

Liite 2

Cewic

**Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water
with Acti-vated Carbon Filtration – artikkeli PPChem 2/2012**

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

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

ABSTRACT

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

INTRODUCTION

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

Organic compounds in the make-up water originate from raw water (mainly natural organic matter, NOM), organic internal water treatment chemicals and impurities (lubricants, oils, degraded ion exchange resins etc.) [3–5]. Organic compounds decompose at high temperatures and pressures of the water-steam cycle. End products are low molecular weight organic acids (mainly formic and acetic acid), ammonia and carbon dioxide [4]. Organic acids and carbon dioxide are related to corrosion in a water-steam cycle although there is some controversy on their relevance [6,7]. One of the reasons for the aggressive corrosive nature of the decomposition products is the absence of a balancing counter cation for formed anions

(e.g. formiate and acetate). Anionic decomposition products also mask cation conductivity measurements, preventing the detection of the potentially more corrosive chloride and sulphate [3,4]. Organic compounds can also contain harmful contaminants such as chloride and release them in decomposition processes [8].

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

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

UV radiation [11–13]. However, the production of high volumes of demineralized water can be expensive with these techniques.

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

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

EXPERIMENTAL

Experimental Setup

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

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

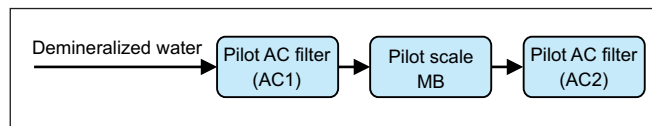


Figure 1:

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

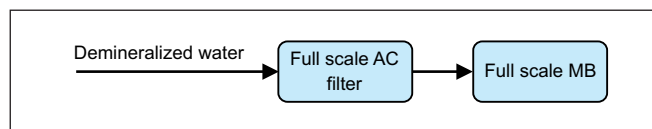


Figure 2:

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

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

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

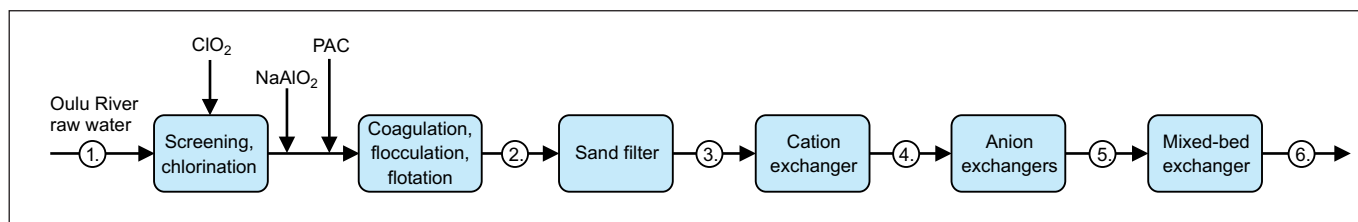


Figure 3:

Plant A water treatment process.

PAC polyaluminium chloride

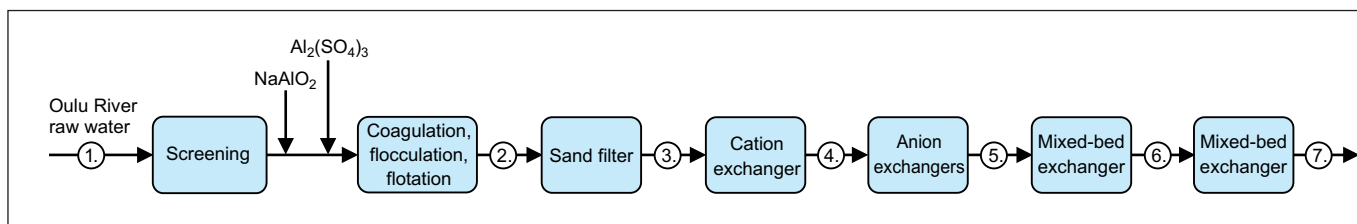


Figure 4:
Plant B water treatment process.

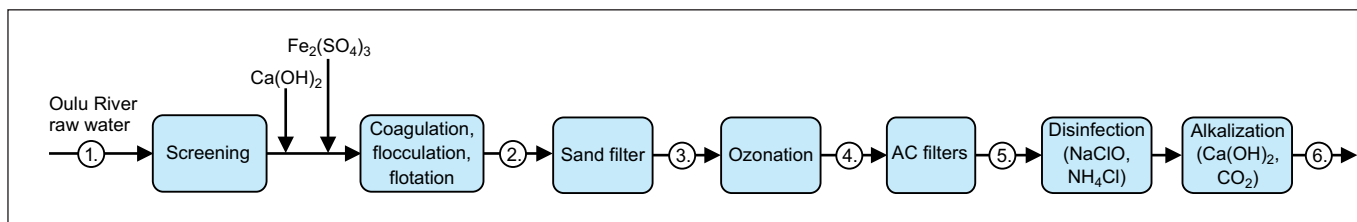


Figure 5:
Plant C water treatment process.

Chemical Analysis

The total organic carbon (TOC, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) of the water samples was measured with a Sievers 900 Portable TOC analyser according to the manufacturer specifications. TOC samples were collected in acid washed (1 h soaking in 10 % HNO_3 and rinsed with ultrapure water) vials and preserved at 4 °C before being measured. Control solutions with known TOC concentrations were prepared from glucose and measured occasionally to control the proper operation of the analyser. The analyser was also flushed carefully with ultrapure water before measurements to avoid contamination from the instrument itself.

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

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

RESULTS AND DISCUSSION

Comparison of Water Treatment Processes Using the Same Raw Water Source

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

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

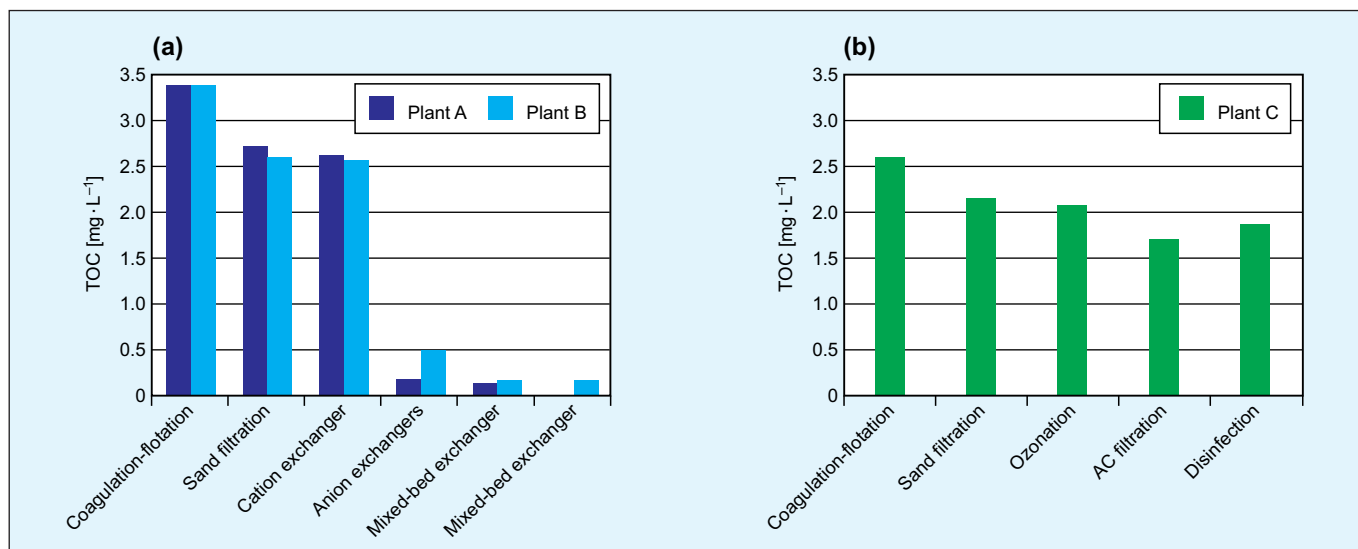


Figure 6:

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

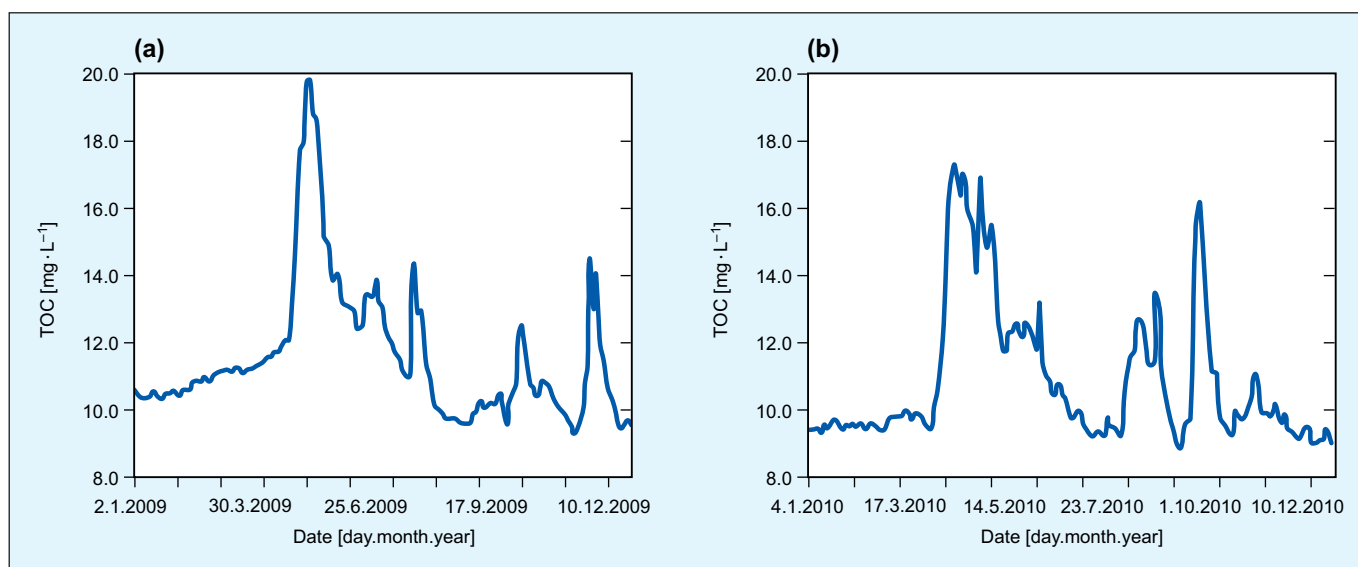


Figure 7:

Oulu River TOC levels in 2009 (a) and 2010 (b).

Data was provided by Oulu Waterworks.

Activated Carbon Filtration

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

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

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

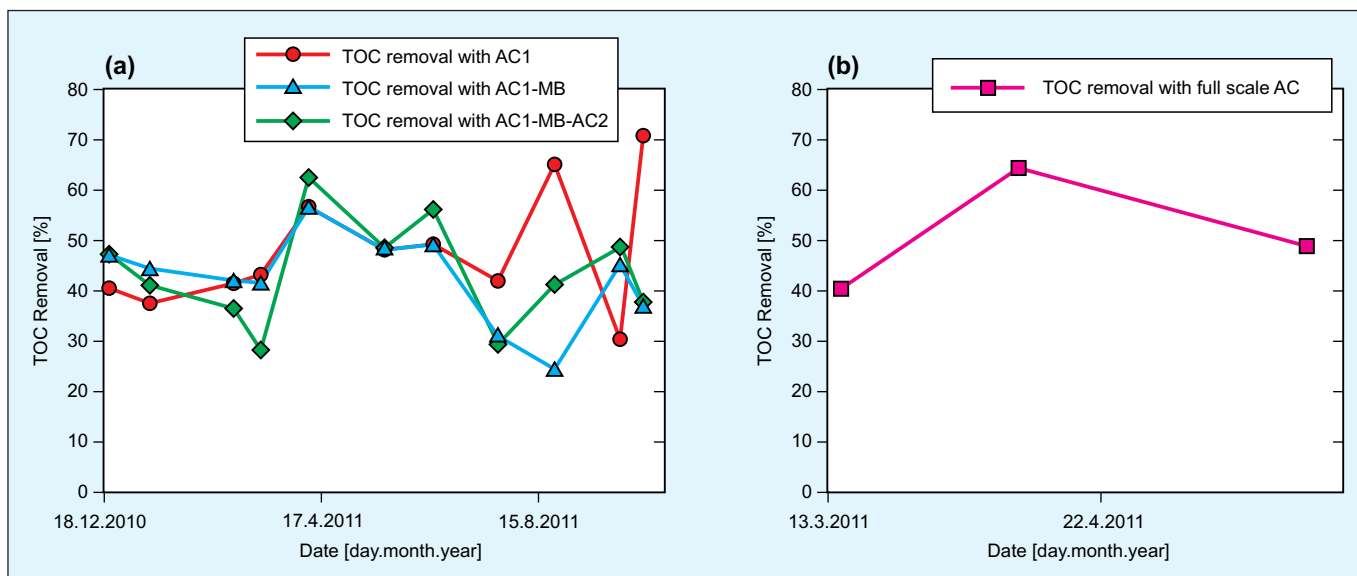


Figure 8:
TOC measurement results of pilot (a) and full scale AC filter tests (b).

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

Table 1:
Composition of organic compounds in different parts of the plant A water treatment process. Samples were collected on 22.9.2011. All concentrations are stated in $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
n.d. = not detectable ($< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); LMW = low molecular weight

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

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

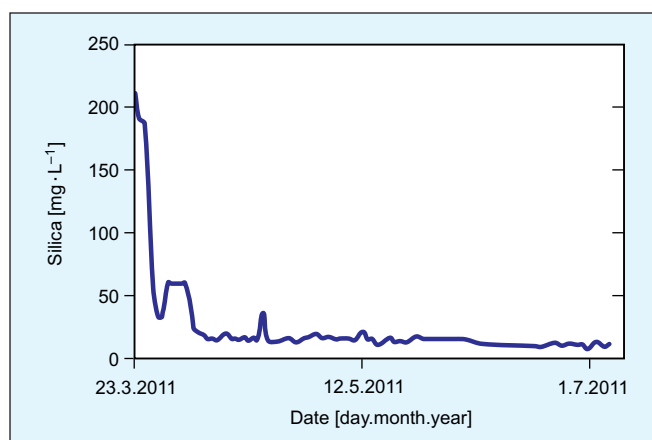


Figure 10:
Online silica measurement results of water after full scale activated carbon filter.

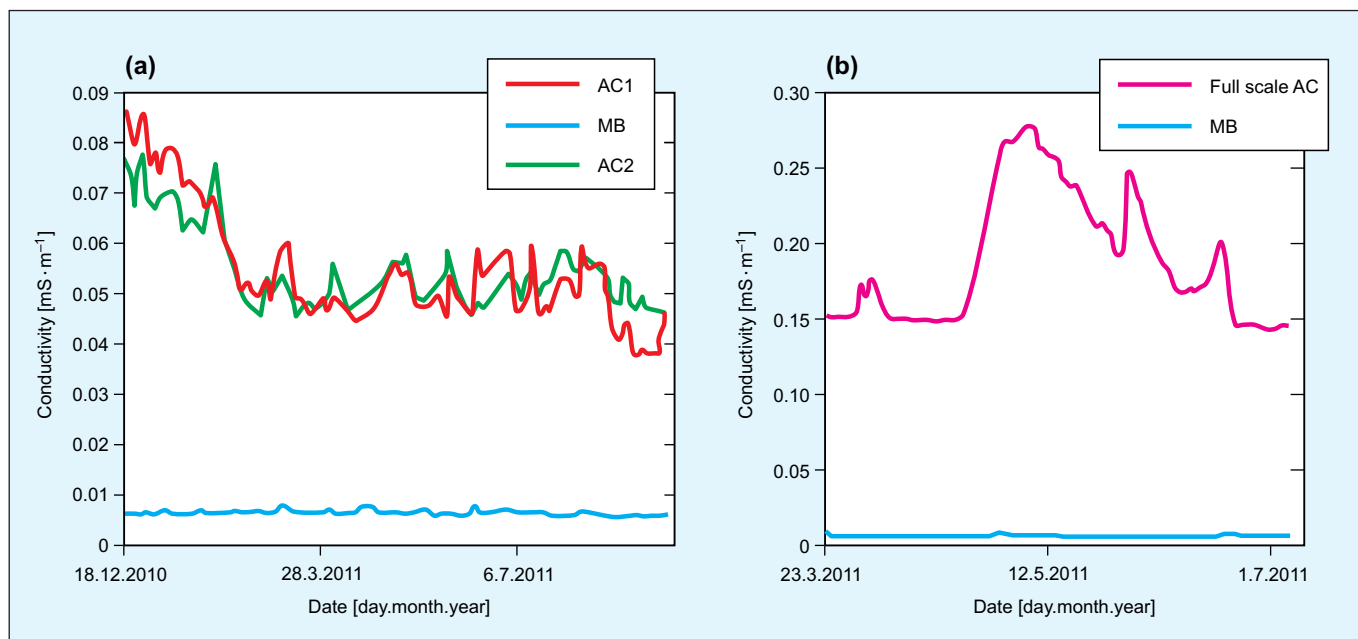


Figure 9:

Conductivity of water:

- a) after pilot scale activated carbon filters (AC1 and AC2) and mixed-bed ion exchanger (MB), and
 b) after full scale activated carbon filter (AC) and mixed-bed ion exchanger (MB).

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

Table 2:

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

n.d. = not detectable ($< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); LMW = low molecular weight

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

Composition of Organic Compounds

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

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

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

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

CONCLUSIONS

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

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

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

THE AUTHORS

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

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

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

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

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

CONTACT

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

E-mail: tero.luukkonen@pacs.fi

Liite 3

VTT

Field tests of furnace materials - Results from probe test No. 5

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

SKYREC JR 12.04.2012

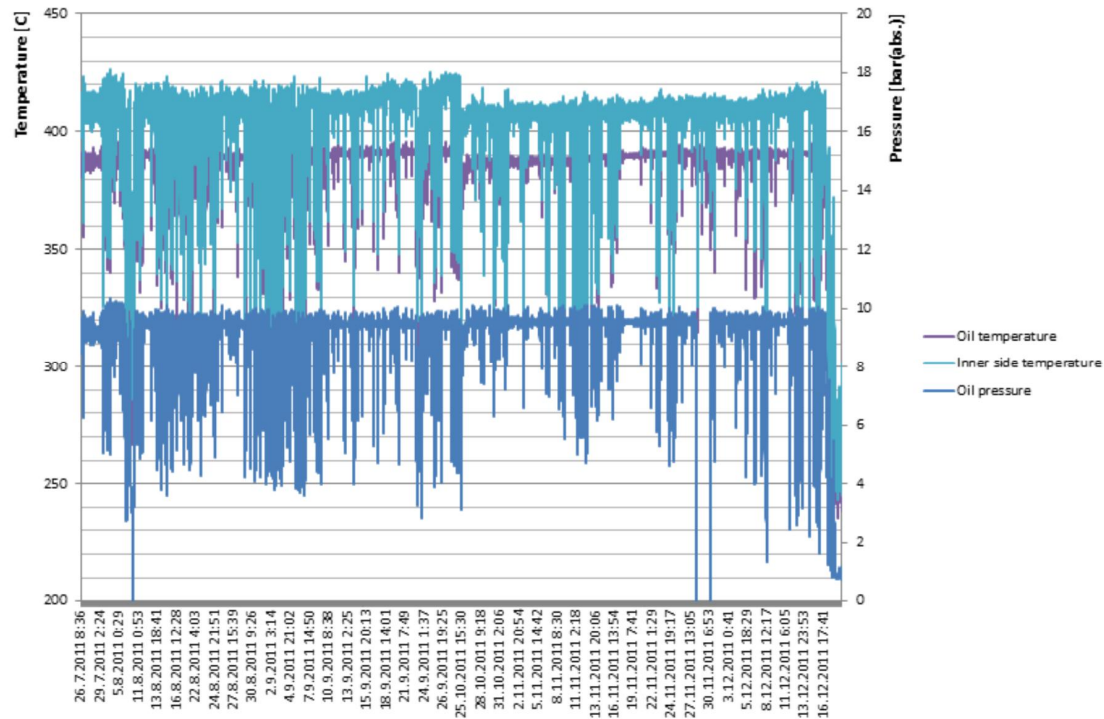
Pekka Pohjanne, VTT

TEST MATRIX

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

^{A)}Used in corrosion rate calculations

Temperature and circuit pressure in the test No. 5



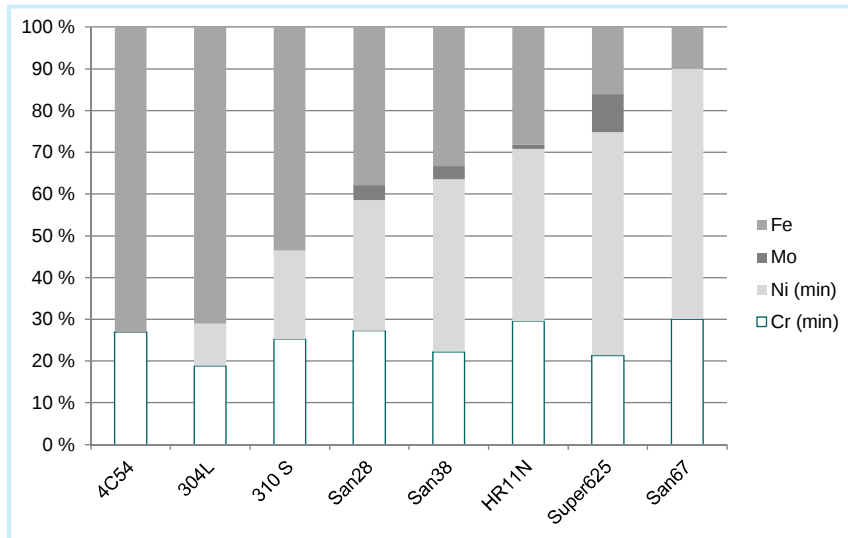
Chemical compositions of the 3RE28 and 3XRE28

[illegible]

TEST MATERIALS

Selected by SKYREC Steering committee

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



Results – Corrosion rates

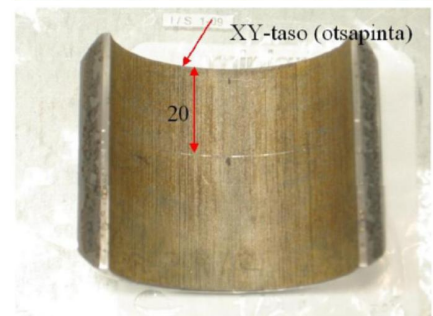
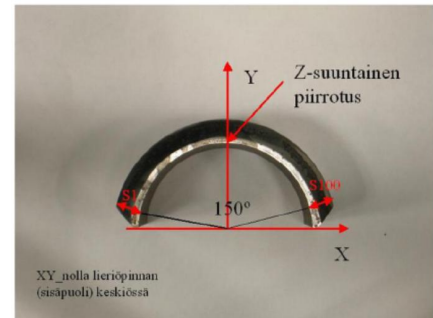
Corrosion resistance evaluation – Procedures

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

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

B. Characterisation and corrosion mechanism

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



Measurements with coordinate measurement machine

Probe No.5 after the test

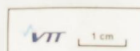


HR11N

Sanicro 38

Sanicro 28

3R12

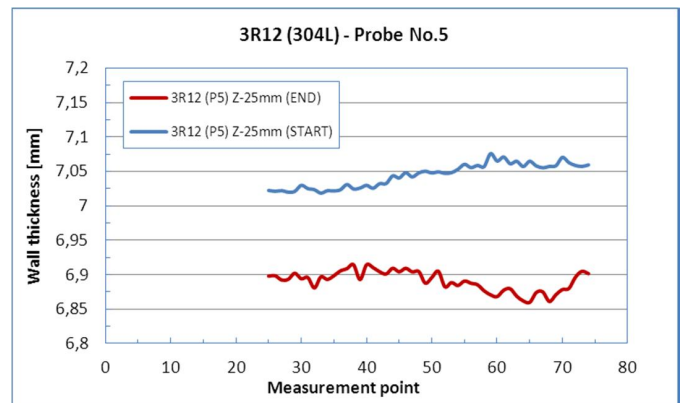
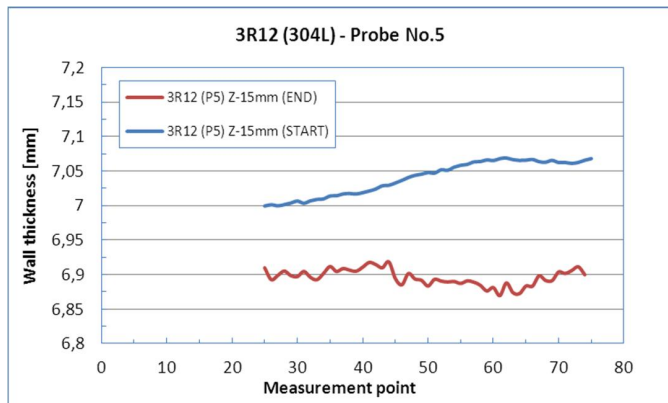


Probe No.5 after the test

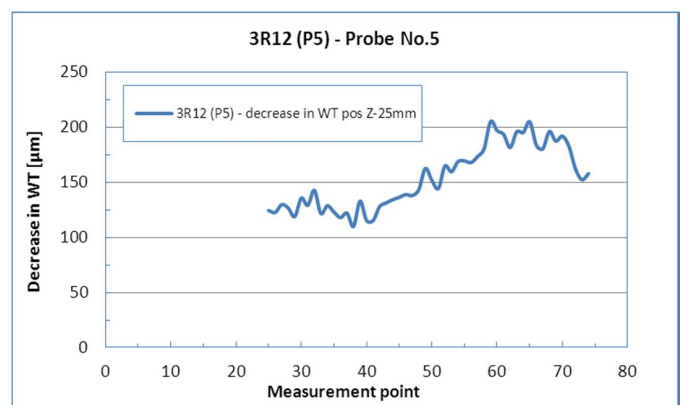
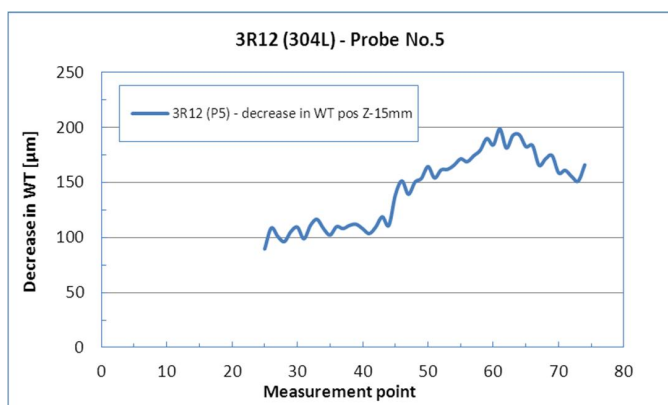


Results – 3R12 (304L)

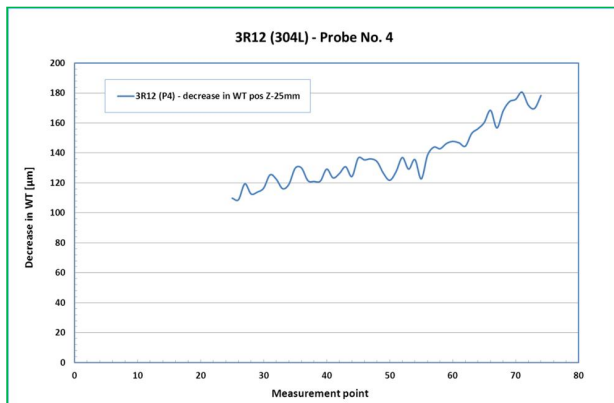
3R12 (AISI 304L) – Examples of WT profiles



