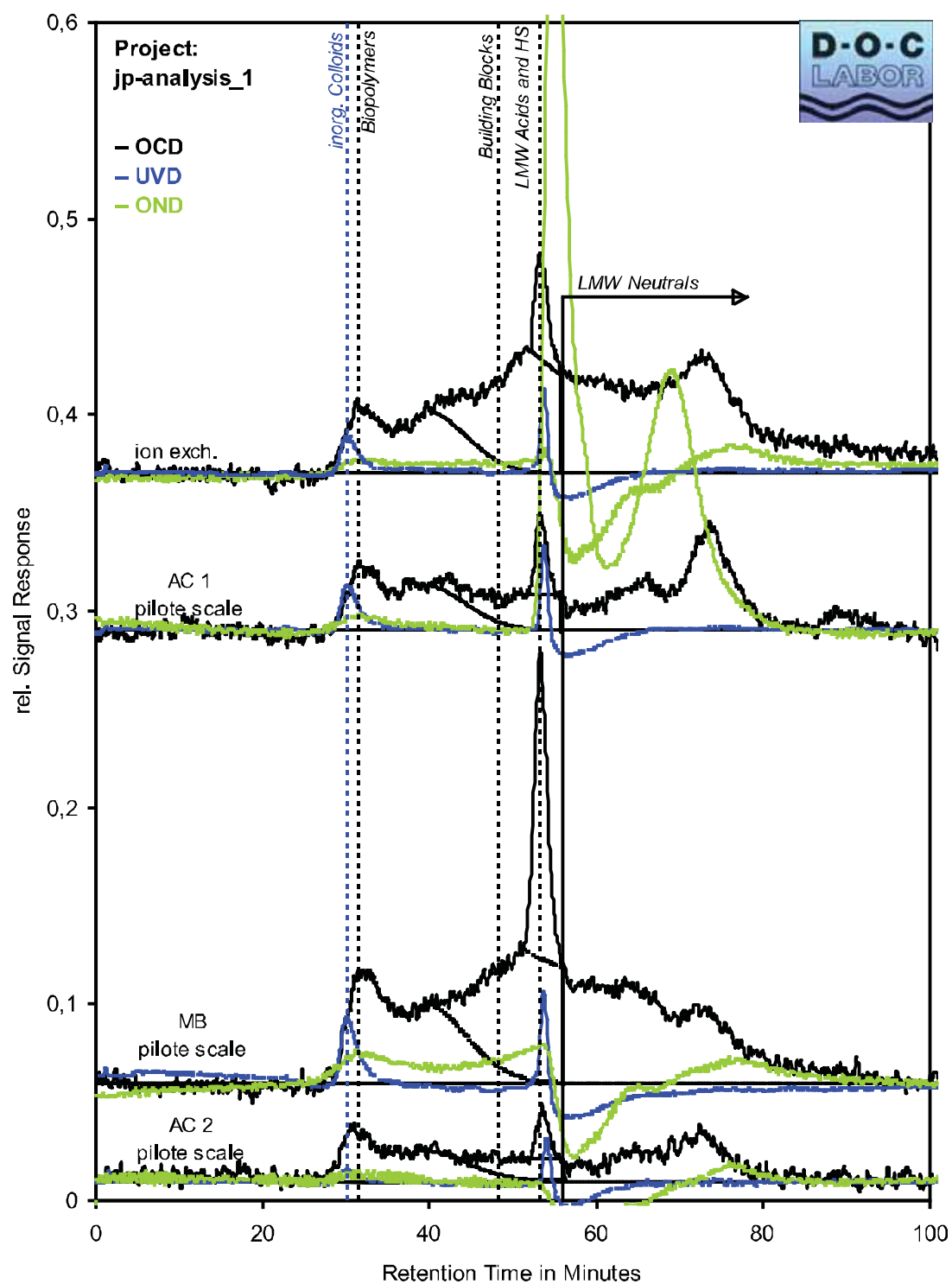


Fig. 1b: LC-OCD chromatograms

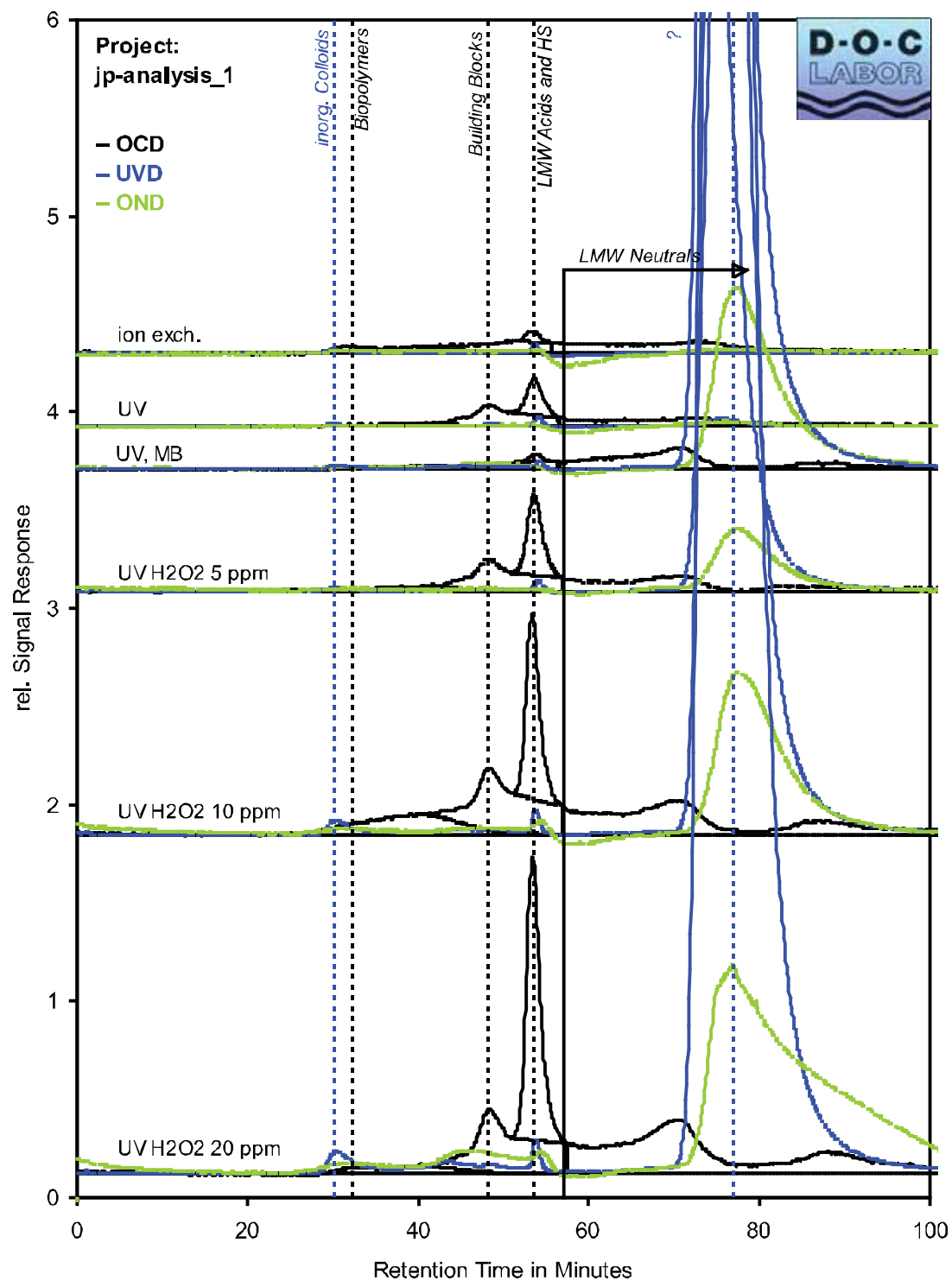


Fig. 1c: LC-OCD chromatograms

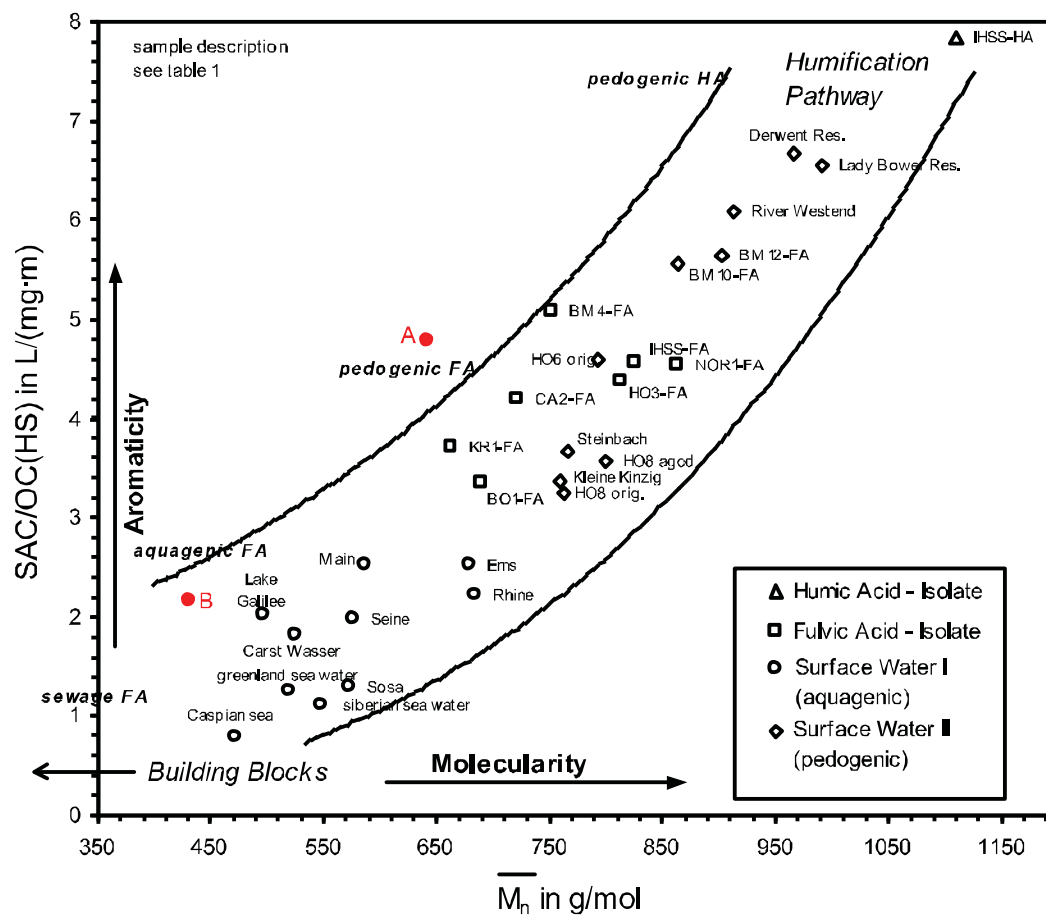


Fig. 2: Humic substances diagram

Liite 7

Oulun Yliopisto
Aktiivihiihlaatuksen vertailu ja aktiivihiihden toimintamekanismin
selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä
tarjous 31.1.2012

Tutkimussuunnitelma: aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilayhdistyksen SKYREC-projektissa on tutkittu aktiivihiihen käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen poistossa vuosina 2009 – 2011. Aiheesta on valmistunut pro gradu –työ, raportti jatkotutkimushankkeen tuloksista ja tieteellinen julkaisu (käsikirjoitusvaiheessa). Tutkimuksissa on osoitettu, että aktiivihiihisuodatus alentaa noin 40 – 50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Kokeita tehtiin pilot- ja tehdasmittakaavassa. Aktiivihiihen käyttöjakso on yli 11 kuukautta. Aktiivihiihi vapauttaa veteen silikaattia ja nostaa veden johtokykyä. Näistä syistä aktiivihiihisuodattimen jälkeen tarvitaan MB-vaihdin.