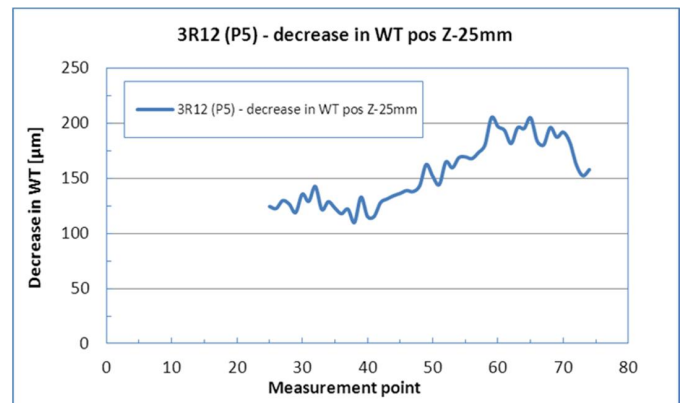
3R12 (AISI 304L) - Examples of WT thinning



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

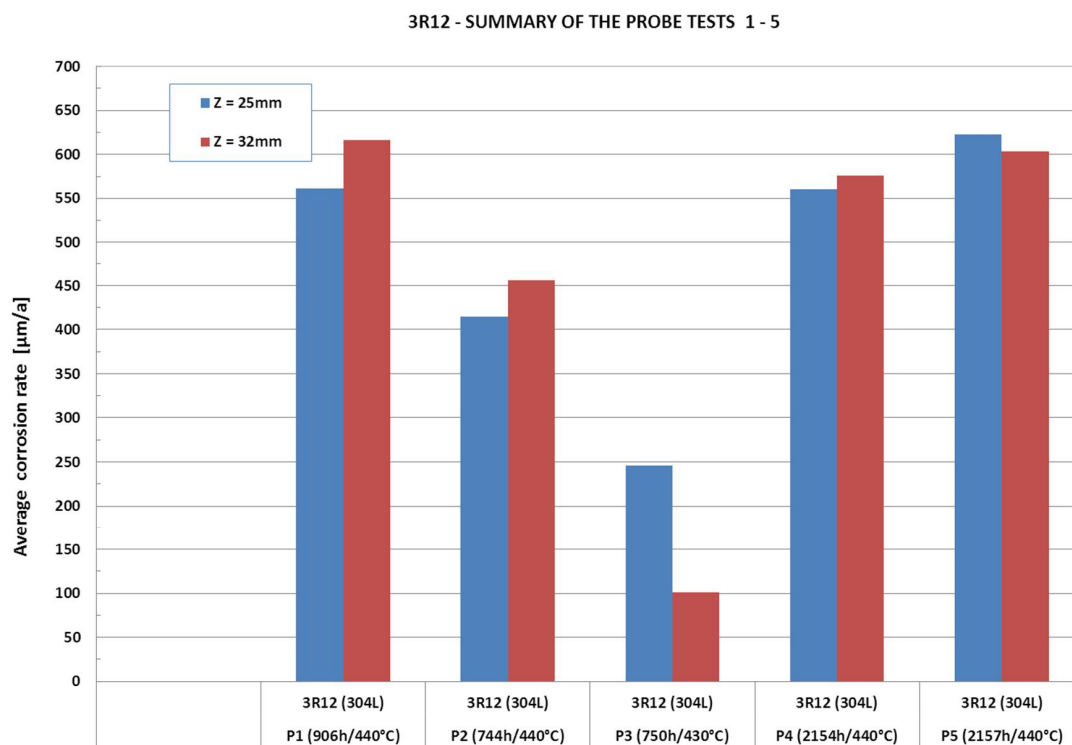


- Probe No.4 – Effective test duration 2154 h & temperature 440°C

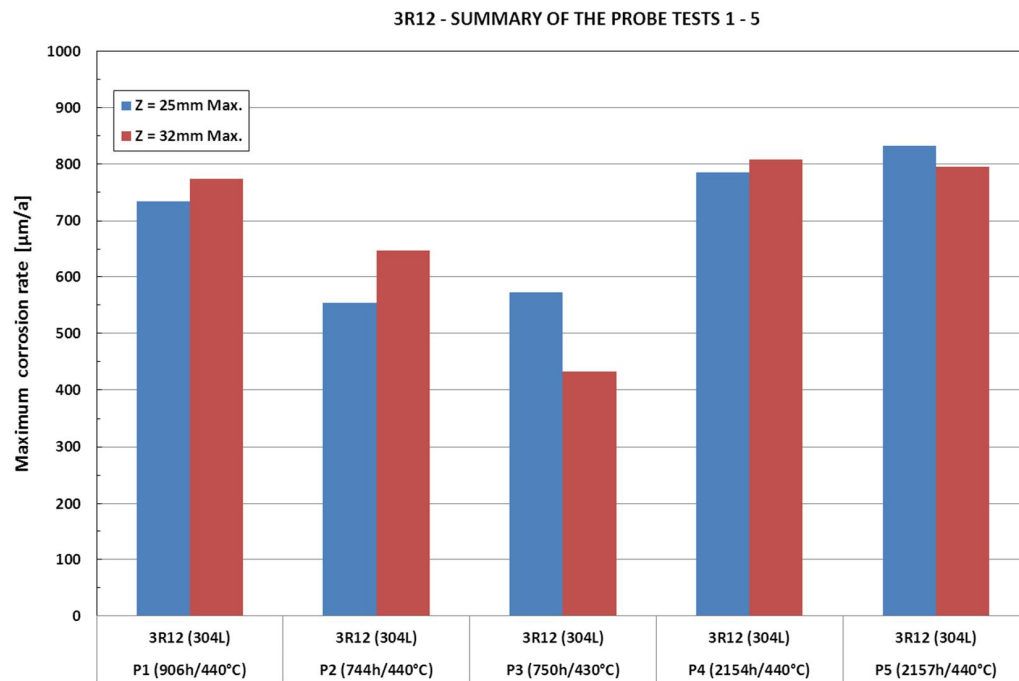


- Probe No.5 – Effective test duration 2157 h & temperature 440°C

3R12 (AISI 304L) – Average corrosion rates

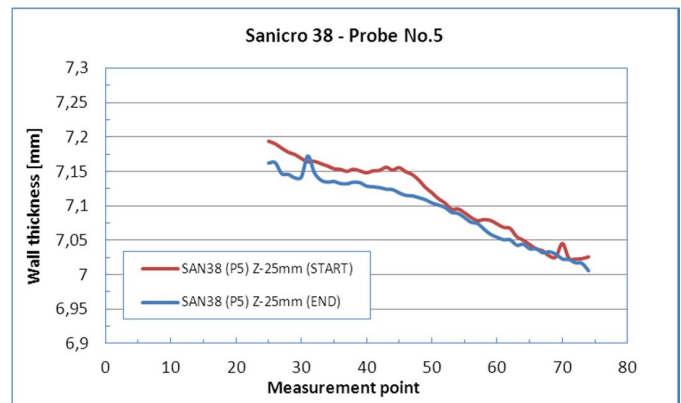
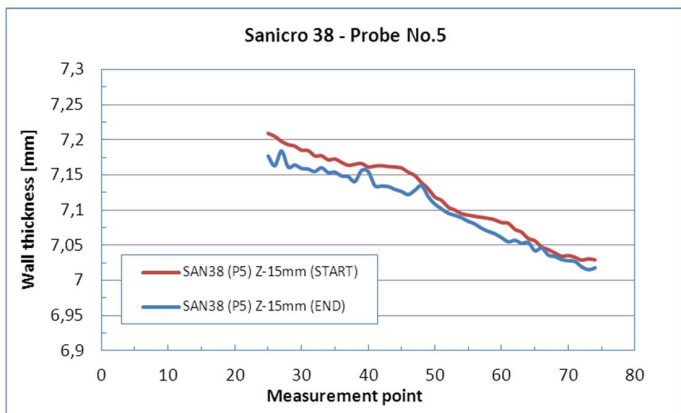


3R12 (AISI 304L) – Maximum corrosion rates

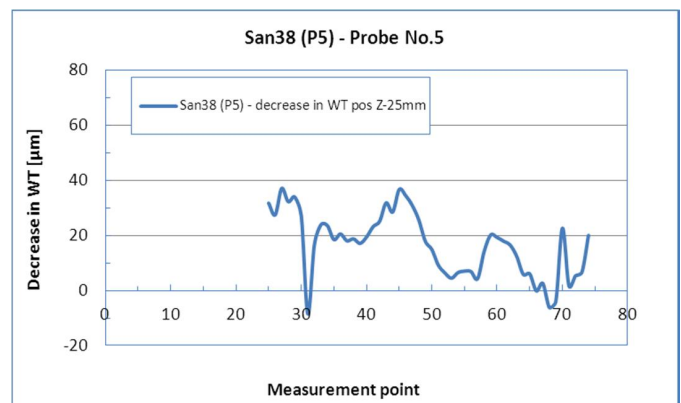
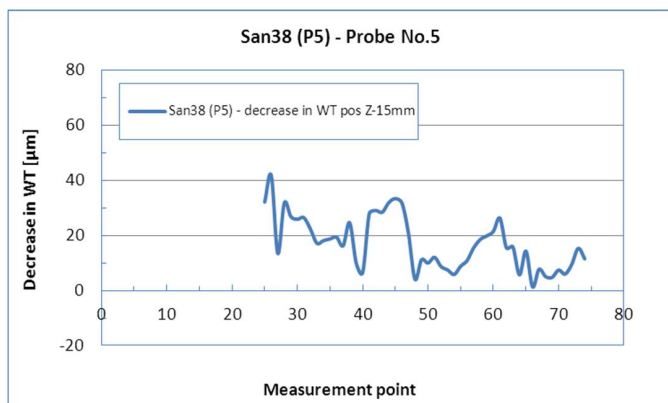


Results – Sanicro 38

Sanicro 38 – Examples of WT profiles

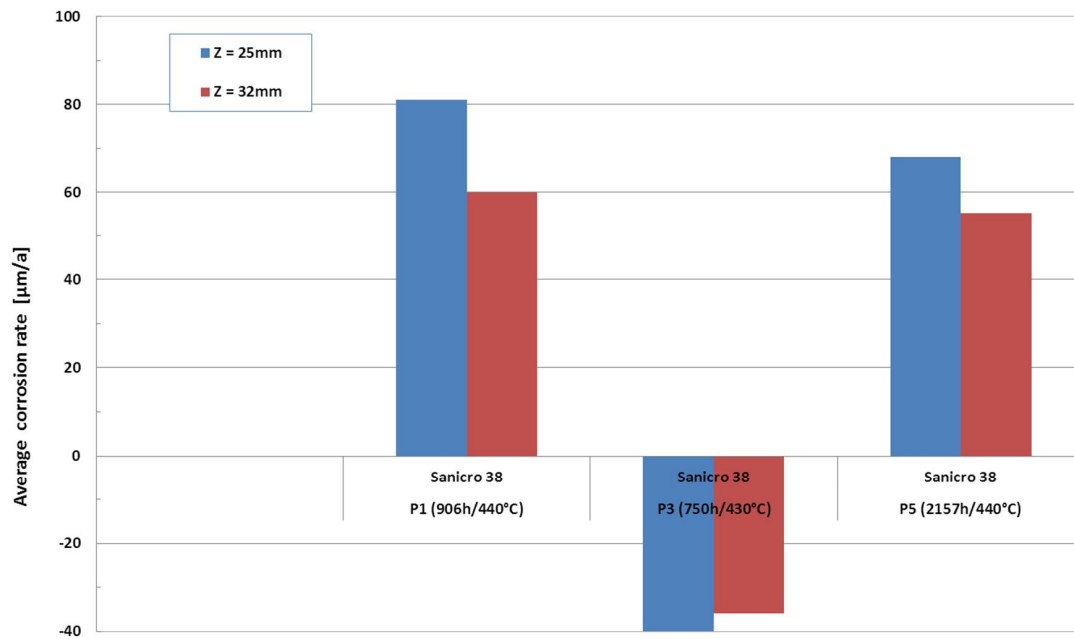


Sanicro 38 - Examples of WT thinning



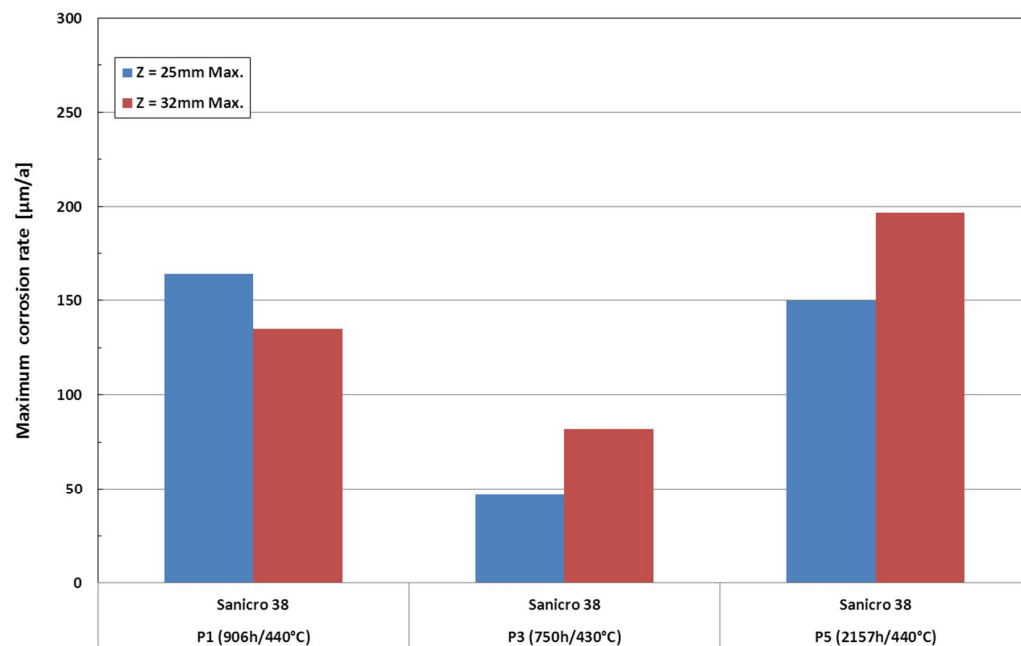
Sanicro 38 – Average corrosion rates

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



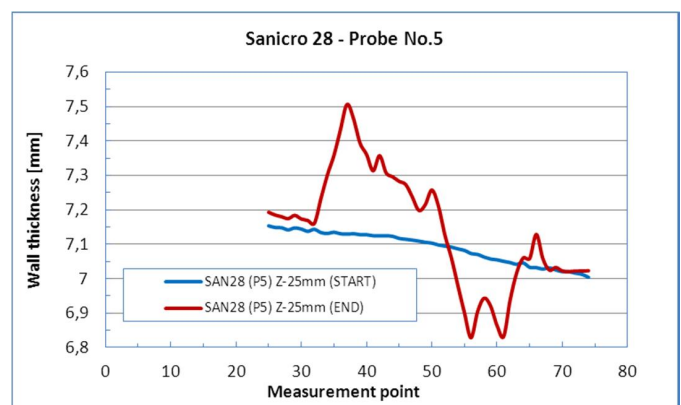
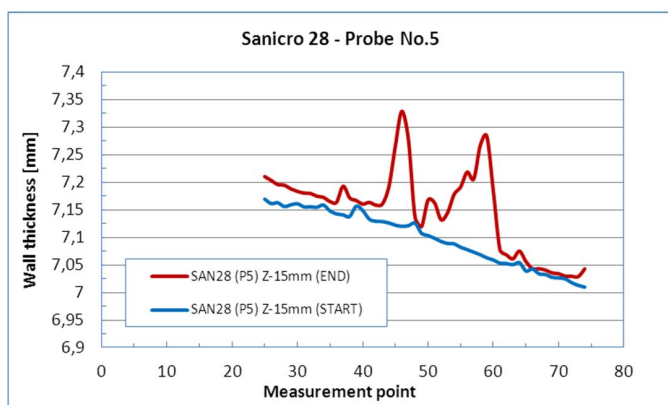
Sanicro 38 – Maximum corrosion rates

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

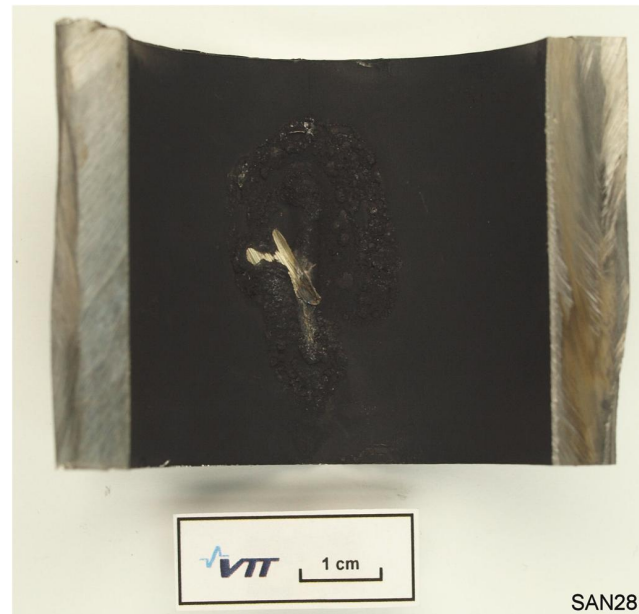


Results – Sanicro 28

Sanicro 28 – Examples of WT profiles

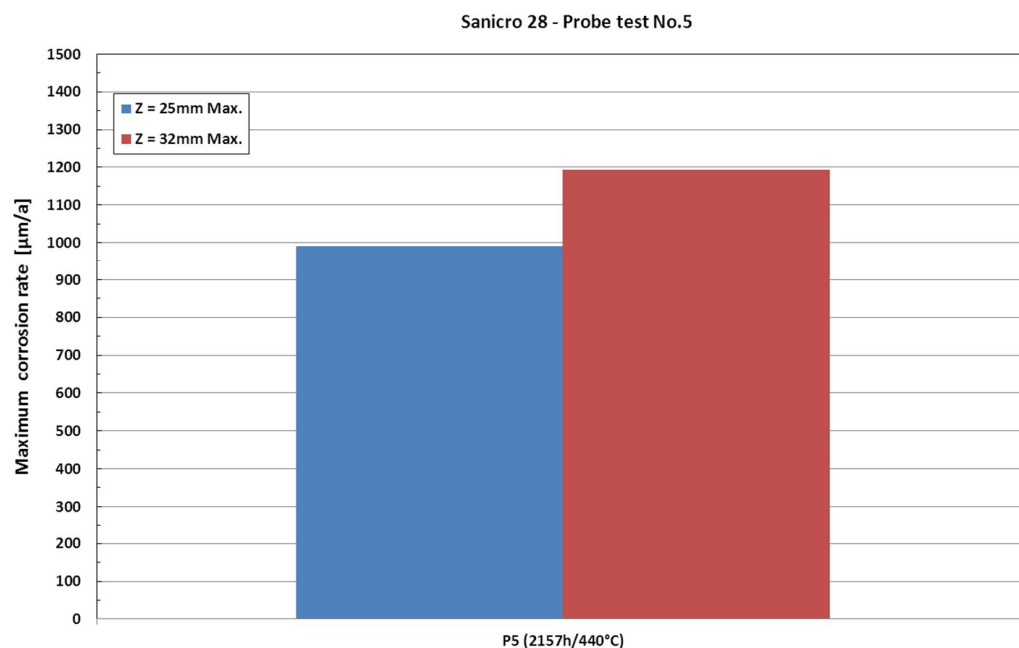


Results – Sanicro 28 after the test No.5



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

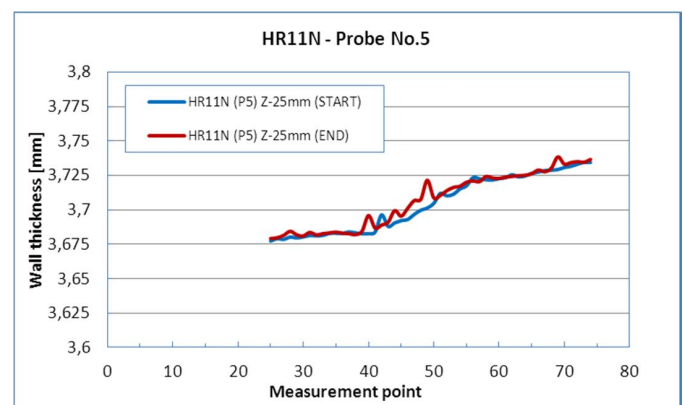
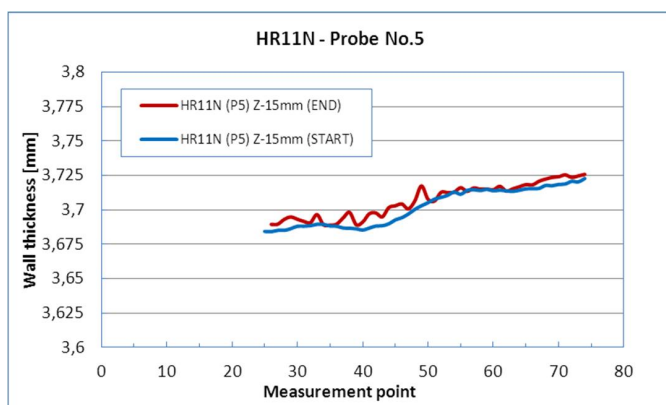
Sanicro 28 – Maximum corrosion rates



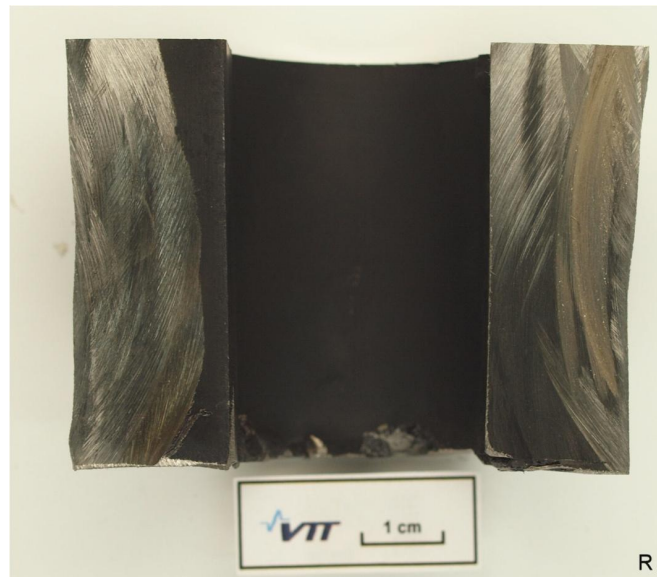
- Needs to be cleaned and measured again

Results – HR11N

HR11N – Examples of WT profiles



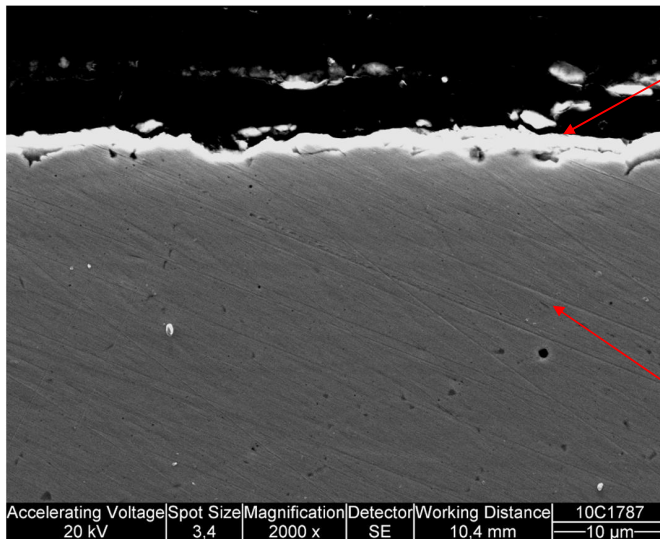
Results – HR11N after the test No.5



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

Results – Characterisation

First results/observations from last year Dec. 2010



Thin white outer layer

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

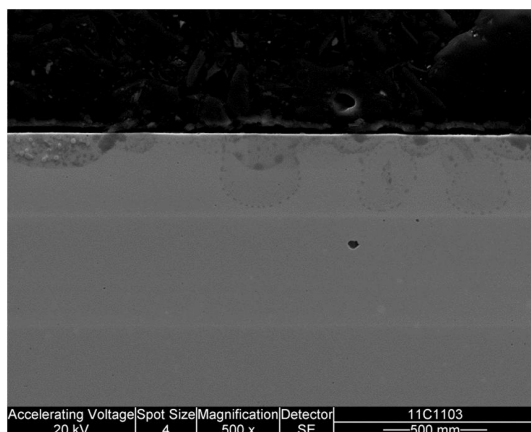
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.15	+/- 0.03
Si	0.43	+/- 0.03
Ti	0.21	+/- 0.03
Cr	30.66	+/- 0.14
Mn	0.20	+/- 0.09
Fe	10.42	+/- 0.19
Ni	57.93	+/- 0.41
Total	100.00	

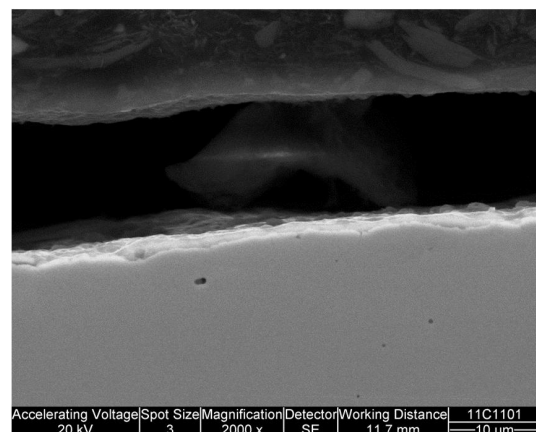
What happens?

- White outer layer – Low Fe, Ni

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



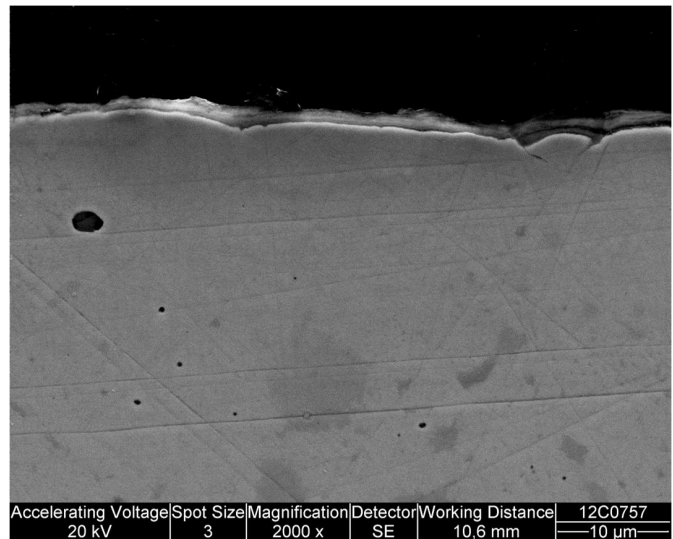
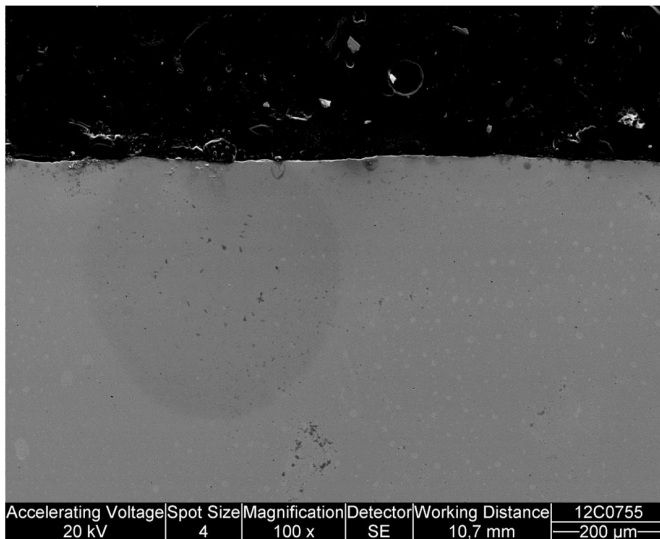
Unexposed reference



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

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

3R12 - Probe No. 5



Conclusions

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



**VTT creates business from
technology**

Liite 4

VTT

Corrosion 2013 seminar - abstract 14.6.2012

In-situ Corrosion Tests of Compound Tube Materials in Recovery Boiler Lower Furnace Conditions

Pekka Pohjanne
VTT Technical Research Centre of Finland
Materials for Power Engineering
FI-02150 Espoo, Finland

Timo Karjunen
Varo Teollisuuspalvelut Oy
Hannunkuja 1 A
FI-01400 Vantaa, Finland

ABSTRACT

Current trend to increase electricity generation of recovery boilers possess new demands for the tube materials, when the material temperatures are increased due to higher steam values. Operational experiences from current boilers have shown that the AISI 304 L compound tubes suffer from accelerated corrosion in furnace wall, when the material temperatures are increased from normal values due to the internal surfaces scales. This indicates that the AISI 304L might be unsuitable cladding material for the future high pressure boilers.

The aim of this study was to evaluate different potential cladding materials for compound tubes in actual recovery boiler lower furnace conditions for which a probe system was developed. The test materials were carbon steel; austenitic stainless steels AISI 304L and AISI 310; high nickel alloys UNS N08028 and proprietary alloy HR11N and two nickel base alloys UNS N06690 and proprietary alloy Super 625. The test temperature was 440°C and test duration varied from 1000 to 2700 hours. The developed probe consisting of a natural circulation circuit, with steam generator where the test materials are placed, operated reliably in the extreme conditions existing in the recovery boiler lower furnace. The results indicate that materials with superior corrosion resistance to AISI 304L exist and hence corrosion in lower furnace can be managed by proper material selection. This discovery opens the door for advanced recovery boiler designs with improved energy efficiency.

Keywords: Carbon steel, austenitic stainless steel, high nickel alloy, nickel base alloy, corrosion, recovery boiler, lower furnace

Liite 5

**Savukaasuräjähdyks soodakattilassa
– alustava raportti 6.6.2012**

Savukaasuräjähdyks soodakattilassa

LUONNOS

Janne Pesonen

6.6.2012

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto.....	4
2. Yleistä kaasuräjähdyksistä.....	4
3. Teoriaa ja määritelmiä.....	5
3.1 Räjähdyks.....	5
3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus.....	5
3.3 Kaasuräjähdyks.....	6
3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus.....	6
3.5 Palonopeus.....	6
3.6 Deflagraatio.....	7
3.7 Detonaatio.....	7
3.8 Turbulenssi.....	6
3.9 Iskuaalto ja räjähdysaalto.....	8
3.10 Syttymisrajat ja räjähdysrajat.....	8
3.11 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila.....	9
3.12 Adiabaattinen liekin lämpötila.....	9
4. Kaasuräjähdykset.....	9
4.1 Räjähdyksen kaasupilven muodostuminen.....	9
4.2 Deflagraatio.....	10
4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko.....	11
4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus.....	11
4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet.....	12
4.3 Detonaatio.....	12
5. Soodakattilassa muodostuvat palavat kaasut.....	13
5.1 Palaminen soodakattilassa.....	13
5.2 Palamisreaktiot.....	15
5.3 Koksen palaminen soodakattilassa.....	16
5.4 Rikkivety.....	20
6. Vedyn ja hiilimonoksidin palaminen ja siihen vaikuttavat tekijät.....	25
6.1 Syttymisrajat.....	25
6.1.1 Yksittäiset kaasut.....	25
6.1.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	26

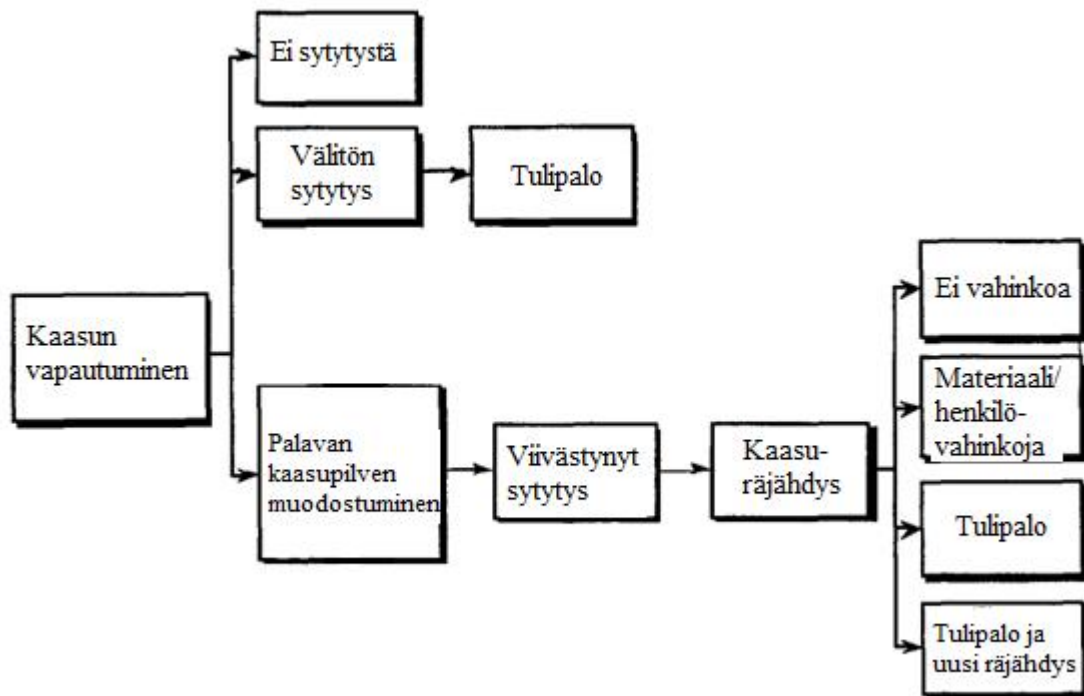
6.2 Happipitoisuus ja inertoivat kaasut.....	29
6.2.1 Yksittäiset kaasut.....	29
6.2.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	30
6.3 Vesihöyry.....	32
6.3.1 Yksittäiset kaasut.....	32
6.3.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	33
6.4 Lämpötila.....	34
6.4.1 Yksittäiset kaasut.....	34
6.4.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	36
6.5 Sytytin.....	38
6.6 Paine.....	39
7. <i>Pohdinta ja yhteenveto</i>	40
8. Viitteet.....	40

1. Johdanto

Luvut 2 - 4 on pääosin referoitu kirjasta *Gas Explosion Handbook*¹.

2. Yleistä kaasuräjähdyksistä

Kaasuräjähdyksessä kaasupilvi (polttoaine-ilma tai polttoaine-hapetin) palaa nopeasti, jolloin tapahtuu nopea paineen nousu. Kaasuräjähdyksessä voi tapahtua esimerkiksi prosessilaitteistossa, putkistossa, rakennuksessa tai ulkotiloissa.¹



Kuva 1. Tapahtumapuun palavan kaasun vapautuessa ympäristöön (kuvaa muokattu).¹

Kuvassa 1 on esitetty mahdolliset tapahtumavaihtoehdot palavan kaasun vapautuessa ympäristöön. Jos kaasun konsentraatio ei ole syttymisrajojen sisäpuolella tai sytytyslähde puuttuu, kaasupilvi laimenee ja hajoaa. Jos syttyminen tapahtuu välittömästi kaasun vapautuessa, kaasu palaa normaalisti. Jotta kaasuräjähdyks voisi tapahtua, täytyy sytytyksen tapahtua viiveellä, jolloin palava polttoaine-ilmeos pääsee syntymään ensin. Lievimässä tapauksessa kaasuräjähdyks ei aiheuta lainkaan vahinkoa ja pahimmassa tapauksessa voi aiheutua tulipalo ja uusia räjähdys.¹

Kaasupilven sytyttyä liekki voi edetä kahdella eri tavalla. Vaihtoehdot ovat deflagraatio (humahdus, räjähtävä palaminen) tai detonaatio (voimakas räjähdys). Termeille ei ole olemassa suomen kielessä täsmällisiä vastineita, mutta deflagraatio on ruudin palamista muistuttava humahdus ja detonaatio on voimakas räjähdys. Kaasuräjähdyksissä deflagraatio on selvästi detonaatiota yleisempi tapaus.^{1,2}

Kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavat useat eri tekijät, joten räjähdysten vaikutuksia on ennalta vaikea arvioida.¹

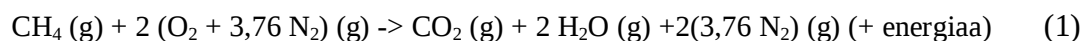
3. Teoriaa ja määritelmiä

3.1 Räjähdys

Räjähdys on tapahtuma, jota seuraa nopea paineen nousu. Paineen nousun voi aiheuttaa esimerkiksi räjähdysaine, paineastian rikkoutuminen tai kaasun palaminen.¹

3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus

Palamisessa polttoaine hapettuu, jolloin vapautuu lämpöä ja yleensä myös valoa. Esimerkiksi metaanin palaminen ilmassa tapahtuu reaktioyhtälön 1 mukaisesti.¹



Hiilivetyjen täydellisessä palamisessa reaktiotuotteet ovat hiilidioksidi (CO_2) ja vesi (H_2O). Lisäksi reaktiossa vapautuu runsaasti lämpöä. Todellinen palamisprosessi on huomattavasti yllä olevaa monimutkaisempi tapahtuma.¹

Jos polttoaineen ja hapettimen konsentraatiot ovat tasapainossa siten, että palamisreaktion jälkeen jäljelle ei jää kumpaakaan, sanotaan koostumusta stoikiometriseksi koostumukseksi (reaktioyhtälö 1). Räjähdysten sattuessa stoikiometrinen koostumus antaa useimmiten suurimman räjähdyspaineen.¹

Jos happea ei ole saatavissa riittävästi, palaminen tapahtuu epätäydellisesti (esim. soodakattila), jolloin muodostuu myös hiilimonoksidia (CO) ja vetyä (H_2) reaktioyhtälöiden 2 ja 3 mukaisesti.³





Hiilimonoksidi hapettuu edelleen hiilidioksidiksi joutuessaan kosketuksiin hapen kanssa.³

3.3 Kaasuräjähdyks

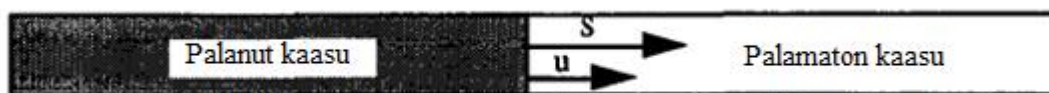
Kaasuräjähdyksessä kaasupilven (polttoaine-ilma) palaminen aiheuttaa nopean paineen nousun. Kaasuräjähdykset on tapana jakaa kolmeen luokkaan sen mukaan minkälaisessa tilassa ne tapahtuvat. Suljetut kaasuräjähdykset tapahtuvat esimerkiksi putkistoissa tai säiliöissä. Osittain suljetut kaasuräjähdykset tapahtuvat esimerkiksi osittain avoimissa rakennuksissa. Avoimet kaasuräjähdykset tapahtuvat avoimissa tiloissa. Termejä ei ole tarkasti määritetty ja usein kaasuräjähdyks voi kuulua yhtä aikaa kahteen ryhmään.¹

3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus

Liekin nopeus (S) on nopeus, jolla liekki etenee suhteessa paikallaan olevaan kiintopisteeseen. Palamisnopeus (U) on nopeus, jolla liekin eturintama etenee suhteessa palamattomaan kaasuun liekin edellä (kuva 2.). Nopeuksien suhdetta kuvataan kaavalla 1.¹

$$S = U + u \quad (1)$$

missä u = liekin edellä kulkevan palamattoman kaasun nopeus



Kuva 2. Liekin eteneminen putkessa (kuvaa muokattu).¹

3.5 Palonopeus

Palonopeus (kg/s) on palamisessa kuluvan polttoaineen määrä aikayksikössä. Palonopeudella mitataan räjähdyksessä vapautuvan energian määrää.¹

3.6 Deflagraatio

Deflagraatiossa (räjähtävä palaminen) liekki etenee äänennopeutta hitaammin ts. äänennopeus liekin edellä olevassa palamattomassa kaasussa, on liekin nopeutta suurempi. Tyypilliset liekin nopeudet deflagraatiossa ovat luokkaa 1 – 1000 m/s. Jos deflagraatio on hyvin voimakas, palamisen aiheuttama paineaalto saattaa kulkea liekin edellä. Deflagraatio on kaasuräjähdyksissä selvästi detonaatiota yleisempi.¹

3.7 Detonaatio

Detonaatiossa (voimakas räjähdys) liekki etenee äänennopeutta nopeammin. Detonaatiossa iskuaalto kulkee edellä ja liekki seuraa välittömästi perässä. Käytännössä iskuaalto kuumentaa kaasun ja aiheuttaa sen syttymisen. Kaasuräjähdyksen tapauksessa räjähdysnopeudet ovat tyypillisesti luokkaa 1500 – 2000 m/s ja maksimipaine on 15 – 20 atm. Detonaatio voi joko (1) tapahtua suoraan voimakkaan räjähteen räjähtäessä tai (2) deflagraatio voi muuttua detonaatioksi, kun deflagraatioaallon nopeus kasvaa sen törmäillessä tiellä oleviin esteisiin. Kaasuräjähdyksen kohdalla detonaatio tapahtuu ainoastaan poikkeusolosuhteissa.¹

3.8 Turbulenssi

Virtaukset voidaan jakaa laminaarisiin ja turbulenteihin virtauksiin. Laminaarinen virtaus tapahtuu yhdensuuntaisissa kerroksissa, kun taas turbulентtinen virtaus on epäsäännöllisessä liikkeessä. Kuvassa 3 on esitetty laminaarinen ja turbulентtinen virtaus.¹



Kuva 3. Laminaarinen ja turbulентtinen virtaus (kuvaa muokattu).¹

Turbulenssilla on suuri vaikutus liekin etenemiseen kaasupilvessä. Turbulenssi nopeuttaa lämmön siirtymistä ja näin ollen kiihdyttää palonopeutta.¹

3.9 Iskuaalto ja räjähdysaalto

Iskuaalto on ääntä nopeammin etenevä paineaalto. Räjähdysaalto on voimakkaan räjähdysen aiheuttama ilma-aalto, joka aiheuttaa nopean muutoksen ympäristön paineeseen, tiheyteen ja partikkelien nopeuteen.^{1,2}

3.10 Syttymisrajat ja räjähdysrajat

Kaasu-ilmaseos palaa ainoastaan jos kaasun konsentraatio on alemman ja ylemmän syttymisrajan välillä. Syttyvyyden alarajasta käytetään usein lyhennettä LFL (lower flammability limit) ja ylärajasta UFL (upper flammability limit). Toisinaan syttymisrajoista käytetään nimitystä räjähdysrajat, mutta molemmat termit tarkoittavat samaa asiaa. Syttymisrajat määritetään kokeellisesti ja ne vaihtelevat huomattavasti eri kaasujen ja kaasuseosten välillä. Paine ja lämpötila vaikuttavat syttymisrajojen suuruuteen. Lämpötilan nostaminen laajentaa syttymisaluetta selvästi, mutta paineen vaikutus ei ole yhtä selvä. Esimerkiksi vetykaasun syttymisalue kaventuu aluksi paineen noustessa, mutta suurilla paineilla syttymisalue alkaa jälleen laajentua. Standardiolosuhteet syttymisrajojen määrittämiseen ovat 1 atm paine ja 25 °C lämpötila.^{1,4}

Kaasuseosten syttymisrajat voidaan laskea Le Chatelierin kaavalla (kaava 2).^{1,4}

$$\text{LFL}_{\text{mix}} = \frac{100}{\frac{C_1}{\text{LFL}_1} + \frac{C_2}{\text{LFL}_2} + \dots + \frac{C_i}{\text{LFL}_i}} \quad (2)$$

missä, $C_1, C_2 \dots C_i$ (til.-%) on yksittäisen kaasun konsentraatio seoksessa ilman ilmaa

Syttyvyyden yläraja UFL voidaan laskea vastaavasti. Kaava toimii useimpien kaasuseosten kanssa suhteellisen hyvin, mutta joidenkin seosten kohdalla tulokset

poikkeavat huomattavasti kokeellisista tuloksista. Kaavasta on kehitetty myös muunnoksia ja laajennuksia, joiden tarkoituksena on parantaa sen tarkkuutta.^{1,4,5}

3.11 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila

Minimisyttymisenergialla tarkoitetaan pienintä energiamäärää, joka tarvitaan polttoaine-ilmaseoksen sytyttämiseen. Tarvittava energiamäärä riippuu polttoaineesta ja sen konsentraatiosta. Alhaisin minimisyttymisenergia saavutetaan yleensä stoikiometrisen koostumuksen lähistöllä. Minimisyttymisenergiat ilmassa ovat useimmiten luokkaa 0,1 - 0,3 mJ, mutta hyvin helposti syttyvillä kaasuilla, kuten vety, vaadittavat energiat ovat kertalukua pienempiä.¹

Itsesyttymislämpötilalla tarkoitetaan lämpötilaa, jossa palava seos syttyy spontaanisti, ilman kipinää. Tarkan määritelmän mukaan itsesyttymislämpötilalla tarkoitetaan polttoaine-ilmaseoksen kanssa kosketuksissa olevan kuumen seinän alhaisinta lämpötilaa, joka kykenee sytyttämään seoksen.¹

3.12 Adiabaattinen liekin lämpötila

Adiabaattinen liekin lämpötila tarkoittaa suurinta liekin lämpötilaa, joka saadaan kun polttoaineen ja hapettimen seos palaa vakioapaineessa, ilman lämpöhäviötä (seiniin, laitteisiin, jne.). Suurin liekin lämpötila saavutetaan lähellä stoikiometristä koostumusta. Kun polttoaineen konsentraatio on lähellä syttyvyyden alarajaa, on adiapaattinen liekin lämpötila samalla pienin liekin lämpötila, jolla polttoaineen palaminen pystyy jatkumaan.^{1,6}

4. Kaasuräjähdykset

4.1 Räjähtävän kaasupilven muodostuminen

Räjähtävä kaasupilvi voi muodostua esimerkiksi kun palavaa kaasua pääsee pakenemaan säilytysastiasta tai kun palava neste höyrystyy.¹ Soodakattilan tapauksessa palaminen tapahtuu pelkistymisvyöhykkeellä (primääri-ilma) vajaassa ilmamäärässä, jolloin palamistuotteina syntyy myös vety- ja hiilimonoksidikaasuja, jotka normaalisti palavat kattilan ylemmissä kerroksissa (sekundääri-ilma ja tertiääri-ilma)

hiilidioksidiksi ja vedeksi. Jos palaminen kattilassa jostain syystä häiriintyy ja kaasut eivät syty, saattaa kattilaan muodostua räjähtävä kaasupilvi.^{3,7,8}

Kaasuräjähdyksen tapahtuminen edellyttää, että muutama perusedellytys täyttyy: (i) kaasun tulee olla palavaa, (ii) kaasun konsentraatio tulee olla syttymisrajojen sisällä ja (iii) kaasupilvi (polttoaine-ilmaseos) täytyy muodostua ennen kaasun syttymistä. Jos kaasu syttyy välittömästi vapautuessaan, tapahtuu normaali palaminen. Kaasupilven syttyminen edellyttää myös riittävän voimakasta sytytyslähdettä. Syttymiseen vaadittava minimienergia riippuu kaasusta ja sen konsentraatiosta.^{1,2}

Kaasuräjähdyksen voimakkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat:¹

- Käytetty polttoaine ja hapetin
- Kaasupilven koko ja polttoaineen konsentraatio
- Sytyttimen sijainti
- Sytyttimen voimakkuus
- Purkautumisaukkojen sijainti, koko ja tyyppi (= avoimet alueet, joista räjähdysaalto pääsee pakenemaan)
- Tilassa olevat rakenteelliset esteet (aiheuttavat turbulenssia)
- Turvajärjestelmät

Kaasuräjähdykset ovat hyvin herkkiä eri muuttujien muutoksille, joten niiden vaikutusten ja voimakkuuden ennustaminen on hankalaa.¹

4.2 Deflagraatio

Deflagraatiossa räjähdysten etenemisnopeus voi vaihdella jopa kolmella kertaluvulla ja liekin etenemismekanismit poikkeavat toisistaan huomattavasti eri nopeusalueilla. Jos kaasupilven sytyttää heikko sytytyslähde (kipinä tai kuuma pinta), liekin eteneminen alkaa laminaarisena virtauksena. Laminaarinen liekki etenee hitaasti ja sen nopeus on yleensä luokkaa 3 – 4 m/s. Yleensä kaasuräjähdyksissä laminaarinen liekki alkaa kiihtyä ja muuttuu turbulenttiseksi. Turbulenssin aiheuttavat virtauksen tiellä olevat esteet (putkistot, rakenteet, prosessilaitteet jne.). Turbulenssi kiihdyttää palonopeutta, joka edelleen kiihdyttää liekin nopeutta ja aiheuttaa lisää turbulenssia. Esteitä sisältävässä,

osittain suljetussa tilassa, voi liekin nopeus kiihtyä useihin satoihin metreihin sekunnissa.¹

Deflagraation aiheuttama räjähdyspaine riippuu voimakkaasti palonopeudesta ja liekin nopeudesta. Käytännössä liekin nopeuden täytyy olla vähintään 100 m/s, jotta siitä aiheutuisi merkittävää paineen nousua tilassa. Jos palaminen tapahtuu suljetussa tilassa, ei suuren räjähdyspaineen saavuttamiseksi tarvita suurta liekin nopeutta. Stoikiometrinen ilma-polttoaineseos voi aiheuttaa jopa 8 - 9 barin paineen nousun suljetussa tilassa. Seuraavassa käydään lyhyesti läpi muutamien tekijöiden vaikutuksia räjähdyspaineen suuruuteen deflagraation tapauksessa.¹

4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko

Polttoaineella on suuri vaikutus kaasuräjähdyksen voimakkuuteen ja reaktiivisten polttoaineiden aiheuttama räjähdyspaine voi olla moninkertainen verrattuna vähemmän reaktiivisiin polttoaineisiin. Vety on reaktiivisimpia tavallisesti käytettyjä polttoaineita. Toinen hyvin merkittävä tekijä on polttoaineen konsentraatio. Jos kaasupilven konsentraatio on lähellä alempaa tai ylempää syttymisrajaa, on palonopeus hyvin hidas. Kuitenkin suljetussa tilassa voidaan saavuttaa korkea räjähdyspaine myös syttymisrajojen tuntumassa. Yleensä yksittäisen polttoaineen suurin räjähdyspaine saavutetaan stoikiometrisen koostumuksen lähistöllä. Konsentraatioalue, jolla saavutetaan suuria räjähdyspaineita, levenee suljetuissa tiloissa ja esteiden määrän kasvaessa. Kaasupilven ei välttämättä tarvitse täyttää koko tilaa, jotta saavutettaisiin suuri räjähdyspaine. Joissain tapauksissa jo noin 30 % täytöllä saavutetaan yhtä suuri räjähdyspaine kuin 100 % täytöllä. Käytännössä tämä johtuu kaasujen laajenemisesta räjähdysten yhteydessä.¹

4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus

Sytyttimen sijainnilla on hyvin suuri vaikutus räjähdyspaineeseen. Yleisesti ottaen alhaisimmat räjähdyspaineet saavutetaan jos sytytin sijaitsee lähellä tuuletusaukkoa tai kaasupilven reunassa. Jos tilassa ei kuitenkaan ole riittävää tuuletusta, voi kaasupilven reunasta tapahtuva sytytys aiheuttaa voimakkaamman räjähdyspaineen, kuin kaasupilven keskellä tapahtuva sytytys. Tämä johtuu siitä, että reunalta syttyessään

liekki etenee pidemmän matkan, jolloin se ehtii myös kiihtyä enemmän. Vaikutus on suurimmillaan, kun osa tai kaikki seuraavista ehdoista toteutuvat: reaktiivinen polttoaine, tilassa paljon/tiheästi esteitä ja tilassa pienet tuuletusaukot.¹

Kun voimakas sytytin, kuten kaasuliekki (jet flame), sytyttää kaasupilven voi aiheuttaa hyvin voimakas räjähdys. Tällaisissa tapauksissa on tapahtunut jopa muutoksia deflagraatiosta detonaatioksi räjähdysen aikana (soodakattilan öljypoltin?). Tyypillisesti sytyttimenä toimii kuitenkin heikko sytytyslähde kuten kipinä tai kuuma seinä ja tällöin räjähdys lähtee liikkeelle hitaasti laminaarisena liekinä.¹

4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet

Osittain suljetussa tilassa palamistuotteiden ja/tai palamattoman kaasun tuulettaminen pois vähentää esteiden aiheuttamaa liekin nopeuden kiihtymistä ja tätä kautta paineen nousua. Käytännössä esteiden aiheuttama turbulenssi ja toisaalta tuuletuksen aikaansaama paineen lasku ovat kaksi merkittävintä stoikiometrisen ilmapolttoaineseoksen räjähdyspaineen suuruuteen vaikuttavaa tekijää osittain suljetussa tilassa. Tuuletuksen tehokkuuteen ei vaikuta ainoastaan tuuletusaukkojen koko vaan myös niiden sijainti. Pienet muutokset tuuletusaukkojen sijainnissa voivat aiheuttaa kertaluvun muutoksen räjähdyspaineeseen. Myös tuuletuksen ajankohdalla on suuri vaikutus räjähdyspaineen ja liekin nopeuden kehittymiseen. Räjähdysen alkuvaiheessa tuuletus toimii tehokkaammin kuin loppuvaiheessa. Turbulenssiin puolestaan vaikuttaa esteiden määrän lisäksi niiden koko, muoto ja sijainti. Myös tilan tai astian muodolla on vaikutusta räjähdyspaineen kehittymiseen. Putkessa paineaalto etenee tasomaisesti, kun kuutionmallisessa tilassa paineaalto pääsee liikkumaan vapaammin kaikkiin suuntiin, jolloin paineen kasvu jää pienemmäksi.¹

Käytännössä täysin esteettömässä tilassa tapahtuva kaasuräjähdys etenee hitaasti ja tuottaa vain hyvin pienen ylipaineen. Osittain tai kokonaan suljetussa tilassa, jossa on paljon esteitä deflagratio voi tuottaa hyvin korkeita räjähdyspaineita.¹

4.3 Detonaatio

Deflagraatiosta poiketen detonaatio etenee hyvin suurilla nopeuksilla myös avoimissa tiloissa. Detonaatio on kuitenkin harvinainen kaasuräjähdyksissä. Mutta hyvin

reaktiivisten polttoaineiden, kuten vedyn, aiheuttamat kaasuräjähdykset voivat tapahtua myös detonaationa. Vähemmän reaktiivisten polttoaineiden yhteydessä detonaatiot ovat epätodennäköisiä.