Aiemmissa tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä ovat aktiivihiihen tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiihilaatujen väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiihisuodatusprosessin toiminnan seurannassa. Aktiivihiihen toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Aktiivihiihen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisääaineistuksella eli impregnoinnilla. Aktiivihiiheen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiilen massaansa nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suoloja.

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

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Aktiivihiiilaatujen välinen vertailu toteutetaan olemassa olevilla pilot-laitteilla Stora Enson Oulun tehtaalla. Vertailukokeessa eri aktiivihiiilaaduilla täytettyihin pilot-suodattimiin johdetaan TSP-vettä vakioituissa olosuhteissa (mm. virtaama ja veden laatu). Pilotointi toteutetaan viidellä eri hiiilaadulla. Hiilikokeet toteutetaan rinnakkain.

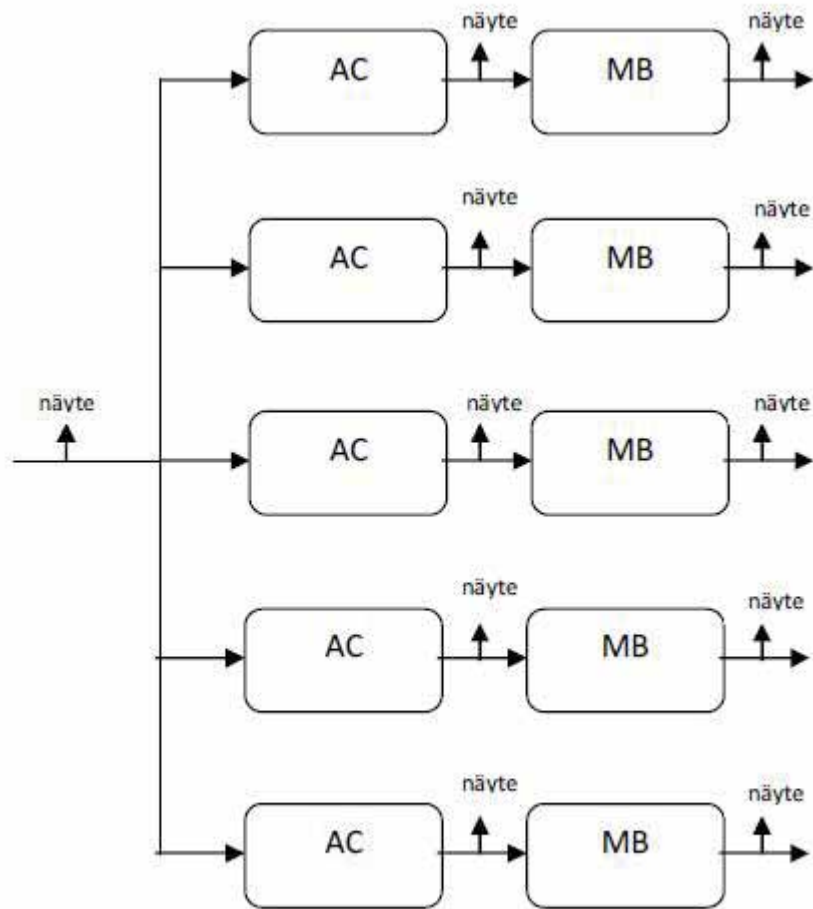
Pilot-laitteistoilla testataan myös hapettimen syötön vaikutus puhdistustulokseen. Hapettimina käytetään vetyperoksidia ja otsonia. Vetyperoksidin annostelu toteutetaan hydrostaattisen paineen avulla sijoittamalla vetyperoksidiastia korkeammalle kuin suodattimet. Otsonointikokeessa käytetään pilot-kokoista otsonaattoria. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdetaan aktiivihiiisuodatuksen ja sekavaihtimeen. Tarvittaessa testataan vetyperoksidin ja otsonin yhteisvaikutusta humuksen pilkkoutumiseen.