5. Soodakattilassa muodostuvat palavat kaasut

5.1 Palaminen soodakattilassa

Mustalipeä ruiskutetaan muutaman millimetrin suuruisina lipeäpisaroina tulipesään noin 5 – 6 m korkeudelta. Pisara putoaa kattilan pohjalle ja kuivuu matkalla. Palaminen tapahtuu lähellä pohjaa/keossa. Periaatteessa keon pinnalla olevan koksen tulisi reagoida samaa tahtia kun uusia pisaroita putoaa pohjalle, jotta keko ei kasvaisi liian korkeaksi. Koksia kuitenkin tarvitaan kattilan pohjalle, jotta pelkistysprosessit voivat tapahtua keossa. Ääritilanteessa isot pisarat ehtivät pohjalle ennen kuin ovat syttyneet, ts. ne ovat vielä osittain märkiä. Tällöin pisarakoko on käytännössä liian suuri ja palaminen hidasta.¹

Palamisilma syötetään tyypillisesti kattilaan kolmelta eri tasolta. Primääri-ilmaa syötetään tulipesän alaosasta, sekundääri-ilma syötetään jonkin matkaa primääri-ilmatason yläpuolelta ja tertiääri-ilma syötetään ylempää, lipeäsuuttimien yläpuolelta. Koko ilmamäärästä primääri-ilmaa on useimmiten 30 – 40 %, sekundääri-ilmaa 40 – 50 % ja tertiääri-ilmaa 10 – 30 %. Primääri-ilman tehtävänä on polttaa kattilan pohjalle tippuvien lipeäpisaroiden koksijäännökset ja tätä kautta lämmittää kekoa, jotta keossa tapahtuvat prosessit onnistuvat halutusti. Osa sekundääri-ilmasta palvelee samaa tarkoitusta (sekundääri-ilmasuuttimet ovat vain 1 – 2 m primääri-ilmasuuttimien yläpuolella). Ilmeisesti primääri-ilma ei kuitenkaan juuri osallistu koksijäännöksen hapettamiseen, vaan se kuluu pääasiassa koksi(keosta) nousevien palavien kaasujen (H_2 ja CO) polttamiseen (ks. koksen palaminen soodakattilassa). Tertiääri-ilma ja osa sekundääri-ilmasta polttavat palavia kaasuja, jotka vapautuvat pyrolysoituvista pisaroista ja keon pinnalta.¹

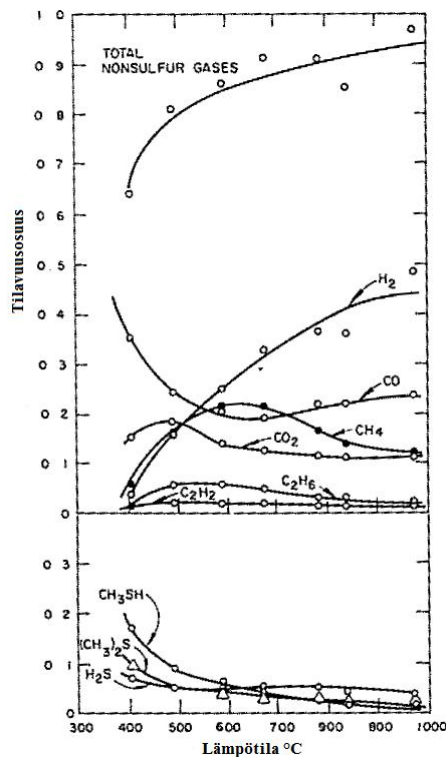
Mustalipeän palamisprosessi on monimutkainen prosessi, jota ei ihan tarkkaan tunneta vielä. Palamisen vaiheet ovat kuitenkin samat kuin muissakin kiinteissä/nestemäisissä polttoaineissa. Päävaiheet ovat kuivuminen, pyrolyysi ja koksen palaminen.^{1,2}

Kuivumisvaiheen aikana vesi haihtuu pois lipeäpisarasta. Pisan lämpötila nousee nopeasti noin 150 °C:een, jossa se pysyy suurimman osan aikaa kuivumisprosessista. Kuivuminen kestää pisarasta ja uunista riippuen 0,5 – 3 sekuntia. Kuivumisvaiheen lopussa pisan ympärille tulee kirkas liekki runsashappisessa kaasussa poltettaessa. Liekin ilmestyminen kertoo pyrolyysivaiheen alkaneen.¹

Pyrolyysivaiheessa pisarasta haihtuu palavia kaasuja, jotka syttyvät riittävästi happea sisältävässä ilmassa välittömästi. Pisan lämpötila kasvaa nopeasti pyrolyysin aikana. Vaiheen lopussa liekki sammuu ja jäljelle jää koksijäännös. Tässä vaiheessa kaikki haihtuva orgaaninen aine on vapautunut. Pyrolyysivaihe kestää noin 0,5 – 2 sekuntia. Pyrolyysivaiheessa lipeän kuiva-aineesta haihtuu noin 30 %, josta suurin osa on haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, mutta joukossa on myös keiton kemikaaleja.¹

Koksijäännös sisältää hiiltä ja epäorgaanisia suoloja. Suolat ovat sulana, mutta pinnalla on kiinteä hiilikuori. Koksijäännös palaa ulkopinnaltaan ja kutistuu hiilen palaessa. Lopuksi hiilirakenne murtuu ja hiukkanen muuttuu sulapisaraksi. Koksen palaminen ilmassa kestää noin 2 – 5 sekuntia, mutta esimerkiksi 5 % hapessa palamisaika on useita kymmeniä sekunteja. Koksijäännöspisan tulisi saavuttaa keon pinta ennen kuin koksijäännös on palanut loppuun.¹

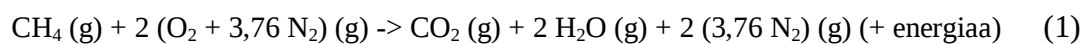
Palavia kaasuja soodakattilassa syntyy pyrolyysin aikana ja koksen palaessa. Koksen palamisen aikana tapahtuvia kemiallisia reaktioita käsitellään myöhemmin. Kuvassa 1 on esitetty tulokset Feuersteinin³ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta, jossa tutkittiin mustalipeän pyrolyysiä laboratorio-olosuhteissa. Tutkimuksen mukaan, hiilidioksidia lukuun ottamatta, kaikki pyrolyysin aikana vapautuvat kaasut ovat palavia. Kaikkiaan tämä tarkoittaa, että noin 90 % pyrolyysivaiheen aikana vapautuvista kaasuista olisi syttyviä. (Voidaan siis ajatella, että jos soodakattilaan tulee toimintahäiriö, mutta mustalipeän ruiskutus jatkuu edelleen, niin kuumaan kattilaan vapautuu räjähdysvaaran aiheuttava määrä palavia pyrolyysikaasuja mustalipeästä.) Palavien pyrolyysikaasujen pääkomponentit yli 500 °C:een lämpötiloissa ovat vety, hiilimonoksidi ja metaani, vedyn osuuden kasvaessa jyrkästi lämpötilan noustessa. Alle 500 °C:een lämpötiloissa hiilimonoksidin osuus kasvaa nopeasti, vedyn ja metaanin osuuksien laskiessa.



Kuva 1. Mustalipeän pyrolyysivaiheessa muodostuvat kaasut (kuvaa muokattu).³

5.2 Palamisreaktiot

Palamisessa polttoaine hapettuu, jolloin vapautuu lämpöä ja yleensä myös valoa. Esimerkiksi metaanin palaminen ilmassa tapahtuu reaktioyhtälön 1 mukaisesti.⁴



Hiilivetyjen täydellisessä palamisessa reaktiotuotteet ovat hiilidioksidi (CO_2) ja vesi (H_2O). Lisäksi reaktiossa vapautuu runsaasti lämpöä. Todellinen palamisprosessi on huomattavasti yllä olevaa monimutkaisempi tapahtuma. Jos palaminen tapahtuu vajaassa ilmamäärässä, niin reaktiotuotteena syntyy hiilidioksidin lisäksi myös hiilimonoksidia.⁴

Jos polttoaineen ja hapettimen konsentraatiot ovat tasapainossa siten, että palamisreaktion jälkeen jäljelle ei jää kumpaakaan, sanotaan koostumusta stoikiometriseksi koostumukseksi (reaktioyhtälö 1). Räjähdyksen sattuessa stoikiometrinen koostumus antaa useimmiten suurimman räjähdyspaineen.⁴

5.3 Koksin palaminen soodakattilassa

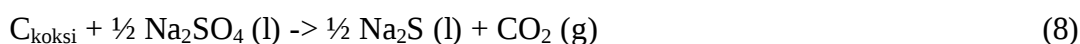
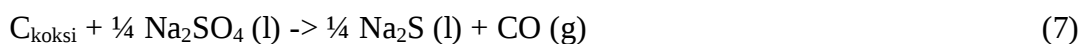
Oletuksena on, että koksin palamisessa hiili reagoi pääasiassa hapen, hiilidioksidin, vesihöyryn ja sulfaatin kanssa. Mahdollisia reaktioita ovat ainakin reaktiot (2) – (5).⁵



Näistä (2) ja (3) ovat eksotermisiä reaktioita. Niissä hiili reagoi niin sanotun suoran hapetuksen kautta joko hiilimonoksidiksi tai hiilidioksidiksi riippuen hapen määrästä. Reaktiot (4) ja (5) ovat endotermisiä ja niitä sanotaan kaasutusreaktioiksi. Tärkeä kaasutusreaktio on myös reaktio (6), joka ei kuitenkaan ilmeisesti ole kovin merkittävässä roolissa soodakattiloissa.^{1,5}



Hiili reagoi myös sulfaatin kanssa reaktioiden (7) ja (8) mukaisesti. Reaktiot ovat endotermisiä. Reaktioissa muodostunut sulfiitti voi reagoida edelleen hapen kanssa sulfaatiksi eksotermisessä reaktiossa (8).⁵



Reaktioihin (7) – (9) osallistuvat kaasumaiset reagenssit tulevat pedin yläpuolelta. Bergrothin⁶ ja tutkimusryhmän kehittämä mustalipeän koksikeon palamista mallintava laskentamalli olettaa koksin pinnalla tapahtuvan reaktiot (2), (4), (5) ja (7). Reaktio (7) katsotaan tapahtuvan vain yli 760 °C:een lämpötiloissa, sillä tätä alhaisemmissa lämpötiloissa sula alkaa kiinteytyä.

Kaasutusreaktioihin vaikuttavat hyvin monet tekijät, kuten lämpötila, paine, happi-, vesihöyry- ja hiilidioksidipitoisuus sekä koksen koostumus. Useimmat hiilen kaasutusta koskevat tutkimukset on tehty korkeissa paineissa, joten ne eivät välttämättä kuvaa soodakattilan tilannetta kovin hyvin. Lisäksi soodakattilassa kuivaus, pyrolyysi ja kaasutusreaktiot tapahtuvat samanaikaisesti, mikä vaikuttaa kaasutusreaktioiden kulkuun, mutta tutkimuksissa on tyypillisesti tutkittu pelkkiä kaasutusreaktioita.

Ainakin Li ja van Heiningen^{7,8} ovat tutkineet mustalipeäkoksen palamista normaali-ilmanpaineessa. Yksi Lin ja van Heiningenin⁷ tutkimus koskee mustalipeän hiilijäännöksen kaasutusta vesihöyryllä. Tutkittu lämpötila-alue oli 600 – 700 °C ja mittaukset suoritettiin 1 atm paineessa. Vesihöyrykaasutus tapahtuu reaktion (5) mukaisesti. Toinen merkittävä reaktio on vesikaasureaktio (reaktio (10)).



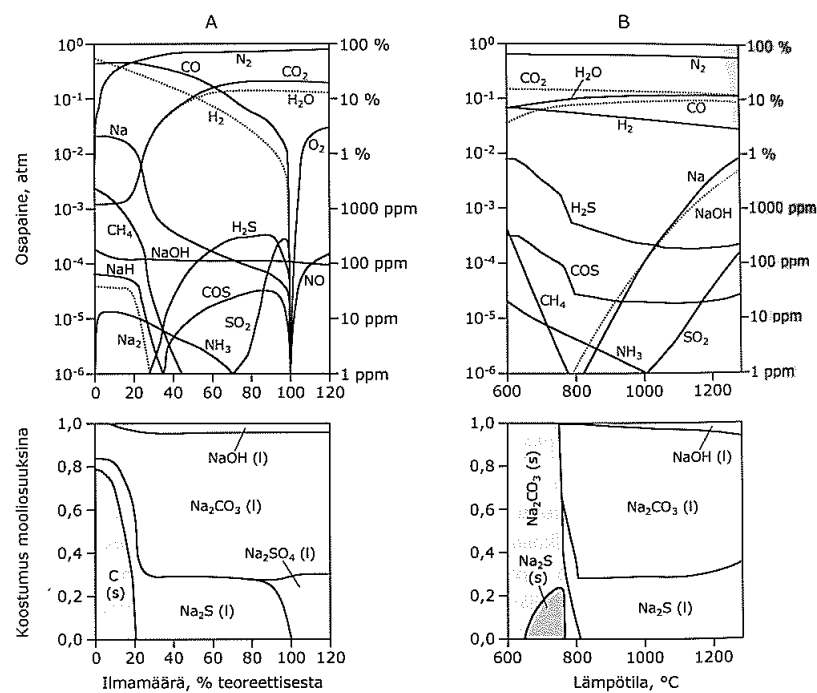
Vesikaasureaktiossa hiilimonoksidi reagoi vesihöyryn kanssa hiilidioksidiksi ja vedyksi. Kaasutuksessa muodostuu myös jonkin verran metaania reaktion (6) mukaisesti sekä pienissä määrin myös rikkivetyä. Pääasiallinen kaasutustuote 650 °C:een lämpötilassa oli vetykaasu, jota oli kaasufaasissa olevista kaasuista jopa noin 50 %. Muita päätuotteita olivat hiilimonoksidi ja hiilidioksidi. Mittauksissa havaittiin odotetusti vesihöyrypitoisuuden ja lämpötilan vaikuttavan CO₂-CO-konversioon. Hiilimonoksidin osuus kasvoi lämpötilan noustessa ja vesihöyrypitoisuuden laskiessa.⁷

Toisessa Lin ja van Heiningenin⁸ tutkimuksessa tutkittiin mustalipeän hiilijäännöksen kaasutusta hiilidioksidilla. Tutkimus tehtiin 600 – 800 °C:een lämpötiloissa ja 1 atm paineessa. Reaktiomekanismin havaittiin olevan sama kuin aktivoituneen hiilen natriumkatalysoidussa CO₂-kaasutuksessa. Periaatteessa kaasutusreaktio voidaan tiivistää reaktioyhtälöllä (4).

Ainakin Suomessa on kehitetty muutamia mallinnoksia, jotka mallintavat mustalipeäkoksen palamista soodakattilassa. Näistä Järvisen⁹ mallin perusteella suora hapetus reaktioyhtälöiden (2) ja (3) mukaisesti ei ole merkittävässä roolissa koksen reaktioissa, vaan kaasutus tapahtuu vesihöyryn ja hiilidioksidin avulla. Samat johtopäätökset voidaan vetää Sutisen¹⁰ ja tutkimusryhmän sekä Bergrothin⁶ ja tutkimusryhmän kehittämistä malleista. Järvisen⁹ tutkimuksen perusteella koksen palamisesta 33 – 50 % tapahtuu vesihöyrykaasutuksen kautta. Primääri-ilman happi

kuluu ilmeisesti pääasiassa kaasufaasissa tapahtuvissa hapetusreaktioissa.⁹ Kaikkiaan vesihöyrykaasutus vaikuttaa siis olevan merkittävässä roolissa koksen palamisessa tavanomaisissa soodakattilan olosuhteissa ja tällöin reaktiotuotteena muodostuu huomattavasti vetyä.

Seuraavaksi on vielä esitetty teoksesta Poltto ja palaminen¹ löytyvä tasapainokoostumus soodakattilan tulipesän alaosassa ilmakertoimen (A) ja lämpötilan (B) funktiona (kuva 2). Yläosan kuvat esittävät kaasukoostumusta ja alaosan kuvat keon koostumusta. Kuvat perustuvat termodynaamisiin tasapainolaskelmiin, joissa on oletettu, että kaikki kemialliset reaktiot ehtivät saavuttaa tasapainotilan. Todellisuudessa tällaista tilannetta ei soodakattilan alaosassa tapahdu, mutta kuvasta voidaan tehdä yleisiä johtopäätöksiä. Kuva perustuu Pejrydin ja Hupan tutkimukseen.¹²



Kuva 2. Tasapainokoostumus soodakattilan alaosassa. Kohta (A) on ilmamäärän funktiona (lämpötila 1000 °C) ja kohta (B) on lämpötilan funktiona (ilmakerroin 0,7).¹

Pejrydin ja Hupan¹¹ laskelmien perusteella hiilimonoksidi ja vety ovat merkittävimmät palavat kaasut soodakattilan alaosassa. Niiden pitoisuudet alkavat nousta heti kun ilmakerroin on alle 1 ja ilmakertoimen ollessa noin 0,6, on molempia kaasuja kattilan alaosassa yli 10 %. Vedyn määrä laskee lineaarisesti lämpötilan noustessa,

hiilimonoksidin pitoisuus sen sijaan kasvaa lievästi. Muiden palavien kaasujen pitoisuudet ovat pieniä ilmakertoimesta ja lämpötilasta riippumatta. Teoksesta *Poltto ja palaminen*¹ ei tule ilmi, millä tavalla kaasutusreaktiot (4), (5), (10) on huomioitu laskelmissa. Jos vesihöyrykaasutuksen osuutta vedyn muodostukseen ei ole huomioitu, niin vetypitoisuus kattilan alaosassa saattaa olla kuvassa esitettyä suurempi. Kuvasta voidaan karkeasti arvioida, että ilmakertoimen ollessa alle 0,8, olisi soodakattilan alaosassa (jatkuvasti) syttyvyyden alarajan ylittävä koostumus H₂-CO-seosta.

Lopuksi voidaan todeta, että palavia kaasuja (pääasiassa vetyä ja hiilimonoksidia) vapautuu mustalipeästä soodakattilaan pyrolyysin ja koksen palamisen aikana. Normaaliolanteessa nämä kaasut palavat sitä mukaa kun niitä vapautuu kattilaan. Isossa roolissa koksen palamisessa on kaasutusreaktio vesihöyryn kanssa (reaktio (5)), jolloin muodostuu vetyä ja hiilimonoksidia. Osa muodostuneesta hiilimonoksidista reagoi vesikaasureaktiolla (reaktio (10)) hiilidioksidiksi, mutta myös tässä reaktiossa syntyy vetyä. Häiriötilanteessa, jossa palaminen kuumassa kattilassa on jostain syystä keskeytynyt, voi räjähdysvaarallinen kaasuseos muodostua mustalipeästä vapautuvista pyrolyysikaasuista ja koksen reaktioista vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa. Mustalipeän ruiskutus on tapana katkaista välittömästi häiriötilanteen sattuessa, joten luultavasti pyrolyysikaasut eivät muodosta kovin merkittävää räjähdysriskiä. Koksen reaktioiden puolestaan voidaan ajatella jatkuvan niin kauan, kun kuumassa kattilassa on palamatonta koksia, vesihöyryä ja hiilidioksidia. Tällöin voi pidemmän ajan kuluessa muodostua räjähtävä kaasuseos. Lisäksi Pejrydin ja Hupan¹¹ laskelmista voidaan tulkita, että ilmakertoimen ollessa korkeintaan noin 0,8 on kattilan alaosassa syttymisrajat ylittävä kaasuseos vetyä ja hiilimonoksidia.

Viitteet lukuun palaminen soodakattilassa:

1. Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. *Poltto ja palaminen*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2002**. s. 70 – 71, 202, 530, 532 – 535.
2. *Kraft Recovery Boiler Physical and Chemical Processes*. The American Paper Institute, New York, **1988**. s. 99.
3. Feuerstein, D. L., Thomas, J. F., Brink, D. L. *Tappi*, 50, 6, **1967**. s. 258 – 262.

4. Bjerketvedt, D., Bakke, J. R., Van Wingerten, K. Journal of Hazardous Materials, 52, **1997**, 1 – 150.
5. Grace, T. M. Proceedings of the International Chemical Recovery Conference, Tappi Press, **2001**. s. 215 – 220.
6. Engblom, M. *Report 10-01, Modeling and Field Observations of Char Bed Processes in Black Liquor Recovery Boilers*. Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering, Painosalama Oy, Turku, **2010**.
7. Li, J., van Heiningen, R. P. Industrial & Engineering Chemistry Research, 30, **1991**. s. 1594 – 1601.
8. Li, J., van Heiningen, R. P. Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, **1990**. s. 1776 – 1785.
9. Järvinen, M. *Numerical Modeling of the Drying, Devolatilization and Char Conversion Processes of Black Liquor Droplets*. Ph. D. thesis, Acta Polytechnica Scandinavia, Mechanical Engineering Series.
10. Sutinen, J., Karvinen, R., Frederick, J. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, **2002**. s. 1477 – 1483.
11. Pejryd, L., Hupa, M. Tappi Proceedings. 1992 Pulping Conference, San Francisco, CA, November 1984.

9. Peräisin: Vakkilainen, E. Kraft recovery boiler – Principles and practice. 5-20

5.4 Rikkivety

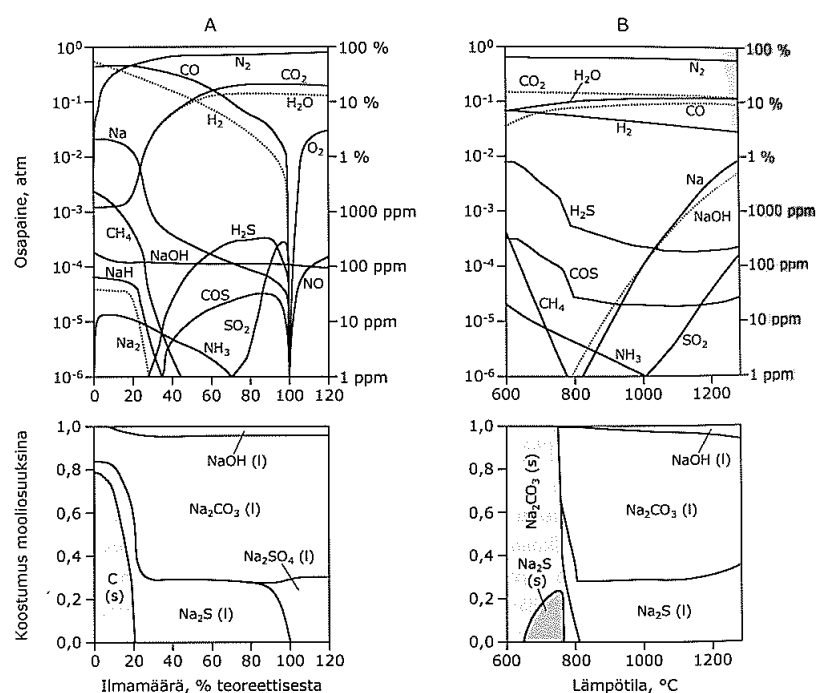
Taulukossa 1 on rikkivedyn syttymisrajat ilmassa. Syttyvyyden alaraja on samaa luokkaa vedyn kanssa ja selvästi alempi kuin hiilimonoksidilla. Yläraja on puolestaan selvästi alhaisempi kuin vedyllä tai hiilimonoksidilla.

Taulukko 1. Vedyn, hiilimonoksidin ja rikkivedyn syttymisrajat ilmassa.¹

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO	H ₂ S
Syttymisrajat ilmassa	Alaraja	til.-%	4,0	12,5	4,3
	Yläraja	til.-%	75	74	46

Le Chatelierin kaavan mukaan kaasuseoksen syttymisalue sijoittuu yksittäisten kaasujen syttymisrajojen välille, ja tarkka alue riippuu kaasujen konsentraatioiden suhteista. Kokeellisesti määritetty syttymisalue H_2 - H_2S -seoksille on kuitenkin vielä selvästi kapeampi kuin Le Chatelierin kaavalla laskettu, joten kaava ei sovellu ainakaan niiden seosten syttymisalueen arviointiin.¹ Kokeellista tietoa H_2S -CO-seosten tai H_2S - H_2 -CO-seosten syttymisrajoista ei löytynyt. Voitaneen kuitenkin turvallisesti olettaa, että H_2S - H_2 -CO-seosten syttymisalue on kapeampi kuin H_2 -CO-seosten.

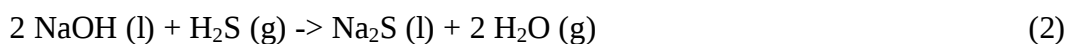
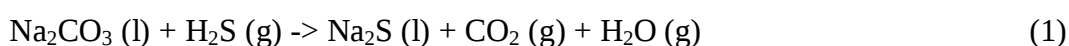
Kuvassa 1 on teoksesta Poltto ja palaminen² löytyvä tasapainokoostumus soodakattilan tulipesän alaosassa ilmakertoimen (A) ja lämpötilan (B) funktiona. Yläosan kuvat esittävät kaasukoostumusta ja alaosan kuvat keon koostumusta. Kuvat perustuvat termodynaamisiin tasapainolaskelmiin, joissa on oletettu, että kaikki kemialliset reaktiot ehtivät saavuttaa tasapainotilan. Todellisuudessa tällaista tilannetta ei soodakattilan alaosassa tapahdu, mutta kuvasta voidaan tehdä yleisiä johtopäätöksiä. Kuva perustuu Pejrydin ja ja Hupan tutkimukseen.³



Kuva 1. Tasapainokoostumus soodakattilan alaosassa. Kohta (A) on ilmamäärän funktiona (lämpötila 1000 °C) ja kohta (B) on lämpötilan funktiona (ilmakerroin 0,7).²

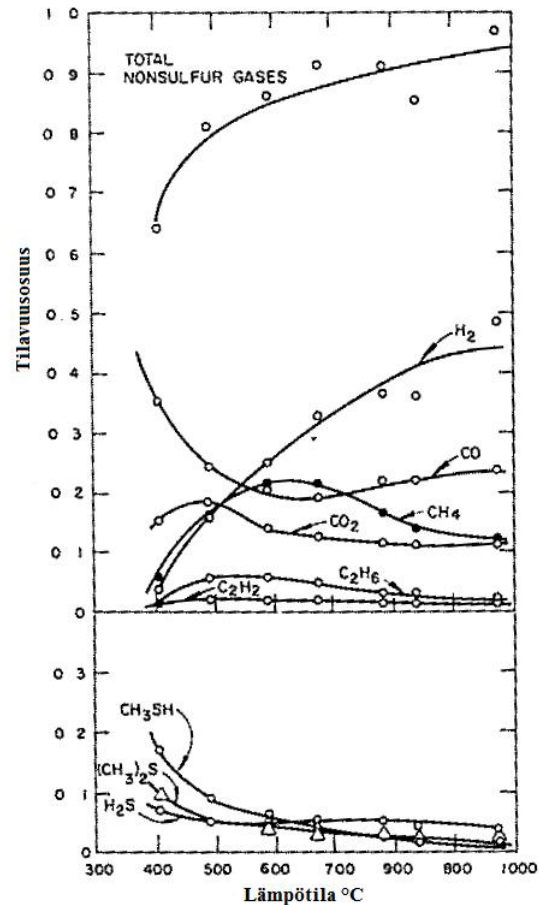
Kohdasta (A) nähdään, että rikki esiintyy matalilla ilmakertoimilla pääasiassa rikkivetyä, jonka konsentraatio on suurimmillaan ilmakertoimen ollessa noin 0,85. Ilmakertoimen vaikutus rikkivetypitoisuuteen on kuitenkin varsin vähäinen, kun ilmakerroin on välillä 0,65 ja 0,85. Ilmakertoimen laskiessa alle arvon 0,65, alkaa rikkivetypitoisuus laskea nopeasti. Enimmilläänkin rikkivetypitoisuudet ovat vain luokkaa 500 ppm 1000 °C:een lämpötilassa. Kohdasta (B) nähdään lämpötilan vaikutus rikkivetypitoisuuteen kattilan alaosassa. Rikkivetypitoisuus alkaa nousta lämpötilan laskiessa alle 800 °C:een ja lämpötilassa 600 °C rikkivetypitoisuus on luokkaa 1 %. Laskelmien perusteella rikkivedyn konsentraatio jää yli 600 °C:een lämpötilassa merkittävästi syttymisrajojen alapuolelle, ilmakertoimesta riippumatta.

Rikkivedyn muodostumisprosessia soodakattilassa ei tunneta kovin hyvin, mutta yleisesti ottaen tiedetään, että orgaanisesti sidottu rikki vapautuu pääasiassa rikkivetyä ja lisäksi jossain määrin rikkivetyä muodostavat myös Na_2S (käänteisreaktio reaktiosta 1) ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Rikkivetyä syntyy ilmeisesti pelkästään pyrolyysin aikana, vaikka teoriassa epäorgaaniset yhdisteet voisivat muodostaa rikkivetyä myös muissa palamisen vaiheissa. Tutkimuksissa ei ilmeisesti ole kuitenkaan löytynyt viitteitä tällaisesta.⁴ Muodostunut rikkivety reagoi luultavasti natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) ja/tai natriumhydroksidin (NaOH) kanssa natriumsulfidiksi (Na_2S) (reaktioyhtälöt 1 ja 2), eikä rikkivetyä tämän vuoksi juuri esiinny savukaasuissa. Tarkkoja reaktioita ei kuitenkaan tunneta.



Reaktiot (1) ja (2) edellyttävät, että natriumkarbonaatti ja natriumhydroksidi ovat nestemäisessä muodossa, ja nämä edellytykset täyttyvät pyrolyysin alku- ja loppuvaiheessa. Pyrolyysin alkuvaiheessa natriumkarbonaatti ja natriumhydroksidi ovat konsentroituneessa vesiliuoksessa ja pyrolyysin loppuvaiheessa lämpötila nousee yli 800 °C:een, jolloin natriumkarbonaatti ja natriumhydroksidi ovat sulana. Reaktioita ei tapahdu välivaiheessa, jossa kaikki vesi on jo haihtunut, mutta lämpötila ei vielä ole tarpeeksi korkea sulattamaan natriumkarbonaattia ja natriumhydroksidia. Tässä vaiheessa muodostuva rikkivety pääsee savukaasuihin.⁴

Feuersteinin⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa tutkittiin mustalipeän pyrolyysiä laboratorio-olosuhteissa (kuva 2).



Kuva 2. Mustalipeän pyrolyysivaiheessa muodostuvat kaasut (kuva muokattu).⁵

Tutkimuksessa mustalipeän pyrolyysiä tutkittiin lämpötilavälillä 400 – 1000 °C ja rikkivedyn kokonaispitoisuuksien havaittiin kasvavan lämpötilan noustessa, mutta suhteellisesti suurin osuus rikkivetyä (~ 9 %) saatiin 400 °C:een lämpötilassa. Tätä suuremmissa lämpötiloissa rikkivedyn osuus pyrolyysikaasuista oli korkeintaan noin 5 %. Varsinkin 400 °C:een lämpötilassa saatu tulos ylittää rikkivedyn syttyvyyden alarajan selvästi. On kuitenkin huomioitava, että tutkimus koski pelkästään pyrolyysin aikana muodostuvia kaasuja, eikä tuloksessa näin ollen näy ollenkaan esimerkiksi kattilan kaasukoostumuksessa pääkomponentteina olevat vesihöyry ja typpi. Lisäksi rikkivedyn muodostuminen rajoittuu ilmeisesti pelkästään pyrolyysivaiheeseen, kun esimerkiksi palavista kaasuista hiilimonoksidia ja vetyä syntyy vielä koksen palaessa.

Todellista tilannetta soodakattilassa kuvaakin luultavasti selvästi paremmin Pejrydin ja Hupan³ laskelmat (kuva 1).

Kun vielä huomioidaan, että tyypillisesti soodakattilassa muodostuva rikkivety reagoi edelleen natriumkarbonaatin ja natriumhydroksidin kanssa natriumsulfidiksi, niin lienee varsin epätodennäköistä, että soodakattilaan voisi muodostua syttymisrajat ylittävä konsentraatio rikkivetyä edes poikkeusolosuhteissa. Lisäksi myös pyrolyysin aikana hiilimonoksidia syntyy moninkertainen määrä rikkivetyyn verrattuna kaikissa tutkituissa lämpötiloissa ja myös vetyä syntyy selvästi rikkivetyä enemmän, lukuun ottamatta kaikista alhaisimpia lämpötiloja.

Jos jossain olosuhteissa rikkivetyä kuitenkin syntyisi syttymisrajat ylittävä määrä, niin tiedetään, että rikkivedyn syttymisalue on selvästi kapeampi kuin vedyllä tai hiilimonoksidilla (taulukko 1). Vaikka Le Chatelierin kaava ei välttämättä sovellu rikkivetyä sisältävien seosten syttymisrajojen arviointiin, niin sen perusteella voidaan silti olettaa, että H_2S - H_2 - CO -seosten syttymisalue on kapeampi kuin H_2 - CO -seosten ja H_2S - H_2 - CO -seosten syttyvyyden alaraja on alimmillaan samaa luokkaa H_2 - CO -seosten kanssa. Näin ollen H_2 - CO -seosten voidaan ajatella olevan eräänlainen *worst case scenario* soodakattilassa mahdollisesti tapahtuvan kaasuräjähdyksen suhteen.

Viitteet:

1. Coward, H. F., Jones, G. W. *Limits of flammability of gases and vapors*. Bureau of Mines, Bulletin 503, **1952**. s. 1 – 6, 108 – 110, 130.
2. Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. *Poltto ja palaminen*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2002**. s. 522 – 554.
3. Pejryd, L., Hupa, M. Tappi Proceedings. 1992 Pulping Conference, San Francisco, CA, November 1984.
4. Blackwell, B., King, T. *Chemical Reactions in Kraft Recovery Boilers*. Sandwell, **1985**. s. 14, 40 – 41, 55 – 57, 85 – 88.
5. Feuerstein, D. L., Thomas, J. F., Brink, D. L. Tappi, 50, 6, **1967**. s. 258 – 262.

6. Vedyn ja hiilimonoksidin palaminen ja siihen vaikuttavat tekijät

Tässä luvussa käydään läpi kirjallisuudesta löytyneitä tietoja vedyn, hiilimonoksidin ja niiden seosten syttymiseen ja palamiseen vaikuttavista tekijöistä. Aihetta on kirjallisuudessa käsitelty melko kattavasti varsinkin yksittäisten kaasujen kohdalta. Eri tutkimustulokset poikkeavat jonkin verran toisistaan, sillä erilaiset mittausmenetelmät ja mittauslaitteistot vaikuttavat tutkimustuloksiin. Tutkimusmenetelmät ovat nykyisin standardoituja, mutta eurooppalainen ja amerikkalainen standardi poikkeavat toisistaan.⁹ Hyvin kattavia ja paljon viitattuja selvityksiä ovat Cowardin ja Jonesin *Flammability of Gases and Vapor*⁴ ja Kuchtan *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries-A manual*⁶, joista myös monet tässä luvussa esitettävät tulokset ovat peräisin. Molempiin yllämainittuihin raportteihin on koottu tutkimustuloksia useista eri tutkijoiden julkaisuista.

6.1 Syttymisrajat

6.1.1 Yksittäiset kaasut

Taulukkoon 1 on koottu vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hapessa. Esitetyt raja-arvot on määritetty pystysuorassa putkessa, jonka sisähalkaisija on 5,7 cm ja pituus 150 cm. Putki on alhaalta avonainen ja ylhäältä suljettu. Kaasu on sytytetty sähkökipinällä putken alapäästä ja liekin kulkusuunta putkessa on ollut ylöspäin. Pienissä putkissa ($\varnothing < 5$ cm) syttymisalue on tässä esitettyä kapeampi, putken seinämien jäähdyttävästä vaikutuksesta johtuen.⁴

Taulukko 1. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hapessa. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C lämpötilassa.^{4,6}

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Syttymisrajat ilmassa	Alaraja	til.-%	4,0	12,5
	Yläraja	til.-%	75	74
Syttymisrajat hapessa	Alaraja	til.-%	4,0	≤ 12,5
	Yläraja	til.-%	94	94

Vetykaasu on syttyvää, kun sen konsentraatio vety-ilmaseoksessa on 4 – 75 %. Vastaavat raja-arvot hiilimonoksidille ovat 12,5 – 74 %, eli hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja on vetykaasua korkeampi. Jos hapettimena käytetään ilman sijasta happea, nousee syttyvyyden yläraja selvästi ylöspäin. Syttyvyyden alarajoihin hapen käytöllä ei ole juurikaan vaikutusta. Yleisestikin kaasujen syttyvyyden yläraja nousee selvästi, kun hapettimena käytetään happea. Alaraja sen sijaan pysyy ennallaan tai laskee hieman.⁶

5.1.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoja on määritetty jo viime vuosisadan alkupuolella. Taulukossa 2 on esitetty mittaustulokset Cowardin¹⁰ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta. Mittaukset on tehty alhaalta auki olevassa astiassa, jonka korkeus on 180 cm ja pohjan pinta-ala on 30 cm². Liekin kulkusuunta on ollut ylöspäin.

Taulukko 2. Vety-hiilimonoksidiseoksen syttyvyyden alarajan mitattu ja laskettu arvo ilmassa, 1 atm paineessa ja 18 – 19 °C lämpötilassa. Kaasuseos oli kyllästetty vesihöyryllä.¹⁰

Vety	Hiilimonoksidi	Alaraja (%)	
		Havaittu	Laskettu
100	0	4,10	
75	25	4,70	4,9
50	50	6,05	6,2
25	75	8,20	8,3
10	90	10,80	10,4
0	100	12,50	

Vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien alarajat sijoittuvat odotetusti vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien alarajojen välille. Alaraja laskee hyvin nopeasti kasvavan vetykonsentraation mukana kohti vedyn syttyvyyden alarajaa. Taulukosta löytyvät myös Le Chatelierin kaavalla (kaava 2) lasketut alarajat vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksille. Tulosten perusteella kaava soveltuu kohtuullisen hyvin alarajojen arviointiin.¹⁰

Kilchykin¹¹ tutkimuksessa määritetyt syttymisrajat vety-hiilimonoksidiseoksille löytyvät taulukosta 3. Määrittelyyn käytetty mittauslaitteisto on samankaltainen kuin luvussa 5.1.1 esitetty (pituus 100 cm ja halkaisija 5,8 cm).

Taulukko 3. Vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajojen mitatut ja lasketut arvot ilmassa, 1 atm paineessa ja 18 °C lämpötilassa, Kilchykin¹¹ tutkimuksessa. Kaasuseos sisälsi vesihöyryä.

H ₂	CO	Alaraja (%)		Yläraja (%)	
		Havaittu	Laskettu	Havaittu	Laskettu
100	0	3,7	-	74,4	-
75	25	4,3	4,5	73,4	72,6
50	50	5,6	5,8	73,6	70,9
25,6	74,4	7,8	8,1	74,2	69,3
6,3	93,7	11,5	11,6	75	68,1
2,6	97,4	-	-	75,2	67,9
1,6	98,4	12,5	13,0	-	-
0,03	99,7	-	-	72,3	67,7
0	100	13,6	-	67,7	-

Kilchykin¹¹ tutkimuksessa saadut tulokset poikkeavat hieman Cowardin¹⁰ tutkimuksesta, todennäköisesti eri laitteistosta johtuen, mutta myös tässä tutkimuksessa hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja laskee nopeasti kasvavan vetykonsentraation mukana. Tulosten perusteella Le Chatelierin kaava soveltuu suhteellisen hyvin vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien alarajojen ennustamiseen. Kaavan on myös yleisesti todettu soveltuvan melko hyvin useiden kaasuseosten syttyvyyksien alarajojen laskemiseen.^{1,4}

Kilchykin¹¹ tutkimuksessa jo hyvin pieni määrä vetyä (0,03 %) nosti hiilimonoksidin syttyvyyden ylärajaa selvästi. Vedyn konsentraation ollessa 2,6 % ylittyi sekä hiilimonoksidin että vedyn syttyvyyden ylärajat. Vedyn arveltiin lisäävän vety- ja hydroksyyliiradikaalien määrää seoksessa. Radikaalit alentavat hiilimonoksidin hapettumisreaktion aktivoitumisenergiaa (ks. luku 5.3). Tulosten perusteella Le Chatelierin kaava näyttää syttyvyyksien ylärajat alakanttiin ja ero on huomattava

suurilla hiilimonoksidiosuuksilla. Muita vastaavan kaltaisia tutkimuksia vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien ylärajoista ei ollut saatavilla.

Taulukossa 4 on Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksesta löytyvät syttymisrajat vety-hiilimonoksidiseoksille. Syttymisrajat on määritetty putkessa, jonka pituus on 30 cm ja halkaisija 80 mm. Menetelmä on eurooppalaisen standardin (EN 1839¹³) mukainen. Tulokset ovat samaa suuruusluokkaa kuin Kilchykin¹¹ tutkimuksessa saadut.

Taulukko 4. Vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajat ilmassa, 25 °C lämpötilassa ja 1 atm paineessa Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksesta.

H ₂	CO	Syttymisrajat (%)	
		Alaraja	Yläaraja
44	56	6,0	74,8
62	38	4,8	75,0
71	29	4,4	74,4

Kondon⁵ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa Le Chatelierin kaavan havaittiin toimivan hyvin useiden eri kaasuseosten (palavia hiilivetyjä ja CO) alarajojen arvioinnissa, mutta ylärajojen suhteen tulokset olivat epätarkempia. **Karimin**¹³ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa saatiin samankaltaisia tuloksia vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyksien alarajoille kuin Kilchykin¹¹ ja Cowardin¹⁰ tutkimuksissa.

Yhteenvetona voidaan todeta, että vety-hiilimonoksidiseosten syttyvyyden alarajat sijoittuvat vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien alarajojen välille ja jo pienet vetypitoisuudet laskevat hiilimonoksidin syttyvyyden alarajaa vedyn alarajaa kohti. Le Chatelierin kaava toimii suhteellisen hyvin alarajojen arvioinnissa, mutta tarkkoihin määrittelyihin kaava ei sovellu. Ylärajojen suhteen kaavan toimivuus on epävarmempaa. Vedyn ja hiilimonoksidin syttyvyyksien ylärajat ovat lähellä toisiaan vesihöyryä sisältävässä ilmassa, joten niiden seoksen syttyvyyden ylärajan voidaan jo lähtökohtaisesti olettaa olevan samaa luokkaa yksittäisten kaasujen syttyvyyden ylärajan kanssa.

6.2 Happipitoisuus ja inertoivat kaasut

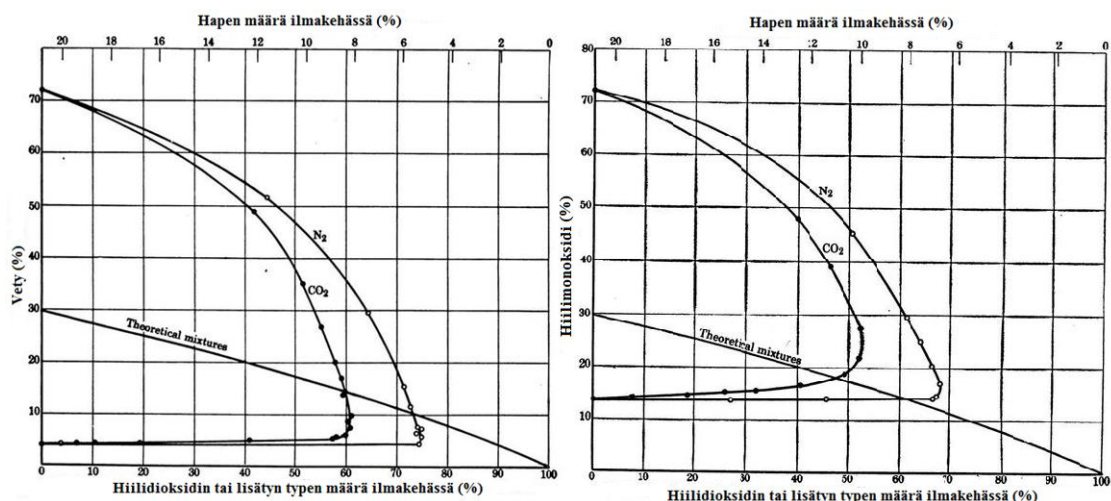
6.2.1 Yksittäiset kaasut

Taulukosta 4 löytyy pienimmät happipitoisuudet, joissa vety ja hiilimonoksidi ovat syttyviä. Taulukosta löytyvät myös inertoivien kaasujen (typpi ja hiilidioksidi) minimipitoisuudet, joissa syttymistä ei tapahdu. Mittauslaitteisto on sama tai samankaltainen kuin edellisessä luvussa on esitetty.

Taulukko 5. Pienin happipitoisuus, jossa vety ja hiilimonoksidi palavat ja alhaisimmat inertoivien kaasujen konsentraatiot, jossa syttymistä ei tapahdu. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C lämpötilassa.⁶

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Happipitoisuuden alaraja	Ilma-N ₂	til.-%	5	5,5
	Ilma-CO ₂	til.-%	6	7
Alhaisin inertoiva kaasupitoisuus	N ₂	til.-%	71	58
	CO ₂	til.-%	57	41

Alhaisin happipitoisuus, jossa vetykaasu on vielä syttyvää, on ilma-N₂-seoksessa 5 % ja ilma-CO₂-seoksessa 6 %. Hiilimonoksidilla vastaavat raja-arvot ovat 5,5 % ja 7 %. Vetykaasu ei enää syty, jos typpipitoisuus nousee ilma-N₂-seoksessa vähintään 71 %:iin. Hiilidioksidi toimii inertoivana kaasuna, jos sen konsentraatio on vähintään 57 %. Hiilimonoksidin inertointiin vaadittavat N₂ ja CO₂ -pitoisuudet ovat vetykaasua alhaisempia, niiden ollessa 58 % ja 41 %. Kuvassa 4 on esitetty kuvaaja vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajojen muutoksista hiilidioksidi- tai typpilisäyksen seurauksena.



Kuva 4. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajat ilmassa ja hiilidioksidi- tai typpilaimennuksen jälkeen (kuva muokattu).⁴

Inerttien kaasujen lisäyksellä ei ole juurikaan merkitystä vedyn syttyvyyden alarajaan, mutta yläraja alkaa laskea nopeasti inertin kaasun lisäämisen seurauksena. Inerttien kaasujen vaikutukset hiilimonoksidin syttymisrajoihin ovat hyvin samankaltaiset, mutta hiilidioksidilisäys nostaa jonkin verran syttyvyyden alarajaa suurilla hiilidioksidipitoisuuksilla.

6.2.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Palamiseen vaadittavista vähimmäishappipitoisuuksista ja inertoivien kaasujen minimipitoisuuksista vety-hiilidioksidiseoksissa on kirjallisuudessa saatavilla melko niukasti tietoa. Taulukon 6 tiedot ovat peräisin Zlochowerin⁹ ja tutkimusryhmän sekä Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksista. Zlochowerin⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta ei selviä yksiselitteisesti mittauksissa käytetyn astian koko. Ilmeisesti kyseessä oli kuitenkin 120 l paineastia, jonka sisähalkaisija oli 60 cm. Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän mittaukset tehtiin putkessa, jonka pituus oli 30 cm ja halkaisija 80 mm.

Taulukko 6. Pienin happipitoisuus, jossa vety-hiilimonoksidiseos palaa ja alhaisin typpikaasun konsentraatio, jossa syttymistä ei tapahdu. Arvot on määritetty 1 atm paineessa ja 25 °C lämpötilassa. Zlochowerin⁹ ja tutkimusryhmän tulos merkitty kursivilla.^{9,12}

H ₂	CO	Happipitoisuuden alaraja (%)	Alhaisin inertoiva typpipitoisuus
		Ilma-N ₂	N ₂ :H ₂ -CO
44	56	4,18	11,8 ± 0,7
62	38	4,18	14,3 ± 1,1
71	29	4,35	15,4 ± 1,3
50	50	4,8	-

Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa happipitoisuuden alaraja ei juurikaan muutu kasvavan vetykonsentraation mukana. Toisaalta yksittäisen vety- ja hiilimonoksidikaasun happipitoisuuden alarajat ovat valmiiksi hyvin lähellä toisiaan (taulukko 5), joten tulos on odotettu. Happipitoisuuden alarajat ovat Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa kuitenkin jonkin verran alhaisempia kuin Zlochowerin⁹ ja tutkimusryhmän tutkimuksessa määritetty arvo. Ne alittavat myös taulukossa 5 esitetyt happipitoisuuden alarajat erillisille kaasuille. Syy erilaisiin tuloksiin löytyy eurooppalaisesta standardista EN 1839¹⁴, jossa syttyvyyden määritelmä on selvästi aikaisempaa tiukempi. Siinä kaasu katsotaan syttyväksi, jos se kulkee vain 24 cm matkan sytyttimestä tai vaihtoehtoisesti liekin ja sytyttimen välissä on 10 cm rako. Amerikkalaisen tulkinnan mukaan standardissa on näin jo valmiiksi sisäänrakennettu turvakerroin, joka tulisi huomioida kaasujen paloturvallisuutta arvioitaessa.⁹

Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa määritettiin myös alhaisin inertoiva typpipitoisuus. Tulokset on ilmoitettu typen ja vety-hiilimonoksidiseosten välisinä suhdelukuina. Suhdeluku kasvaa lähes lineaarisesti kasvavan vetykonsentraation mukana ja tutkitulla alueella inertointiin vaadittaisiin typpikaasua noin 12 – 15,5 kertainen määrä vety-hiilimonoksidiseosten konsentraatioihin verrattuna. Tutkimuksessa ilmoitetaan inertoivaksi suhdeluvuksi typpi-vetyseokselle 17,3 ja typpi-hiilimonoksidiseokselle 5,1. Eli vaadittava typpimäärä on selvästi lähempänä vetykaasun raja-arvoa kuin hiilimonoksidin.

Tutkimustuloksia hiilidioksidin käytöstä vety-hiilimonoksidiseosten inertointiin ei löytynyt. Yksittäisten kaasujen kohdalla (taulukko 5) hiilidioksidi toimii jonkin verran tyypeä paremmin inertoivana kaasuna, joten sama ilmiö tapahtuu oletettavasti myös

vety-hiilidioksidiseosten kanssa. Samoin oletettavaa on, että inertointiin vaadittava hiilidioksidipitoisuus on lähempänä vetykaasun raja-arvoa.

Inertoivat kaasut eivät juuri vaikuta syttyvyyden alarajoihin, vaan ne laskevat syttyvyyden ylärajaa ja täten syttymisalue kapenee inertin kaasun lisäyksen seurauksena (kuva 4).^{4,12} Laimeat vety-hiilidioksidiseokset ovat näin ollen syttyviä inertointipisteeseen saakka.

6.3 Vesihöyry

6.3.1 Yksittäiset kaasut

Vesihöyry vaikuttaa vedyn syttymisrajoihin vastaavalla tavalla kuin hiilidioksidi tai typpi. Vesihöyryllä ei siis ole kovin suurta vaikutusta syttyvyyden alarajaan, mutta yläraja laskee nopeasti. Vetykaasun syttyminen estyy, kun vesihöyrypitoisuus nousee noin 60 %:iin ilma-vesihöyryseoksessa.¹⁵

Vesihöyryn vaikutus hiilimonoksidin syttyvyyteen ei ole yhtä selkeä, sillä hiilimonoksidia on hyvin vaikea saada syttymään täysin vedettömissä olosuhteissa. Tämä johtuu hiilimonoksidin ja hapen välisen reaktion korkeasta aktivoitumisenergiasta (> 2000 kJ/mol). Jos vesihöyryä on läsnä, (vety- ja) hydroksyyli-radikaalit ilmeisesti osallistuvat reaktioon, jolloin aktivoitumisenergia on huomattavasti pienempi.¹¹

Taulukoista 7 ja 8 löytyvät Kilchykin¹¹ tutkimuksessa määritetyt tulokset vesihöyrypitoisuuden vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin eri lämpötiloissa. Määrittäykseen käytetty mittauslaitteisto on samankaltainen kuin luvussa 5.1.1 esitetty (pituus 100 cm ja halkaisija 5,8 cm).

Taulukko 7. Vesihöyryn vaikutus hiilimonoksidin syttymisrajoihin eri lämpötiloissa 1 atm paineessa.¹¹

Vesihöyryn määrä ilmassa	Lämpötila (°C)							
	18		100		200		300	
	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja
~15 ppm	18,3	55,5	19,8	54,7	17,8	56,2	15,8	58,2
~1,2 %	13,6	67,2	12,8	69,3	11,3	72,7	10	73,6
3,2 %	-	-	11,4	73	10,0	77,2	8,7	78,9

Kilchykin¹¹ tutkimuksen mukaan syttymisrajat levenevät selvästi vesihöyrypitoisuuden kasvaessa ja kasvavan lämpötilan vaikutus syttymisrajojen suuruuteen on selvästi vesihöyrypitoisuuden vaikutusta vähäisempää. Vesihöyrypitoisuuden noustessa ilmassa noin 1,2 %:iin, syttyvyyden ylärajat nousevat noin 12 – 15 % -yksikköä. Myös alarajat laskevat useita % -yksiköitä. Syttymisrajat levenevät edelleen vesihöyrypitoisuuden noustessa 3,2 %:iin, mutta muutos on selvästi vähäisempää.

Taulukko 8. Vesihöyryn vaikutus hiilimonoksidin syttymisrajoihin 150 ja 300 °C:een lämpötiloissa 1 atm paineessa.¹¹

Vesihöyryn määrä ilmassa (%)	Lämpötila (°C)			
	150		300	
	Alaraja	Ylärajaja	Alaraja	Ylärajaja
~15 (ppm)	16	57,5	15,8	58,2
~0,3	12,1	70,5	10	73,7
3	10,9	76	8,7	78,9
4	10,9	75,1	-	-
5	11,2	74	-	-
10	11,7	68,6	9	72,5
20	12	58,4	9,5	63,5

Kun vesihöyrypitoisuus kasvaa yli 3 %:iin, alkavat syttymisrajat kaventua hitaasti. Tämä johtuu siitä, että vesihöyry laimentaa ilma-hiilidioksidiseosta. Käytännössä siis vesihöyryn laimentava vaikutus nousee reaktiota nopeuttavaa vaikutusta suuremmaksi.¹¹ Kun vesihöyrypitoisuus kasvaa noin 60 %:iin, ei hiilimonoksidi enää syty.¹⁵

6.3.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Vesihöyry toimii vedyn ja hiilimonoksidin seoksissa inertoivana kaasuna samaan tapaan kuin typpi ja hiilidioksidi. Syttyvyyden alarajat nousevat hitaasti kasvavan vesihöyrykonsentraation mukana ja ylärajat laskevat selvästi nopeammin. Taulukossa 9 on Kilchykin¹¹ tutkimuksesta löytyvät tulokset vesihöyryn vaikutuksesta vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin.

Taulukko 9. Vesihöyryn vaikutus vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin lämpötilassa 150 °C ja 1 atm paineessa.¹¹

Vesihöyryn määrä ilmassa (til.-%)	6 % H ₂ + 92 % CO		50 % H ₂ + 50 % CO	
	Alaraja	Yläraja	Alaraja	Yläraja
~1,2	9,8	78,6	4,9	78
5	10,0	74,5	5,5	72,5
10	11,0	68,8	5,9	66,4
20	11,5	57,6	6,2	55,4

6.4 Lämpötila

6.4.1 Yksittäiset kaasut

Taulukosta 10 löytyvät vedyn ja hiilidioksidin itsesyttymislämpötilat ja adiabaattiset liekin lämpötilat. Itsesyttymislämpötilat on määritetty avoimissa lasiastioissa, joiden tilavuus on vähintään 200 cm³.⁶

Taulukko 10. Vedyn ja hiilimonoksidin itsesyttymislämpötilat ja adiabaattiset liekin lämpötilat 1 atm paineessa.⁶

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Itsesyttymislämpötila	Ilma	°C	520	610
	O ₂	°C	~ 400	590
Adiabaattinen liekin lämpötila	Alaraja	°C	712	-
	Stoikiometrinen	°C	2045	2100

Hiilimonoksidin itsesyttymislämpötila ilmassa on 610 °C ja itsesyttymislämpötila hapessa on vain hieman alhaisempi. Vetykaasun itsesyttymislämpötila ilmassa on 520 °C ja itsesyttymislämpötila hapessa on vain noin 400 °C. Molempien kaasujen liekkien lämpötilat likimain stoikiometrisessä koostumuksessa ovat hieman yli 2000 °C, mikä käytännössä tarkoittaa suurinta liekin lämpötilaa, jolla vety ja hiilimonoksidi palavat. Vetykaasun liekin lämpötila lähellä syttyvyyden alarajaa on hieman yli 700 °C, tämä on myös pienin liekin lämpötila, jolla vetykaasu palaa.