Aktiivihiielten toimintamekanismien selvittämiseksi tehdään tarvittava kirjallisuuskatsaus. Samalla etsitään tietoa myös aktiivihiielen katalysoinnista laboratorio- ja pilot-kokeita varten. Aktiivihiielen katalyyttistä käyttöä tutkitaan ensin laboratoriokokein ja sen jälkeen pilot-laitteistolla. Katalysoitujen aktiivihiielen erotuskykyä testataan yhdessä sekavaihtimen kanssa.

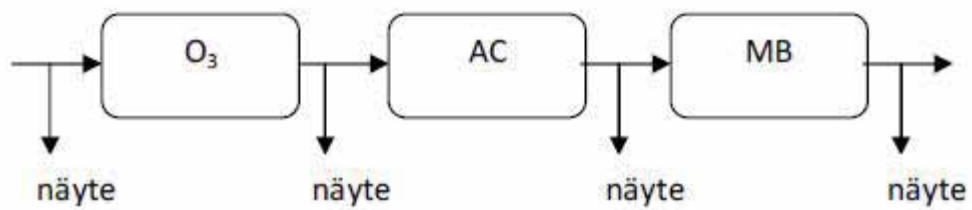
Kaikkien pilot-kokeiden aikana otetaan näytteitä hiilen huokoskoko-, pinta-ala- ja varaustilamittauksiin. Lisäksi vedestä analysoidaan metallipitoisuudet kokeiden aikana. Kokeiden lopuksi otetaan vesinäytteet ennen ja jälkeen aktiivihiiisuodattimien sekä aktiivihiiisuodattimen jälkeen sijaitsevan sekavaihtimen jälkeen LC-OCD-määrittämiä varten. Online-mittauksia tehdään johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden osalta.

Aktiivihiiisuodattimen jälkeen sijaitsevasta sekavaihtimesta uutetaan sopivilla kemikaaleilla irti siihen sitoutuneita epäpuhtauksia, fraktioidaan yhdisteet erilleen ja analysoidaan. Tämä tutkimusvaihe auttaa ymmärtämään johtokyvyn nousun taustaa.

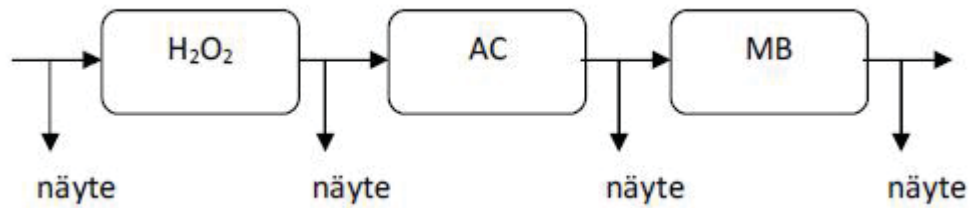
2.2 Koeajot



LC-OCD -näytteiden ottopisteet aktiivihiilien vertailukokeessa.



LC-OCD -näytteiden ottopisteet otsonointikokeessa.



LC-OCD -näytteiden ottopisteet vetyperoksidikokeessa.

2.3 Aikataulu

Tammikuu	Helmikuu	Maaliskuu
- Eri aktiivihiili-laatuojen hankinta - Aktiivihiilien vertailukoeajojen aloitus - Näytteenotot huokoskoko, pinta-ala ja varaustilamittauksiin - Kirjallisuus-selvityksen aloitus	- Katalysoinnin laboratorio-kokeiden aloitus - Koeajot aktiivihiilillä (otsonoinnin kanssa) - Näytteenotot, huokoskoko, pinta-ala ja varaustilamittauksiin - Väli raportointi	- Laboratorio-kokeiden loppuunvienti - Koeajot aktiivihiilillä (vetyperoksidin kanssa) - Koeajot katalysoidulla aktiivihiilellä - Näytteenotot, huokoskoko, pinta-ala ja varaustilamittauksiin - LC-OCD-analyysit - Kirjallisuus-selvitys valmis - Raportointi