Lämpötilan vaikutuksesta kaasujen syttymisrajoihin ei ilmeisesti toistaiseksi ole olemassa luotettavaa (riittävän iso astia ja pienitehoinen sytytin), korkeammissa lämpötiloissa ($> 100\text{ °C}$) saatua tutkimustietoa.¹⁶ Tiedossa on kuitenkin, että lämpötilan nostaminen leventää kaasujen syttymisaluetta.¹

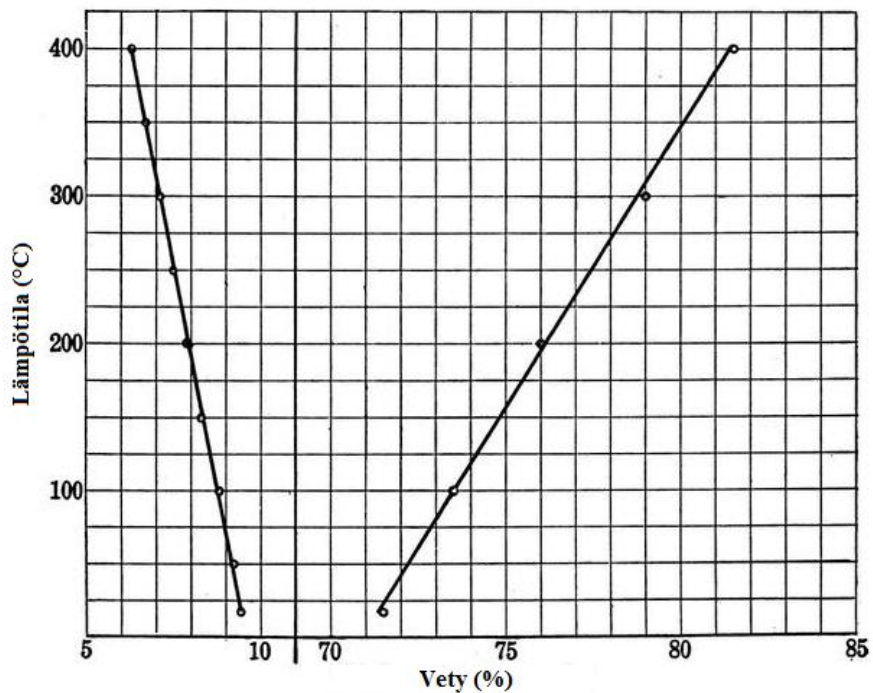
Kondon¹⁷ ja tutkimusryhmän tutkimuksesta löytyy tietoa lämpötilan vaikutuksesta hiilimonoksidin syttymisrajoihin pienillä lämpötiloilla (taulukko 11). Määritykset on tehty 12 l lasiastiassa, joka on lämmitetty ilmahauteella haluttuun lämpötilaan.

Taulukko 11. Lämpötilan vaikutus hiilimonoksidin syttymisrajoihin lämpötilavälillä $5\text{ °C} - 100\text{ °C}$ ja 1 atm paineessa.¹⁷

Lämpötila (°C)	Syttymisrajat (til.-%)	
	Alaraja	Yläraja
5	12,67	72,04
20	12,3	72,7
35	12,16	73,1
50	12,0	73,47
75	11,8	74,2
100	11,5	75,0

Lämpötilan noustessa hiilimonoksidin syttyvyyden alaraja laskee ja yläraja nousee odotetusti. Rajojen muutokset ovat melko pieniä ja likimain lineaarisia.

Lämpötilan vaikutusta hiilimonoksidin ja vedyn syttymisrajoihin on tutkittu myös useissa muissa tutkimuksissa^{4,11,18}, mutta määritykset on tehty pienikokoisissa astioissa. Näissä tutkimuksissa lämpötilan vaikutusta on tutkittu jopa 400 °C lämpötilaan saakka. Syttymisrajojen muutokset lämpötilan noustessa ovat olleet yleensä melko lineaarisia. Alaraja on laskenut hitaasti ja yläraja noussut hieman nopeammin. Kuvassa 5 on esitetty esimerkkinä vetykaasun syttymisrajojen lämpötilariippuvuus Cowardin ja Jonesin⁴ raportista. Määritykset on tehty suljetussa putkessa, jonka halkaisija on 2,5 cm ja pituus 150 cm. Liekin kulkusuunta on ollut alaspäin.

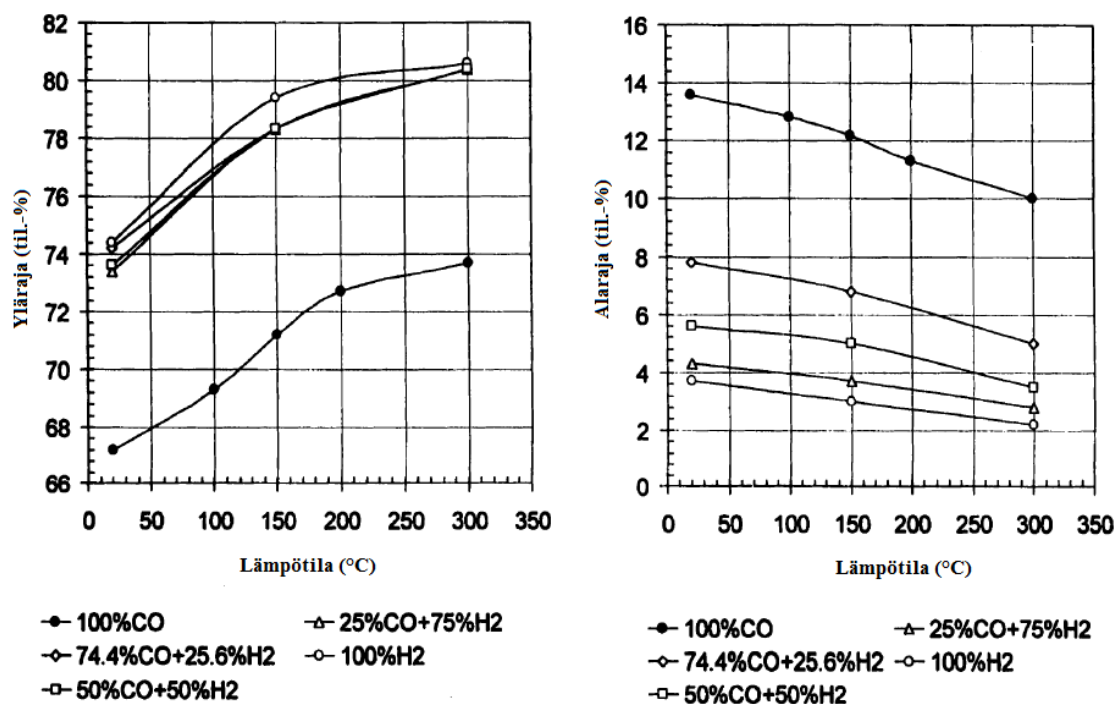


Kuva 5. Lämpötilan vaikutus vedyn syttymisrajoihin (kuva muokattu).⁴

Yleisesti on tiedossa, että lämpötilan nostaminen leventää syttymisrajoja ja useiden tutkimusten perusteella tämä muutos syttymisrajoissa vaikuttaisi olevan melko lineaarinen. Yleisesti hyväksyttyä, taulukoitua tietoa lämpötilan vaikutuksista kaasujen syttyvyyteen ei kuitenkaan ole olemassa.

6.4.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset

Kilchykin¹¹ ja Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksissa on tutkittu lämpötilan vaikutuksia vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoihin, mutta kuten edellä on mainittu, on tutkimukset tehty melko pienissä astioissa. Tutkimusten tuloksia löytyy kuvasta 6 ja taulukosta 12.



Kuva 6. Lämpötilan vaikutus vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajoihin Kilchykin¹¹ tutkimuksessa (kuva muokattu).

Kilchykin¹¹ tutkimuksessa syttyvyyden alarajat laskevat melko lineaarisesti lämpötilan noustessa. Isoilla hiilimonoksidikonsentraatioilla alaraja laskee hieman pieniä konsentraatioita nopeammin. Tässä tutkimuksessa ylärajan kasvu hidastui selvästi noin 150 °C:een lämpötilassa.

Taulukko 12. Lämpötilan vaikutus vety-hiilimonoksidiseoksen syttymisrajoihin Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa.

H ₂	CO	Syttymisrajat (%)	Lämpötila (°C)		
			25	100	200
44	56	Alaraja	6,0	5,4	4,4
		Yläraja	74,8	77,2	80,4
62	38	Alaraja	4,8	4,4	4,2
		Yläraja	75,0	76,8	80,0
71	29	Alaraja	4,4	4,0	3,8
		Yläraja	74,4	76,0	80,4

Van den Schoorin¹² ja tutkimusryhmän tutkimuksessa vaikutukset molempiin syttymisrajoihin ovat jälleen melko lineaariset. Suurilla vetykonsentraatioilla syttyvyyden alaraja laskee vain vähäisesti lämpötilan noustessa. Ylärajojen kasvuun muuttuvalla vetykonsentraatiolla ei juuri ole vaikutusta.

Tutkimuksia, joissa vety-hiilimonoksidiseosten syttymisrajoja olisi tutkittu yli 300 °C:een lämpötiloissa, ei löytynyt. Yleisesti on kuitenkin tiedossa, että syttymisrajat levenevät nousevan lämpötilan mukana. Tässä ja edellisessä kappaleessa esitettyjen tutkimusten perusteella ainakin alaraja vaikuttaisi muuttuvan melko lineaarisesti lämpötilan mukana. Alarajan lasku vaikuttaisi olevan kohtuullisen hidasta, mutta varsinkin vetykaasun tapauksessa syttyvyyden alaraja on jo lähtötilanteessa alhainen ja alenee lämpötilan noustessa edelleen. Ja esimerkiksi Kilchykin¹¹ tutkimuksessa (kuva 6) vedyn syttyvyyden alarajaksi saatiin 300 °C:een lämpötilassa vain noin 2 %.

6.5 Sytytin

Riittävän voimakas sytytin aiheuttaa palavassa kaasuseoksessa jonkin verran palamista, vaikka kaasuseos olisi niin laimea, että se ei kykene ylläpitämään liekkiä itse. Tällainen palaminen loppuu välittömästi, kun sytytyslähde poistetaan. Hyvin heikot sytyttimet eivät toisaalta välttämättä sytytä kaasua, vaikka kaasun konsentraatio olisikin syttymisrajojen sisällä (yleensä rajojen lähistöllä). Käytännössä siis käytetty sytytin tai sen voimakkuus ei vaikuta kaasujen syttymisrajoihin, vaan on olemassa tietyn suuruinen minimienergia, joka kaasun syttymiseen vaaditaan.⁴

Taulukosta 7 löytyvät alhaisimmat syttymisenergiat vedylle ja hiilimonoksidille.

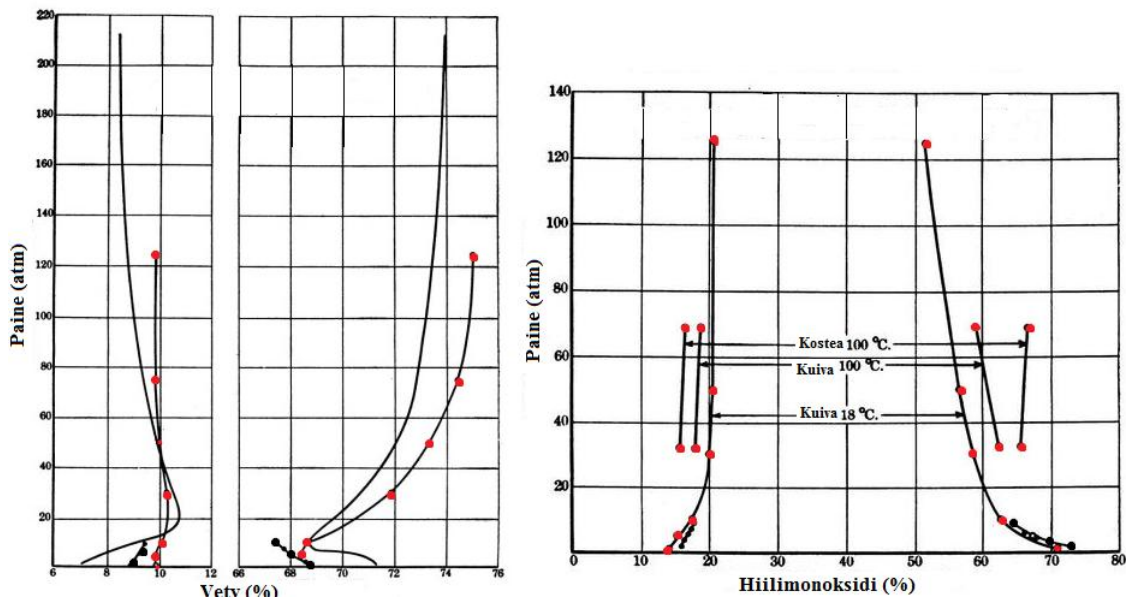
Taulukko 7. Vedyn ja hiilimonoksidin syttymisenergiat.^{6,19}

Ominaisuus		Yksikkö	H ₂	CO
Alhaisin syttymisenergia	Ilma	mJ	0,017	< 0,3
	Happi	mJ	0,0012	-

Alhaisin syttymisenergia saavutetaan kun polttoaineen konsentraatio on lähellä stoikiometristä koostumusta.¹ Vetykaasulla alhaisin syttymisenergia ilmassa on 0,017 mJ ja hapessa vielä kertalukua pienempi. Hiilimonoksidin alhaisin syttymisenergia on selvästi vedyn arvoa suurempi, mutta tarkkaa arvoa ei ollut saatavilla.

6.6 Paine

Yleisesti paineen vaikutus kaasujen syttymisrajoihin on melko monimutkainen ilmiö, johon ei ole olemassa yleistä vaikutusmallia. Sen sijaan paine vaikuttaa eri kaasuissa ja kaasuseoksissa eri tavalla.⁴ Lisäksi tutkimustuloksia paineen vaikutuksesta vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajoihin on vaikea löytää. Tässä esitetään lyhyesti Cowardin ja Jonesin⁴ raportista löytyneitä tuloksia (kuva 6).



Kuva 6. Paineen vaikutus vedyn ja hiilimonoksidin syttymisrajoihin yli 1 atm paineissa (kuva muokattu). Punaisella täplällä merkityt tulokset on määritetty pallon muotoisessa astiassa, jossa sytytys on tapahtunut astian keskellä. Muut tulokset on määritetty sylinterin muotoisessa astiassa, jossa liekki on kulkenut alaspäin.⁴

Hiilimonoksidin syttymisrajat kaventuvat paineen kasvaessa. Alle 20 atm paineissa rajojen kaventuminen tapahtuu nopeasti, mutta paineen noustessa muutosvauhti hidastuu huomattavasti. Syttymisen alaraja ei juuri muutu yli 20 atm paineissa. Vedyn syttymisrajojen muutokset paineen kasvaessa ovat selvästi monimutkaisemmat. Aluksi syttymisrajat kaventuvat paineen nousun myötä, mutta suuremmilla paineilla syttymisrajat alkavat taas leventyä.

Ominaisuus	Yksikkö	Vety, H ₂	Hiilimonoksidi, CO
Palonopeus	cm/s	326	52

Räjähdysnopeus			
----------------	--	--	--

7. Pohdinta ja yhteenveto

8. Viitteet

1. Bjerketvedt, D., Bakke, J. R., Van Wingerten, K. Journal of Hazardous Materials, 52, **1997**, 1 – 150.
2. Van den Bosch, C. J. H., Weterings, R. A. P. M. *Methods for the calculation of physical effects – due to releases of hazardous materials (liquids and gases) – CPR 14E*, Committee for the Prevention of Disasters, **2005**. s. 5.13, 5.14, 5.21.
3. Tikka, P. *Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy*. Paperi Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2008**. s.101 – 102.
4. Coward, H. F., Jones, G. W. *Limits of flammability of gases and vapors*. Bureau of Mines, Bulletin 503, **1952**. s. 1 – 6, 108, 130.
5. Kondo, S., Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. Fire Safety Journal, 41, **2006**. s. 406 – 417.
6. Kuchta, J M. *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries- A Manual*. Bulletin 680. Bureau of Mines, **1985**. s. 14, 25 – 41.
7. *Opetusmoniste voimalaitoskäyttäjille. Moniste 12: Lipeäosastot, Soodakattila*. Metsäteollisuuden Työnantajaliitto, **1979**. s. 39 – 41, 60 – 63.
8. *Kattilalaitosten turvallisuusohjeet. Soodakattilat KLTK 7*, **1997**. s. 3.
9. Zlochover, I. A., Green, G. M. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 22, **2009**. s. 499 – 505.
10. Coward, H. F., Carpenter, C. W., Payman W. *The Dilution Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures. Part III. The Lower Limits of some Mixed Inflammable Gases with Air. Part IV. The Upper Limits of some Gases, Singly and Mixed, in Air*. Journal of the Chemical Society, vol 115, **1919**, s. 27 – 36.
11. Kilchyk, V. *Flammability Limits of Carbon monoxide And Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures in Air at Elevated Temperatures*. Master`s Thesis, university of Calgary, **2000**. s. 25 – 33.

12. Van den Schoor, F., Norman, F., Vandermeiren, K., Verplaetsen, F., Berghmans, J., Van den Bulck, E. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, **2009**. s. 2069 – 2075.
13. Karim, G. A., Wierzba, I., Boon, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10, **1985**. s. 117 – 123.
14. EN 1839. *Determination of explosion limits of gases and vapours*. Brysseli: Euroopan Standardisointikomitea, **2003**.
15. Yeaw, J. S., Shinidman. *The Extinction of Gas Flames by Steam*. A.G.A Proceedings, 20, **1938**. s. 717 – 745.
16. Zlochow, I. A. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, **2012**. s. 555 – 560.
17. Kondo, S., Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. *Journal of Hazardous Materials*, 187, **2011**. s. 585 – 590.
18. Wierzba, I., Wang, Q. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, **2006**. s. 485 – 489.
19. McAllister, S., Chen, J-Y., Fernandez-Pello, A. C. *Fundamentals of Combustion Processes*. Mechanical Engineering Series, Springer Science + Business Media, **2011**. s. 288
20. Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. *Poltto ja palaminen*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **2002**. s. 522 – 554.

HOX: karim löytyy kilchykin tutkimuksesta! s. 67!!

Liite 6

OY

**Aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihien toimintamekanismin
selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä
– alustava raportti 19.6.2012**

AKTIIVIIHILILAATUJEN VERTAILU JA
AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN
SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ
- TUTKIMUSRAPORTTI



Tiivistelmä

Tämä tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja jatkoa aiemmalle tutkimukselle ”Aktiivihiihi, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentämisessä”.¹ SKYREC-projektissa on tutkittu aktiivihiihiin käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen poistossa vuosina 2009 – 2011. Aiheesta on valmistunut pro gradu –työ², raportti¹ jatkotutkimushankkeen tuloksista ja tieteellinen julkaisu³.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää aiemmissä tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä kuten aktiivihiihiin tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiihilaitteiden väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiihiin suodatusprosessin toiminnan seurannassa. Tutkimuksen tavoitteena on myös selvittää impregnoitun aktiivihiihiin sekä otsonin ja vetyperoksidin käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Tutkimuksen kirjallisuusosassa käsitellään aktiivihiihiin toimintamekanismia. Aktiivihiihiin toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Tutkimuksen rahoitti Suomen Soodakattilayhdistys ry ja toteutti JP-analysis. Lisäksi yhteistyötahoina olivat Oulun yliopiston kemian laitos ja Stora Enso Oy. Aktiivihiihiin tutkimukseen saatiin Haarla Oy:ltä (Chemviron Carbon) ja Brenntag Nordic Oy:ltä (Norit). Tutkimusta tehtiin sekä Oulun yliopiston kemian laitoksella (laboratoriokokeet) että Stora Enson Nuottasaaren tehtaalla (pilot-kokeet).

Pilot-kokeiden tulosten perusteella kaikkien aktiivihiihiin, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta¹, jossa osoitettiin aktiivihiihiin suodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Eri kaupallisten aktiivihiihiin välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyysillä. Pilot-kokeiden tulosten perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemättömää aktiivihiihiin happopestyn aktiivihiihiin sijaan. Tehtyjen laboratoriokokeiden tulosten perusteella

impregnoidut aktiivihielet eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihieiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä. Impregnoidut aktiivihielet poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat.

Projektin yhteistyötahot:



SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

KIRJALLISUUSOSA: AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

1 Johdanto.....	6
2 Raakaveden orgaaninen aines.....	7
3 Yleistä aktiivihiihluodotuksesta	7
4 Orgaanisen aineksen adsorptio aktiivihiileen	8
5 Aktiivihiihen reaktiomekanismi	9
6 Yhteenveto.....	9

KOKEELLINEN OSA: AKTIIVIIHILILAAATUJEN VERTAILU JA AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

7 Tutkimuksen tarkoitus.....	10
8 Pilot-mittakaavan kokeet.....	10
8.1 Aktiivihiihlien vertailu	10
8.2 Hapetus ja aktiivihiihluodatus	12
8.2.1 Otsoni.....	13
8.2.2 Vetyperoksidi	15
8.2.3 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	15
8.3 Aktiivihiihi ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuina.....	16
9 Laboratoriokokeet	16
9.1 Aktiivihiihen katalysointi	16
9.1.1 Hopeoitu aktiivihiihi.....	16
9.1.2 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidut aktiivihiihet.....	17
10 Pilot-mittakaavan kokeiden tulokset	18
10.1 Aktiivihiihlien vertailukokeiden tulokset	18
10.1.1 TOC-tulokset	18
10.1.2 Johtokykytulokset	19
10.1.3 Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset.....	20

10.1.4 LC-OCD-tulokset	21
10.1.5 LC-OCD ja TOC-tulosten vertailu	24
10.1.6 Ominaispinta-ala määritykset.....	26
10.1.7 Virtausnopeuden vaikutus mittaustuloksiin	26
10.2 Hapetus ja aktiivihilisuodatuskokeiden tulokset.....	27
10.2.1 Otsoni.....	27
10.2.2 Vetyperoksidi	27
10.2.1 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	28
10.3 Aktiivihili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna kokeiden tulokset.....	29
11 Laboratoriokokeiden tulokset	30
11.1 Aktiivihilen katalysointikokeiden tulokset	30
11.1.1 Aktiivihilen huuhtelu	30
11.1.2 Hopeoitu aktiivihili.....	30
11.1.3 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoitunut aktiivihilet.....	33
12 Yhteenveto	38
12.1 Tehtaan kokeet	38
12.2 Laboratoriokokeet.....	38
13 Jatkotutkimuskohteet.....	39
14 Kirjallisuusluettelo	40
15 Liitteet.....	41

KIRJALLISUUSOSA: AKTIIVIIHILEN REAKTIOMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESSISSÄ

1 Johdanto

Viimeisten kahdenkymmenen vuoden aikana on alettu kiinnittää enemmän huomiota kattilalaitosten vesi-höyry-kierrossa esiintyviin orgaanisiin epäpuhtauksiin.³ Orgaaniset epäpuhtaudet voivat jo pieninä pitoisuuksina aiheuttaa merkittäviä ongelmia vesi-höyry-kierrossa. Orgaanisten epäpuhtauksien lähteitä ovat raakavesi (suurin osa raakaveden orgaanisesta aineesta on peräisin luonnosta) ja orgaaniset kattilavesikemikaalit sekä epäpuhtaudet, kuten öljyt tai ioninvaihtohartsien hajoamistuotteet. Orgaaninen aines hajoaa vesi-höyry-kierron korkeassa lämpötilassa ja paineessa alhaisen molekyylipainon orgaanisiksi hapoiksi, ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi. Hiilidioksidi ja orgaaniset hapot voivat aiheuttaa vesi-höyry-kierrossa korroosioriskin.

2 Raakaveden orgaaninen aines

Suurin osa raakaveden orgaanisesta aineksesta on peräisin luonnosta.⁴ Luonnon orgaanista ainesta (NOM) syntyy mikrobien hajottaessa kasvien ja eläinten jätteitä. NOM voidaan luokitella LC-OCD-menetelmän avulla kuuteen ryhmään, jotka ovat biopolymeerit (polysakkaridit ja proteiinit), humusaineet, humusaineiden hajoamistuotteet, alhaisen molekyylipainon hapot, alhaisen molekyylipainon neutraalit yhdisteet ja hydrofobinen orgaaninen hiili.⁵

NOM koostuu pääosin humusaineista, jotka jaetaan liukoisuutensa perusteella kolmeen jakeeseen.⁶ Jakeiden osuudet voivat vaihdella vuodenaikojen mukaan. Fulvohappo liukenee veteen kaikissa pH-arvoissa. Humushapon liukoisuus veteen on suurempi emäksisissä olosuhteissa kuin happamissa. Humiini ei liukene veteen missään pH-olosuhteissa. Humusaineet käsittävät laajan valikoiman vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä eikä sille voida esittää yhtenäistä rakennekaavaa. Funktionaaliset ryhmät määräävät humuksen kemialliset ominaisuudet. Humuksen tyypillisimmät funktionaaliset ryhmät ovat karboksyyli-, fenoli-, hydroksyyli-, karbonyyli-, metoksi- ja kinoniryhmät. Luonnonvesissä humus on negatiivisesti varautunut johtuen fenoli- ja karboksyylihapporyhmien ionisaatiosta.

3 Yleistä aktiivihiiლისuodatksesta

Orgaanisen aineksen ominaisuudet kuten molekyylipaino, vesiliukoisuus, varaus ja kyky muodostaa vetysidoksia aktiivihiiilen pinnan kanssa, vaikuttavat orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiileen.⁷ Orgaanisen aineksen adsorptioon vaikuttavat myös aktiivihiiilen fysikaaliset (pinta-ala sekä huokosten koko, muoto ja määrä) ja kemialliset ominaisuudet (pinnan funktionaalisten ryhmien varaus, tyyppi ja määrä). Lisäksi liuoksen pH, ionivahvuus ja kovuus vaikuttavat orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiileen. Johtuen monista vaikuttavista tekijöistä, orgaanisen aineksen adsorption nopeutta ja määrää aktiivihiiileen on vaikea arvioida.

4 Orgaanisen aineksen adsorptio aktiivihilleen

Orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihilleen vaikuttavat fysikaaliset vaikutukset sekä kemialliset ja elektrostaattiset vuorovaikutukset.⁷ Fysikaaliset vaikutukset vaikuttaisivat olevan tärkein orgaanisen aineksen adsorboitumiseen vaikuttava tekijä ja elektrostaattiset vuorovaikutukset toiseksi tärkein tekijä.

Fysikaaliset vaikutukset johtuvat pääasiassa orgaanisen aineksen molekyylipainojakauman ja aktiivihillen huokoskokojakauman suhteesta.⁷ Orgaanisen aineksen adsorptio tapahtuu pääasiassa aktiivihillen leveydeltään 1-2 nm ja 2-50 nm huokosissa. Adsorptiota ei juuri tapahdu aktiivihillen leveydeltään alle 1 nm huokosiin. Orgaanisesta aineksesta suuren molekyylipainon jae (molekyylipaino yli 10 000 g/mol) ei adsorboidu helposti. Aktiivihillisuodatus edeltävä koagulaatio poistaa kuitenkin yleensä hyvin tämän jakeen. Aktiivihillisuodatus poistaa hyvin orgaanisen aineksen keskitason molekyylipainon jakeen (molekyylipaino n. 500-4000 g/mol). Alhaisen molekyylipainon jakeen yhdisteet voivat olla melko hydrofiilisiä ja siten huomattavasti adsorboituvia, vaikka ne kokonsa puolesta voisivat olla aktiivihillisuodatuksella hyvin poistettavia.

Adsorbaatin, adsorbentin pinnan ja vesimatriisin ominaisuudet vaikuttavat kemiallisiin vuorovaikutuksiin.⁷ Aktiivihillen huokosten kokonaispintavaraus voi olla positiivinen, negatiivinen tai neutraali riippuen liuoksen pH:sta sekä aktiivihillen raaka-aineesta ja aktivointiprosessista.

Adsorbentin pinnan ja adsorbaatin väliset elektrostaattiset vuorovaikutukset voivat olla joko adsorptiota suosivia, mikäli adsorbentin pinta on positiivisesti varautunut tai adsorptiota vastustavia, mikäli aktiivihillen pinta on negatiivisesti varautunut.^{8,9} Aktiivihillen pinnan varausta voidaan muuttaa pH:ta muuttamalla. Adsorboituneiden NOM-molekyylien välillä esiintyvä lateraalinen elektrostaattinen repulsio vastustaa adsorptiota. Lisäksi aktiivihilleen adsorboituneen orgaanisen aineksen ja vedessä olevan orgaanisen aineksen välillä esiintyy adsorptiota vastustavaa repulsiota. Negatiivisesti varautuneen orgaanisen aineen adsorboituessa aktiivihillen pinnalle, pintaan kertyy varausta, jolloin kaksi jälkimmäistä vuorovaikutusta tulevat hallitseviksi elektrostaattisiksi vuorovaikutuksiksi.

5 Aktiivihiiilen reaktiomekanismi

Khraisheh *et al.*¹⁰ ovat tutkineet kineettisten mallien soveltamista kuvaamaan humuksen poistoa vedestä aktiivihiiiliadsorbentin avulla. Humuksen adsorption kinetiikka voidaan jakaa neljään vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on advektio, jossa veden virtauksen avulla humusaine siirtyy lähelle adsorbentin pintaa ja humusaineen konsentraatio pinnalla kasvaa suureksi. Toinen vaihe on ulkoinen diffuusio, jossa humusmolekyyli siirtyy diffuusiokalvon läpi. Kolmas vaihe on sisäinen diffuusio, joka sisältää huokosdiffuusion ja pintadiffuusion lopulliseen adsorptiopaikkaan. Neljännessä vaiheessa tapahtuu joko kemiallinen adsorptio eli kemisorptio tai fysikaalinen adsorptio eli fysisorptio. Neljäs vaihe on tyypillisesti nopein eikä se siis ole adsorption nopeuden määräävä vaihe. Khraisheh *et al.* ovat tutkineet humuksen adsorptiota aktiivihiiileen panoskokeiden avulla. Panoskokeissa liuosta sekoitetaan jatkuvasti, joten myöskään ensimmäinen vaihe ei määrää adsorption nopeutta. Khraisheh *et al.* ovatkin päätelleet adsorption nopeuden määräävän vaiheen olevan joko sisäinen tai ulkoinen diffuusio. Tutkimuksessaan Khraisheh *et al.* tulivat siihen johtopäätökseen, että sisäinen diffuusio on päämekanismi humuksen adsorptiossa aktiivihiiileen. Tosin aktiivihiiili sisältää paljon mikrohuokosia, jotka voivat tukkiutua suurista molekyyleistä, mikä vähentää tämän kineettisen mallin soveltamista.

6 Yhteenveto

Orgaanisen aineksen adsorptioon aktiivihiiileen vaikuttavat sekä orgaanisen aineksen ominaisuudet, aktiivihiiilen ominaisuudet että liuoksen ominaisuudet. Tämän kirjallisuusselvityksen tekohetkellä ei löytynyt yhtään tutkimusta aktiivihiiilen toimintamekanismin selvittämisestä ionivaihdetuissa vesissä. Tällä hetkellä aktiivihiiilen tarkkaa toimintamekanismia ionivaihdetuissa vesissä ei tunneta.

KOKEELLINEN OSA: AKTIIVIIHIILILAATUJEN VERTAILU JA AKTIIVIIHIILEN REAKTIOMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

7 Tutkimuksen tarkoitus

Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla eri aktiiviihiililaatuja orgaanisen aineksen poistossa soodakattilalaitoksen lisävedestä. Vertailua varten saatiin kolme happopestyä aktiiviihiiltä ja yksi happopesemätön aktiiviihiili (pilot-kokeet). Pilotkokeina testattiin myös hapettimen (otsoni, vetyperoksidi sekä otsoni ja vetyperoksidi yhdessä) vaikutusta aktiiviihiilisuodatuksen orgaanisen aineksen poistotehoon. Tutkimuksessa tutkittiin myös kaupallista hopealla impregnoitua aktiiviihiiltä sekä itsevalmistettuja raudalla impregnoituja aktiiviihiiliä (laboratoriokokeet).

8 Pilot-mittakaavan kokeet

8.1 Aktiiviihiilien vertailu

Aktiiviihiililaatujen välinen vertailu toteutettiin kuvan 1 mukaisella pilot-laitteistolla Stora Enson Nuottasaaren tehtaalla. Vertailukokeessa eri aktiiviihiililaaduilla $\frac{3}{4}$ täytettyihin ja tilavuudeltaan n. 5 litran pilot-suodattimiin johdettiin ylhäältä alaspäin täyssuolapoistettua vettä (TSP-vesi). Pilotointi toteutettiin kolmella eri happopestyllä aktiiviihiililaadulla (AQUACARB 607C, CPG-LF, GAC 1240 PLUS) ja yhdellä ei-happopestyllä aktiiviihiililaadulla (GCN 1240). Aktiiviihiilten tekniset tiedot on esitetty taulukossa 1. Yhtä aktiiviihiililaaduista (CPG-LF) laitettiin kahteen eri suodattimeen, jolloin saatiin rinnakkaisnäytteet. Aktiiviihiilisuodatinten jälkeen asennettiin tilavuudeltaan n. 5 litran sekavaihdin, josta täytettiin $\frac{1}{4}$ Purolite MB400-sekaioninvaihtomassalla. Samaa sekavaihdinta käytettiin vuorollaan eri aktiiviihiilisuodatinten jälkeen. Aktiiviihiilet laitettiin huuhteluun 2.3.2012 ja mittaukset aloitettiin 5.3.2012.

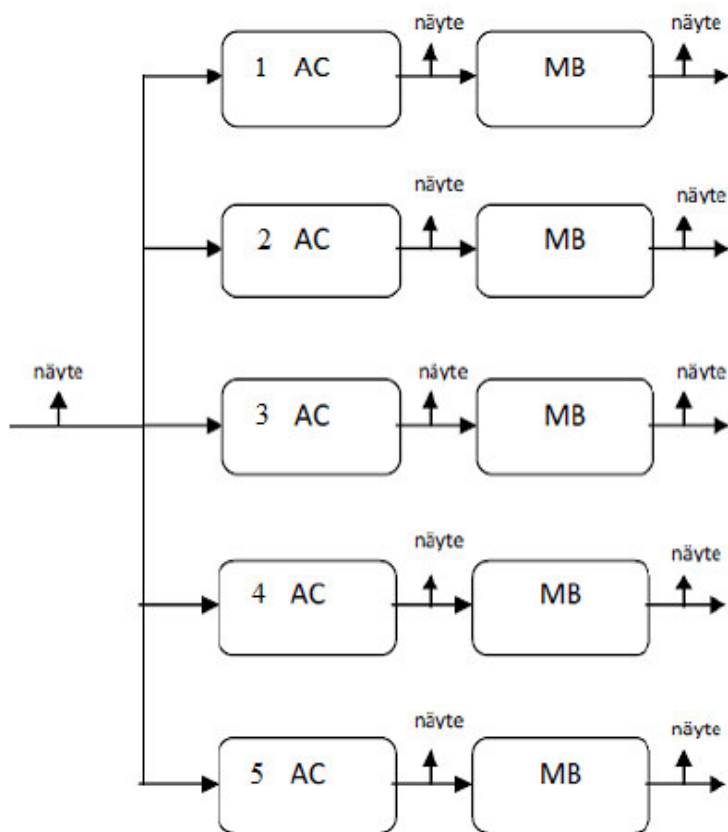


Kuva 1. Aktiivihiilien vertailukokeiden tutkimuslaitteisto. Käytetyt aktiivihiilet olivat 1. GAC 1240 PLUS, 2. CPG-LF 1, 3. AQUACARB 607C, 4. GCN 1240, 5. CPG-LF 2.

Taulukko 1. Aktiivihiilien vertailukokeissa käytettyjen aktiivihiilten tekniset tiedot.

	Norit GAC 1240 PLUS	CPG-LF 12X40	AQUACARB 607C 14X40	Norit GCN 1240
Valmistusmateriaali	Kivihiili	Kivihiili	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori
Partikkelikoko	0,425–2 mm	1,2–1,4 mm	0,425–1,40 mm	0,425–1,7 mm
Jodiluku	> 950 mg/g	> 950 mg/g	1100 mg/g	> 1000 mg/g
Tuhkapitoisuus	(ei ilmoitettu)	< 0,5 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)

Kokeita tehtiin kahdella eri virtausnopeudella, jotka olivat n. 9 l/h 2.3.2012-20.3.2012 ja n. 25 l/h 21.3.2012-30.4.2012. Aktiivihiilisuodatetuista ja sekavaihtimen jälkeisistä vesistä mitattiin silikaattipitoisuutta sekä kalsium, magnesium ja natrium pitoisuuksia ja jatkuvatoimisesti johtokykyä. Aktiivihiilistä otettiin näytteitä ominaispinta-alamäärityksiin. Kokeista otettiin myös kuvan 2 mukaisesti näytteitä TOC ja LC-OCD analyysyjä varten.



Kuva 2. Näytteenottopisteet aktiivihiilien vertailukokeissa. Kuvassa AC = aktiivihiili ja MB = sekavaihdin.

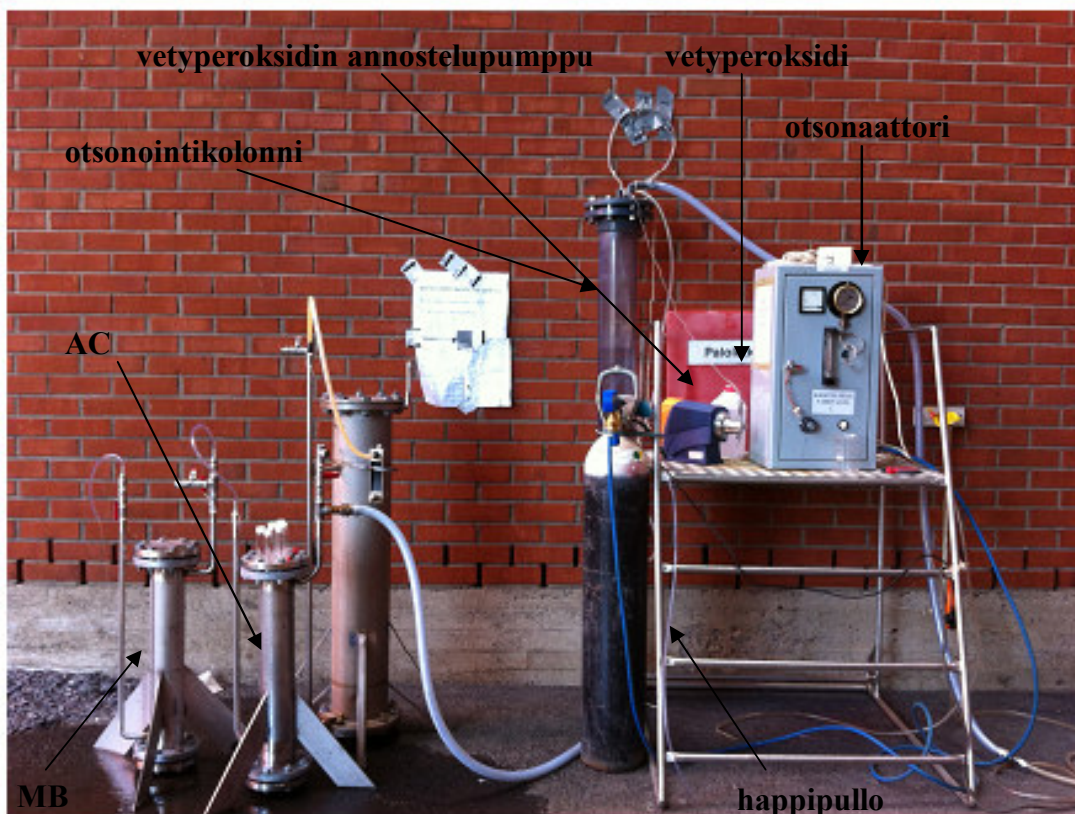
8.2 Hapetus ja aktiivihiilisuodatus

Tutkimuksessa testattiin myös hapettimen käyttöä ennen aktiivihiilisuodatusta orgaanisten yhdisteiden poistossa täyssuolapoistetusta vedestä. Hapettimina käytettiin vetyperoksidia ja otsonia.

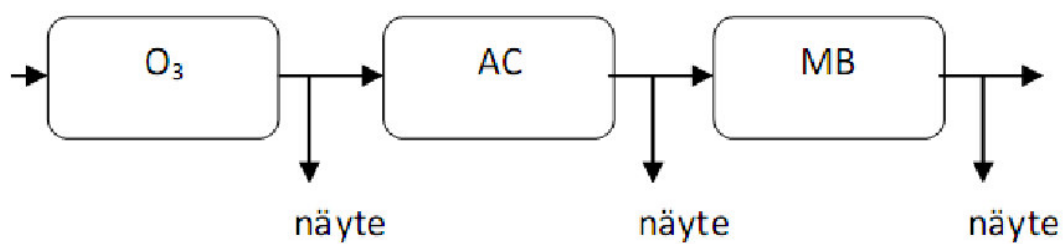
8.2.1 Otsoni

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

Otsonointi- ja vetyperoksidikokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Otsoni tuotettiin pilot-kokoisella otsonaattorilla (Hermann LO-50-1) hapestaa. Tuotetun otsonin määrää on mahdollista säätää hapen virtaamaa ja jännitettä muuttamalla. Tässä tutkimuksessa hapen virtaama oli 40 l/h ja jännite 220 V, jolloin tuotetun otsonin määrä oli n. 54,73 mg O₃/min. Tuotettu otsoni johdettiin otsonointikolonnein (tilavuus n. 45 l), jossa se reagoi täyssuolapoistetun veden kanssa noin 40 minuuttia. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). Kokeissa otettiin näytteitä tunnin otsonoinnin jälkeen kuvan 4 mukaisesti TOC-määrityksiä varten.



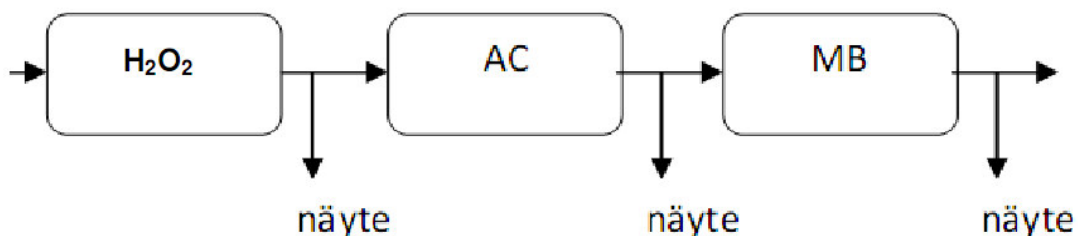
Kuva 3. Pilot-mittakaavan hapetus ja aktiivihiilisuodatuskokeiden laitteisto. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.



Kuva 4. Näytteenottopisteet otsonointikokeissa. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.

8.2.2 Vetyperoksidi

Vetyperoksidikokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Vetyperoksidin annostelu toteutettiin pumpun avulla. Vetyperoksidin annostus oli 1 ppm. Vetyperoksidi annosteltiin 45 l:n kolonniin, jossa sen annettiin vaikuttaa n. 40 minuutin ajan. Tämän jälkeen vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). TOC-analyysyä varten näytteet otettiin ennen vetyperoksidiannostelua ja tunti vetyperoksidin annostelun jälkeen. Näytteidenottokohdat kokeessa on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Vetyperoksidikokeiden näytteenottokohdat. Kuvassa MB = sekavaihdin, AC = aktiivihiilisuodatin.

8.2.3 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus

Lisäksi testattiin vetyperoksidin ja otsonin yhteisvaikutusta humuksen pilkkoutumiseen. Yhteisvaikutuskokeissa käytettiin kuvan 3 mukaista laitteistoa. Otsoni tuotettiin pilot-kokoisella otsonaattorilla (Hermann LO-50-1) hapesta. Tuotettu otsoni johdettiin otsonointikolonnein (tilavuus n. 45 l), johon annosteltiin myös vetyperoksidi. Vetyperoksidin annostus oli 1 ppm. Otsoni ja vetyperoksidi reagoivat täyssuolapoistetun veden kanssa noin 40 minuuttia. Hapetuksella käsitelty TSP-vesi johdettiin virtausnopeudella 0,8 l/min aktiivihiilisuodattimelle (CPG-LF, tilavuus n. 5 l) ja edelleen sekavaihtimeen (Purolite MB400, tilavuus n. 5 l). Yhteisvaikutuskokeissa otettiin näytteitä TOC-määrittäystä varten vastaavasti kuin otsonointi- ja vetyperoksidikokeissa.

8.3 Aktiivihiihi ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna

Aiemmassa tutkimuksessa havaitun perusteella arveltiin aktiivihiihen ja sekaioninvaihtomassan sekoitettuna samaan suodattimeen toimivan jopa paremmin kuin erillisissä suodattimissa. Tehtiin koe, jossa aktiivihiihiltä sekoitettiin sekaioninvaihtomassan (Purolite MB400) kanssa tilavuudeltaan n. 5 litran suodattimeen. Kokeesta otettiin ennen ja jälkeen suodattimen näytteet TOC-mittausta varten.

9 Laboratoriokokeet

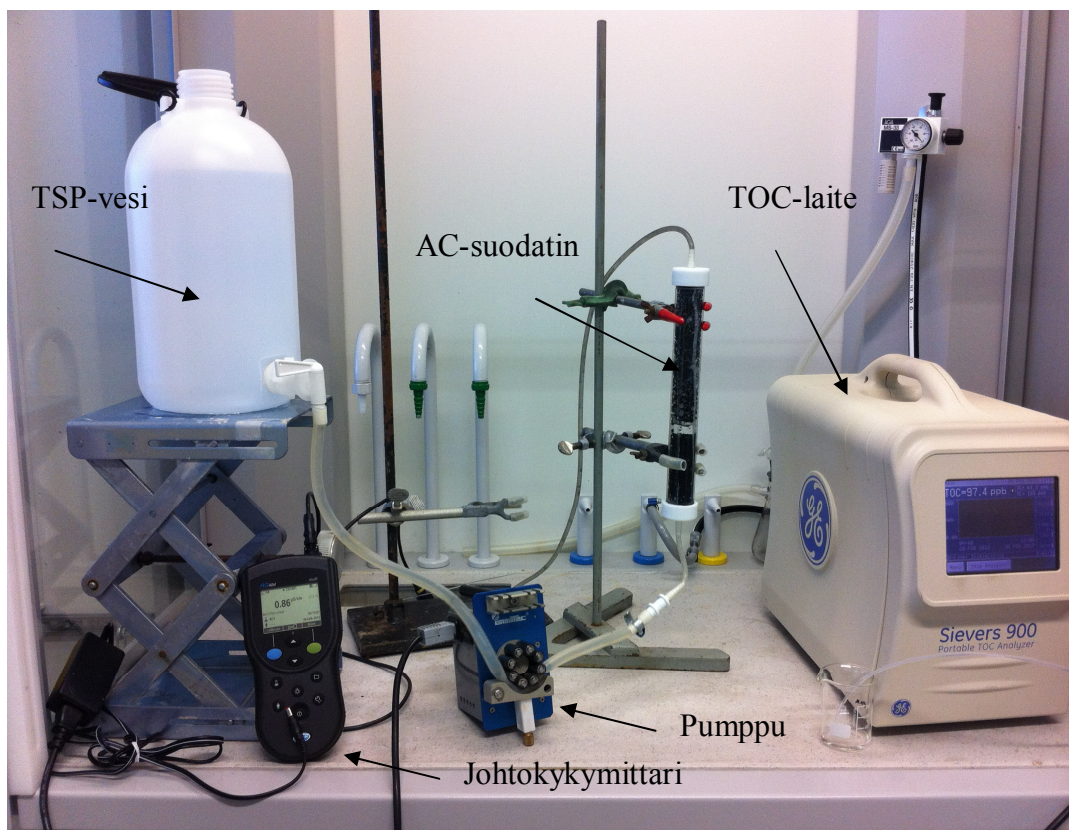
9.1 Aktiivihiihen katalysointi

Aktiivihiihen adsorptiokykyä tiettyjä aineita kohtaan pystytään tehostamaan lisäaineistuksella eli impregnoinnilla. Aktiivihiihen lisättävällä impregnaatilla adsorptiokykyä pystytään kohottamaan hiilen massaansa nähden jopa 25 %. Impregnointiin käytetään usein mm. happoja, jalometalleja sekä metallien suojoja. Tutkimuksessa selvitettiin myös onko orgaanisen aineen poistoa soodakattilalaitoksen lisävedestä mahdollista tehostaa impregnoitua aktiivihiihiltä käyttämällä. Tutkimuksessa testattiin kaupallista hopealla impregnoitua aktiivihiihiltä sekä märkäimpregnoinnilla valmistettuja rauta(III)- ja rauta(VI)aktiivihiihiä.

9.1.1 Hopeoitu aktiivihiihi

Aktiivihiihen katalysointikokeissa verrattiin kookospohjaista aktiivihiihiltä (AQUACARB 607C 14x40) kaupalliseen hopealla impregnoituun kookospohjaiseen aktiivihiihen (AQUACARB AGC 12x30), jonka hopeapitoisuus oli 0,1 m-%. Aktiivihiihet huuhdeltiin ennen käyttöä. Kokeissa käytettiin kuvan 6 mukaista laitteistoa. Kolonnikokeet suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml aktiivihiihiltä ja säätämällä pumpun avulla veden virtaukseksi n. 4 l/h (virtaussuunta alhaalta ylöspäin).

Tutkittavana vetenä käytettiin tehtaan täyssuolapoistettua vettä (TSP), jonka TOC~320 ppb sekä deionisoitua vettä, jonka TOC-pitoisuus oli päivästä riippuen välillä ~170-250 ppb. Vedestä mitattiin kokeiden ajan jatkuvatoimisesti TOC-pitoisuutta ja johtokykyä.



Kuva 6. Laboratoriokokeiden aktiivihiiisuodatuslaitteisto. Kuvassa AC = aktiivihiihi.

9.1.2 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoitut aktiivihiiilet

Kookospohjaista aktiivihiiiltä (AQUACARB 607C 14x40) impregnoitiin rautakloridi (Fe^{3+}) ja kaliumferraatti-prekursorisuolalla (Fe^{6+}). Aktiivihiiilet huuhdeltiin ennen käyttöä deionisoidulla vedellä. Kokeissa käytettiin kuvan 6 mukaista laitteistoa.

Aktiivihiiilen impregnointi aloitettiin laskemalla prekursorisuolan tarve, kun haluttiin 1 m-% rautapitoisuus aktiivihiiilelle. Prekursorisuoloista rauta(III)kloridi liuotettiin milli-Q-veteen, kun taas kaliumferraatti NaOH-liuokseen. Liuos kaadettiin tukiaineena toimivan aktiivihiiilen sekaan ja annettiin seoksen impregnoitua yön yli, jotta rauta

kiinnittyisi tukiaineen pintaan. Impregnoinnin jälkeen katalyytti kuivattiin 105 °C lämpötilassa yön yli. Kuivauksen jälkeen katalyyttiä pestiin yön yli kolonnissa deionisoidulla vedellä ja katalyytti kuivattiin uudelleen 105 °C lämpötilassa yön yli. Aktiivihiihen huuhtelu suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml aktiivihiihtä ja säätämällä deionisoidun veden virtaus sopivaksi. Huuhtelun ajan mitattiin jatkuvatoimisesti johtokykyä. Aktiivihiihiä pestiin noin 24 h.

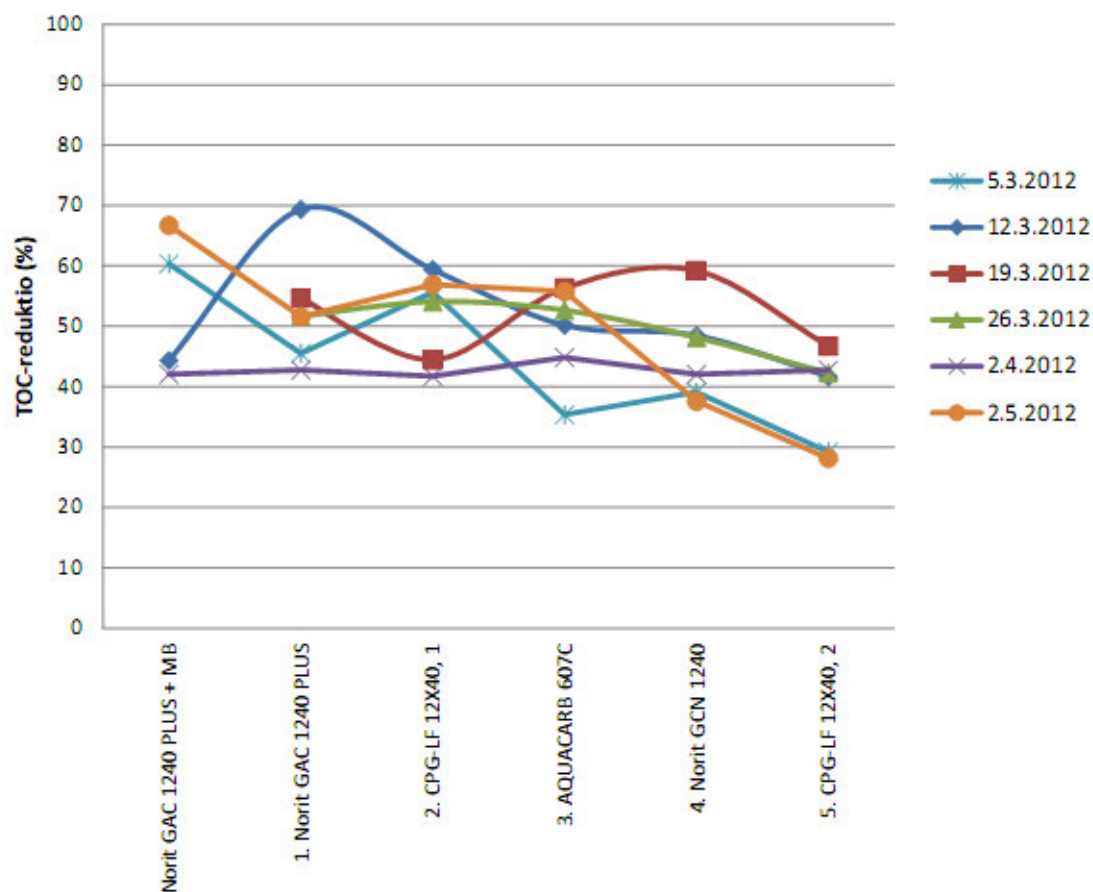
Kolonnikokeet suoritettiin pakkaamalla kolonniin n. 80 ml impregnoitua aktiivihiihtä ja säätämällä pumpun avulla veden virtaukseksi alhaalta ylöspäin n. 4 l/h. Tutkittavana vetenä käytettiin tehtaan täyssuolapoistettua vettä (TSP), jonka TOC~320 ppb. Vedestä mitattiin kokeiden ajan jatkuvatoimisesti TOC-pitoisuutta ja johtokykyä.