Tutkimus aloitetaan tammikuussa. Koeajot eri aktiivihiihillä aloitetaan projektin alussa, tammikuun aikana ja jatketaan maaliskuun loppuun. Kirjallisuusselvityksen teko aktiivihiihen reaktiomekanismista aloitetaan tammikuussa. Samalla etsitään kirjallisuudesta tietoa katalyyttien käyttöön ja valmistellaan laboratoriokokeiden aloitus. Laboratoriokokeet aloitetaan helmikuussa. Alustavat tulokset raportoidaan helmikuussa Soodakattilayhdistykselle. Helmikuussa tehdään koeajoja eri aktiivihiihillä otsonoinnin kanssa. Maaliskuussa viedään loppuun laboratoriokokeet sekä tehdään koeajoja eri aktiivihiihillä vetyperoksidin kanssa ja katalysoiduilla aktiivihiihillä. Tutkimusta jatketaan maaliskuun loppuun.

2.5 Budjetti ja rahoitus

Projektin rahoitus.

Soodakattilayhdistys	23 400 e
Yhteensä: 23 400 e	

Budjetti kuukausittain.

	Tammikuu	Helmikuu	Maaliskuu
Palkat	3200	3200	3200
Henkilösivukulut	1900	1900	1900
Muut kulut	1000	1000	1000
Analyysit	500	500	4100
	6600	6600	10200
Yhteensä: 23 400 e			

2.4 Organisointi

Tutkijoina projektissa toimivat FM Emma Tolonen ja FM Hanna Runtti. Projektissa ohjaajina toimivat FM Tero Luukkonen, professori Ulla Lassi ja TkT Jaakko Rämö. Projektin johdosta vastaa FM Jaakko Pellinen.

Projekti toteutetaan JP-Analysiksen kautta tehtävänä tutkimuksena.

Liite 8

**Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta
projektiehdotus**

1 Tausta ja tavoite

Soodakattilan TLJ-järjestelmiä rakennettaessa on tullut yhä yleisemmäksi tehdä lukitukset happipitoisuuden alarajasta. Lukitusten tarkoituksena on estää vajaasta ilmamäärästä aiheutuva savukaasuräjähdyks palamattomien (vety ja hiilimonoksidi) savukaasukomponenttien seurauksena Lukituksista on aiheutunut kattilan käytettävyyden laskua ja lukituksia on jouduttu muuttamaan suunnittelemattomasti.

On tunnettua ettei savukaasuräjähdyksistä voi tapahtua olemattomassa tai hyvin matalassa happipitoisuudessa. Esimerkkinä raakaöljyä kuljettavissa tankkilaivoissa turvallisen happipitoisuuden raja-arvona pidetään 8 % happipitoisuutta säiliöiden kaasutilassa.

Työn yhteydessä selvitetään turvallisen savukaasukoostumuksen raja-arvoja ja niiden riippuvuus muista prosessiarvoista kuten lämpötilasta, vesihöyry ja hiilidioksidipitoisuudesta savukaasussa. Rajojen valvonta, mahdollinen laskenta prosessiarvoista ja tehdään ehdotukset TLJ järjestelmien rakentamisen ohjeistuksesta. Ohjeistuksessa huomioidaan myös pikapysäytys ja pikatyhjennys jälkilähteen hoito.

2 Toteutus

Työ suoritetaan tehtävään valitun tutkijan toimesta. Soodakattilayhdistys antaa tutkijan käyttöön nykyiset TLJ ohjeistukset.

3 Organisointi

Työ suoritetaan kestoisuustyöryhmän alaisuudessa. Selvittävänä on saada tutkija palkattua Oulun yliopistosta.

4 Kustannukset ja rahoitus

Työn arvioitu kustannukset ovat 15 000€. Rahoitus kokonaisuudessaan Soodakattilayhdistys.

5 Aikataulu

Työ suoritetaan kokonaisuudessaan vuoden 2011 aikana.