10 Pilot-mittakaavan kokeiden tulokset

10.1 Aktiivihiihen vertailukokeiden tulokset

10.1.1 TOC-tulokset

TOC-mittauksia varten näytteet kerättiin happopestyihin (1 h HNO₃ ja huuhtelu runsaalla milli-Q-vedellä) TOC-analysaattorin näytepulloihin. Mittaukset tehtiin Oulun yliopiston Sievers 900 Portable TOC-laitteella. Kuvassa 7 on esitetty TOC-reduktion muutos aikavälillä eri aktiivihiihillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle. Aluksi rinnakkaisten CPG-LF aktiivihiihen TOC-reduktiot poikkesivat toisistaan, joten aktiivihiihiä sekoitettiin patjan yläosasta mahdollisen kanavoitumisen estämiseksi. 2.4.2012 TOC-tuloksista havaitaan, että kaikkien aktiivihiihen TOC-reduktiot ovat asettuneet väliaikaisesti samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiihisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.¹ 2.5.2012 mitatuissa tuloksissa näkyy vaihtelua eri aktiivihiihten välillä. Vaihtelu voi johtua raakaveden humuspitoisuuden noususta huhtikuun lopussa tulvan vuoksi.

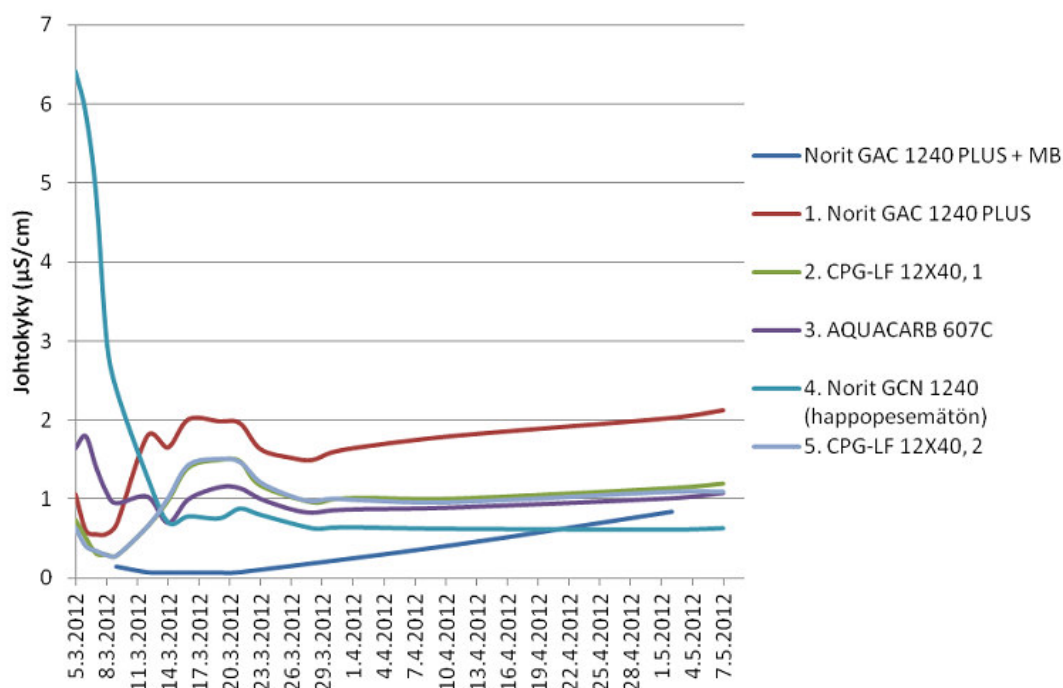


Kuva 7. TOC-reduktion muutos aikavälillä (5.3.2012-2.5.2012) eri aktiivihiilillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.1.2 Johtokykytulokset

Johtokykymittaukset aloitettiin 5.3.2012. Johtokykymittaukset toteutettiin online-johtokykymittarilla, josta tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään. Täyssuolapoistetun (TSP) veden johtokyky oli noin 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kuvassa 8 on esitetynä johtokyvyn muutos aikavälillä eri aktiivihiilillä suodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle. Tuloksista havaitaan TSP-veden johtokyvyn nousu aktiivihiilisuodatuksella kaikilla aktiivihiililaaduilla. Happopesemättömän GCN 1240-aktiivihiilen johtokyky asettuu jo lyhyen (noin viikon) huuhteluajan jälkeen samalle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiilien johtokyky. Happopesemätön aktiivihiili on puolet halvempaa kuin happopestyt aktiivihiilet. Rinnakkaisten aktiivihiilien (aktiivihiilet 2 ja 5) johtokyvyt

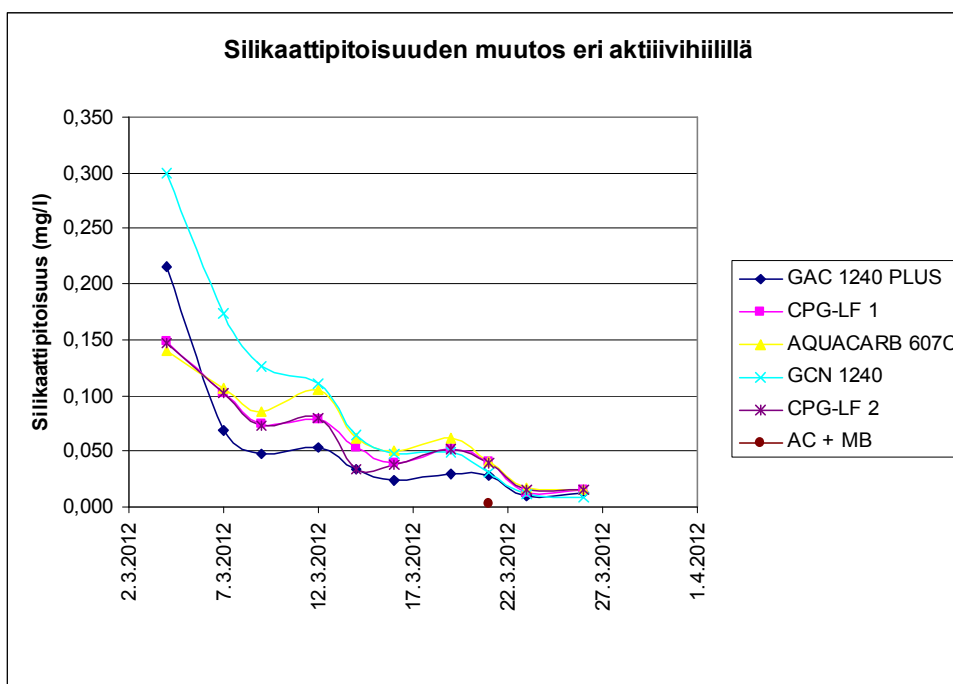
vastaavat toisiaan. Lisäksi 11.4.2012 havaitaan sekavaihtimen jälkeinen johtokyvyn nousu, joka johtuu todennäköisesti ioninvaihtohartsin kapasiteetin täyttymisestä.



Kuva 8. Johtokyvyt aktiivihiilisuodatuksen jälkeen.

10.1.3 Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset

Silikaatti- ja metallipitoisuudet määritettiin Oulun Stora Enson laboratoriossa. Lisäksi vertailun vuoksi yhden näyte-erän silikaattipitoisuudet määritettiin myös Oulun yliopiston hivenainelaboratoriossa. Tulokset vastasivat toisiaan. Stora Enson laboratoriossa määritetyt metallipitoisuudet (Ca, Mg ja Na) on esitetty liitteessä 1. Aluksi aktiivihiilistä on irronnut metalleja, mutta jo parin viikon jälkeen metallipitoisuudet ovat laskeneet alhaiselle tasolle. Happopesemättömästä aktiivihiilestä (GCN 1240) irtosi alussa eniten metalleja, mutta kolmen viikon jälkeen metallipitoisuudet ovat asettuneet samalle alhaiselle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiilten. Silikaattitulokset on esitetty kuvassa 9. Tuloksista havaitaan silikaattipitoisuuden lasku 23.3.2012 asti ja eri aktiivihiilten (myös happopesemättömän) silikaattipitoisuuden asettuminen samalle tasolle 26.3.2012.



Kuva 9. Silikaattipitoisuudet aktiivihiiლისუოდატუჰენ ჯალჰენ. (AC = აქტივიჰიილი, MB = სეკავაიჰდინ).

10.1.4 LC-OCD-tulokset

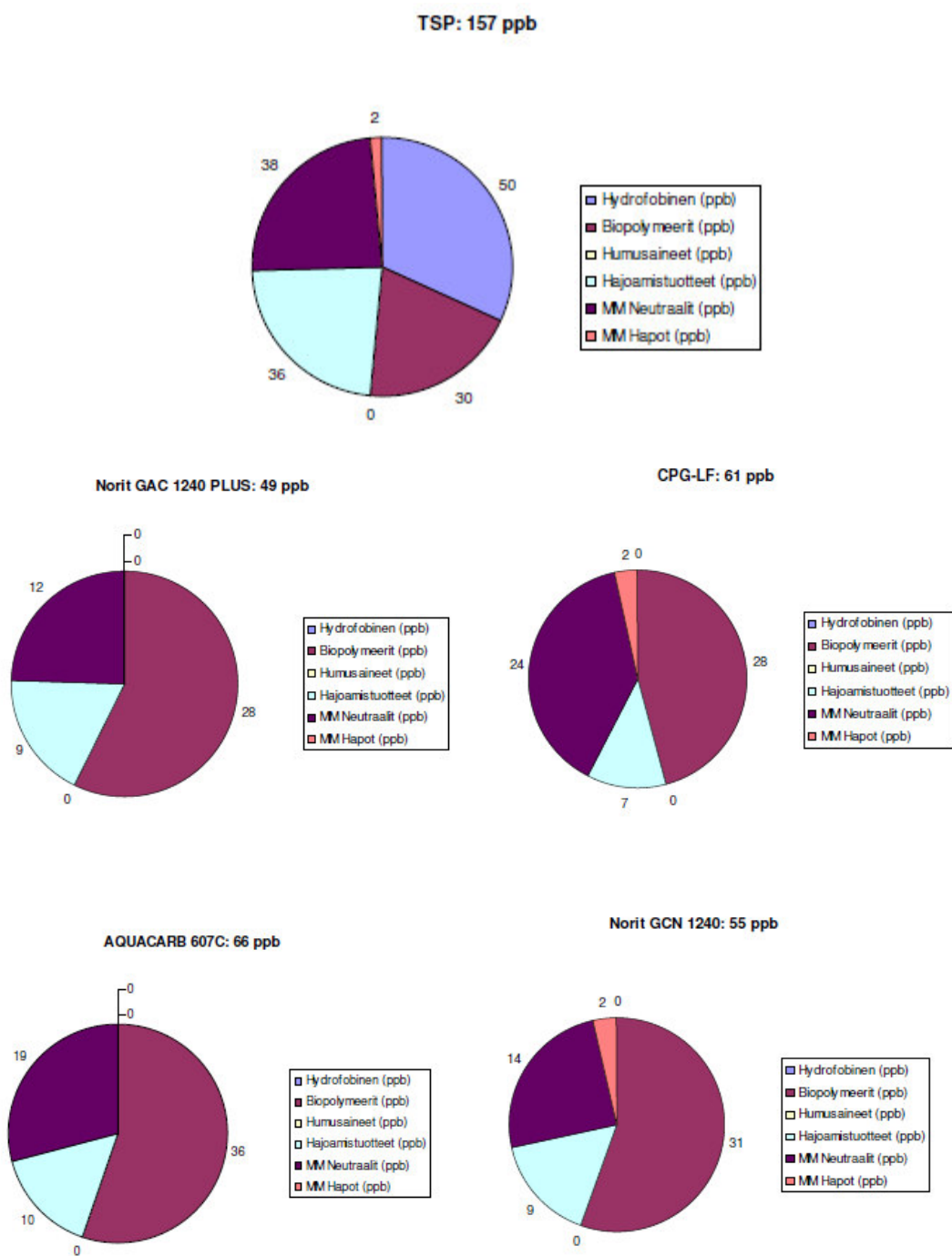
LC-OCD (liquid chromatography – organic carbon detection) tekniikalla voidaan karakterisoida vesinäytteiden sisältämät orgaaniset jakeet. Orgaaninen aines erotetaan ensin nestekromatografian avulla, jonka jälkeen detektoidaan orgaanista hiiltä, UV absorbanssia ja orgaanista typpeä.¹¹ LC-OCD analyysit teetettiin tilauspalveluna saksalaisessa DOC-Labor Dr. Huber –laboratoriossa. Näytteet LC-OCD määrittelyä varten otettiin 2.4.2012. DOC-Labor Dr. Huber –laboratorion lähettämät LC-OCD-analyysien tulokset on esitetty liitteessä 2.

Taulukossa 2 on esitetty aktiivihiiლის vertailukokeiden vesinäytteiden eri orgaanisten jakeiden pitoisuudet. Kuvissa 10 ja 11 on puolestaan esitetty näytteiden sisältämä liuenneen orgaanisen hiilen määrä (DOC) ja eri orgaanisten aineiden jakeiden pitoisuus (ppb). Aktiivihiiლის poistavat hydrofobisen jakeen sekä osan neutraalista jakeesta ja

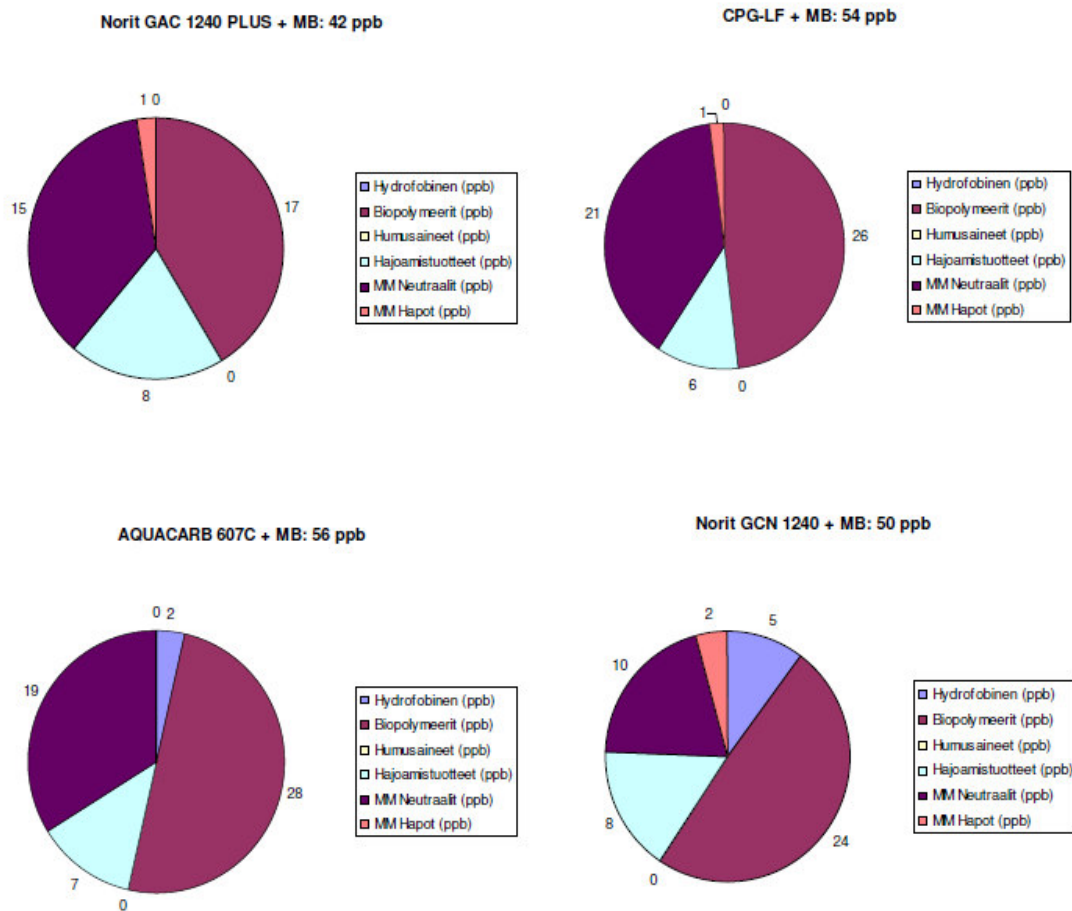
hajoamistuotteista. Eri aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja. Sekavaihdin poistaa jäljelle jääneistä orgaanisista jakeista hieman biopolymeerejä.

Taulukko 2. Aktiivihiilien vertailukokeiden näytteiden LC-OCD-analyysien tulokset. (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu vesi)

Näyte	Hydrofo- binen (ppb)	Biopoly- meerit (ppb)	Humus- aineet (ppb)	Hajoamis- tuotteet (ppb)	MM Neutraalit (ppb)	MM Hapot (ppb)
TSP	50	30	0	36	38	2
Norit GAC 1240 PLUS	0	28	0	9	12	0
CPG-LF	0	28	0	7	24	2
AQUACARB 607C	0	36	0	10	19	0
Norit GCN 1240	0	31	0	9	14	2
Norit GAC 1240 PLUS + MB	0	17	0	8	15	1
CPG-LF + MB	0	26	0	6	21	1
AQUACARB 607C + MB	2	28	0	7	19	0
Norit GCN 1240 + MB	5	24	0	8	10	2



Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP) veden ja aktiivihiilisuodattimien jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).



Kuva 11. Aktiivihiiisuodatetun ja sekavaihtimen jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).

10.1.5 LC-OCD ja TOC-tulosten vertailu

Taulukkoon 3 on koottu LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna Oulun yliopiston TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). Fe(III) ja Fe(VI) impregnoitujen aktiivihiilien laboriokokeissa TOC-mittaus on tehty online-mittauksena. Näissä kokeissa TOC(%) vaikuttaa olevan samaa suuruusluokkaa kuin DOC(%). Tehtaan kokeissa TOC(%) ja DOC(%) eroavat merkittävästi toisistaan.

Taulukko 3. LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna yliopiston TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). Näytteet on otettu 2.4.2012.

Näyte	TOC	TOC(%)	DOC	DOC(%)
TSP	290	0	157	0
Norit GAC 1240 PLUS	166	43	49	69
CPG-LF 1	169	42	61	61
AQUACARB 607C	160	45	66	58
GCN 1240	168	42	55	65
Norit GAC 1240 PLUS + MB	168	42	42	73
CPG-LF 1 + MB	154	47	54	66
AQUACARB 607C + MB	201	31	56	64
GCN 1240 + MB	176	39	50	68
AQUACARB 607 C + Fe(III)	151	48	69	56
AQUACARB 607 C + Fe(VI)	167	42	88	44

Taulukossa 4 on puolestaan vertailtu JP-analyysien uudella TOC-laitteella (Tekmar Phoenix 8000) 7.6.2012 otetuista näytteistä mitattuja TOC-tuloksia (TOC ja TOC-%) samoista hiilistä aiemmin mitattuihin LC-OCD-tuloksiin (DOC ja DOC-%). Uudella TOC-laitteella mitatut tulokset tehtaan hiilistä ovat suuruusluokaltaan lähempänä LC-OCD tuloksia kuin yliopiston TOC-laitteella mitatut tulokset. Uutta TOC-laitetta ei ole kuitenkaan vielä validoitu ja tuloksissa esiintyy vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä (punaisella merkityt tulokset).

Taulukko 4. Aiemmin mitatut LC-OCD-analyysien tulokset (DOC ja DOC(%)) verrattuna Tekmar Phoenix 8000 TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin (TOC ja TOC(%)). LC-OCD näytteet on otettu 2.4.2012 ja TOC-laitteella mitatut 7.6.2012.

Näyte	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC-%	TOC-%	DOC-%	DOC
1. Norit GAC 1240 PLUS	77	263	71	9	69	49
2. CPG-LF12X40 1	77	94	71	67	61	61
3. AQUACARB 607C	110	106	58	63	58	66
4. NORIT GCN 1240	99	104	63	64	65	55
5. CPG-LF 12X40 2	68	71	74	75		
CPG-LF 12X40 2 + MB	78	106	70	63		
TSP	264	289				157

10.1.6 Ominaispinta-ala määritykset

Aktiivihiihen ominaispinta-alat määritettiin BET-menetelmällä Kokkolan yliopistokeskuksessa. Menetelmä perustuu typpikaasun adsorptioon. Ominaispinta-alat määritettiin sekä käyttämättömistä hiilistä että viikon välein käytössä olleista hiilistä. Näytteet kuivattiin ennen määrittämiä yön yli lämpötilassa 105 °C. Käyttämättömien hiilten ominaispinta-alat on esitetty taulukossa 5. Eri aktiivihiihen ominaispinta-aloissa ei ollut juurikaan eroja. Muut BET-analyysien tulokset on esitetty liitteessä 3. Kaikissa tutkituissa aktiivihiihissä mikro-, makro- ja mesohuokosten tilavuudet olivat suunnilleen samat. Kaikki tutkitut aktiivihiihet olivat hyvin mikrohuukoisia.

Taulukko 5. Käyttämättömien aktiivihiihen ominaispinta-alat (BET-menetelmällä määritettynä).

näyte (käyttämätön)	ominaispinta-ala (m ² /g)
GAC 1240 PLUS	929
CPG-LF 1	967
AQUACARB 607C	1149
GCN 1240	943
CPG-LF 2	985

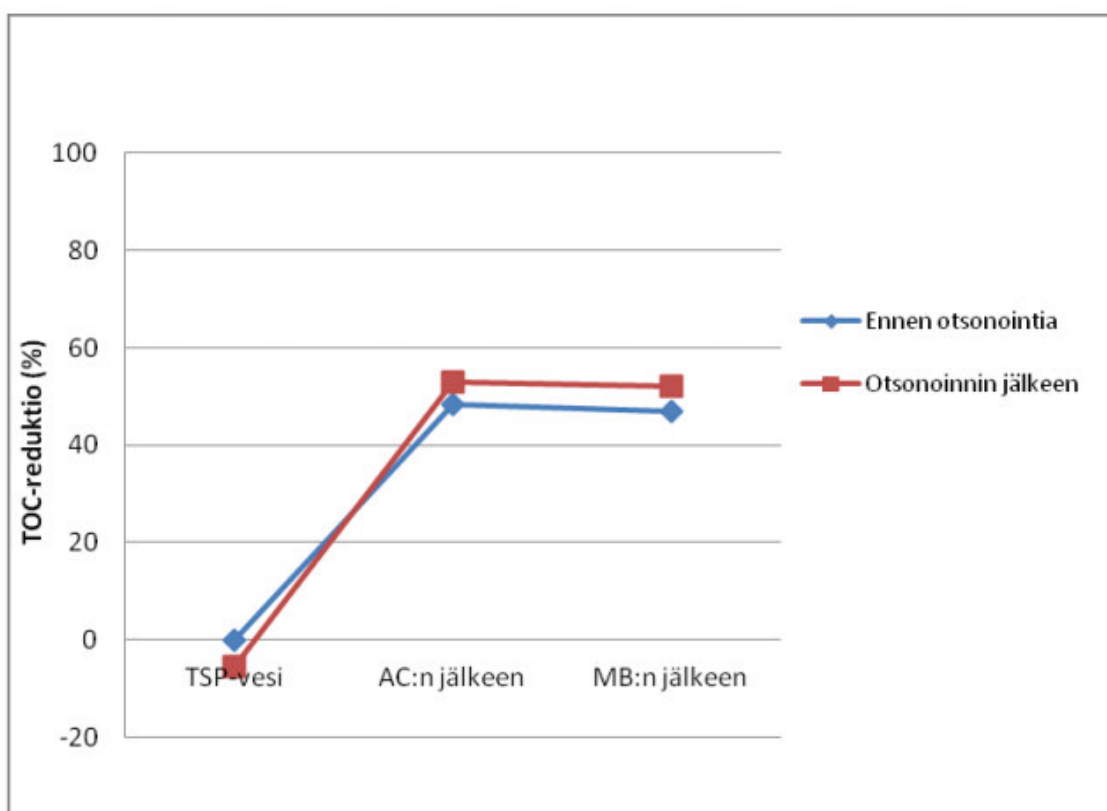
10.1.7 Virtausnopeuden vaikutus mittaustuloksiin

Veden viipymäaika aktiivihiihisuodattimissa 2.3.2012-20.3.2012 oli 33 min virtausnopeuden ollessa 9 l/h. Virtaus muutettiin 21.3.2012-8.5.2012 n. 30 l/h, jolloin veden viipymäaika aktiivihiihisuodattimessa oli n. 10 minuuttia. Virtausnopeuden muutoksella ei ollut juurikaan vaikutusta TOC- eikä johtokykytuloksiin.

10.2 Hapetus ja aktiivihiilisuodatuskokeiden tulokset

10.2.1 Otsoni

Kuvassa 12 on esitetty 8.5.2012 tehdyn otsonointikokeen TOC-tulokset. Tuloksista nähdään, ettei otsonilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiilisuodatukseen.

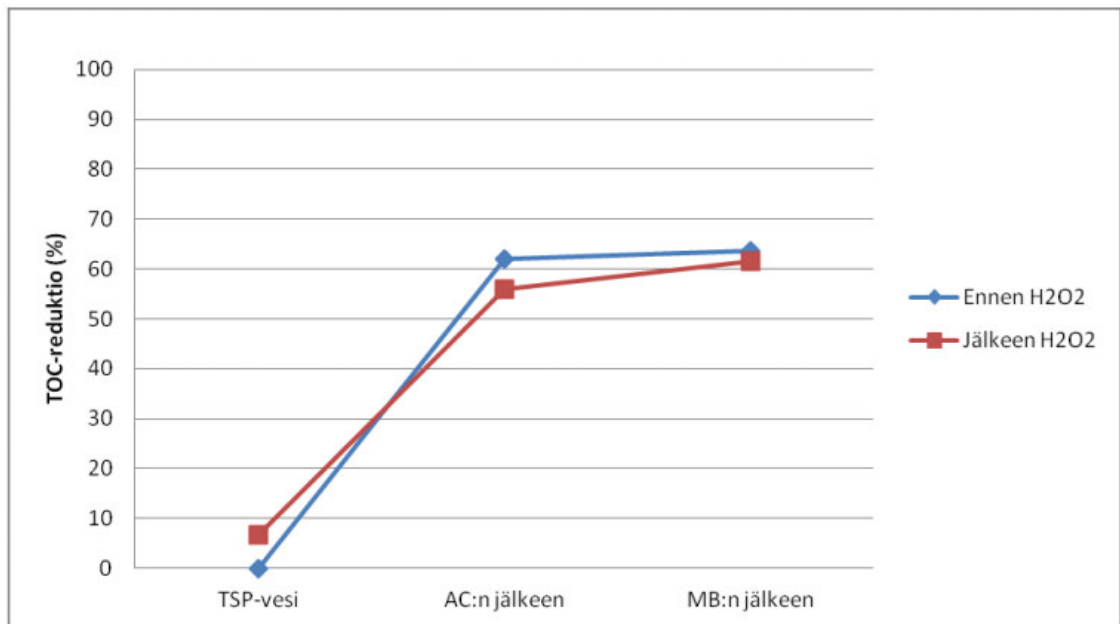


Kuva 12. TOC-tulokset 8.5.2012 otsonoidulle ja aktiivihiilisuodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.2.2 Vetyperoksidi

Kuvassa 13 on esitetty 9.5.2012 tehdyn vetyperoksidikokeen TOC-tulokset. Tuloksista voidaan havaita, ettei vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa saatu

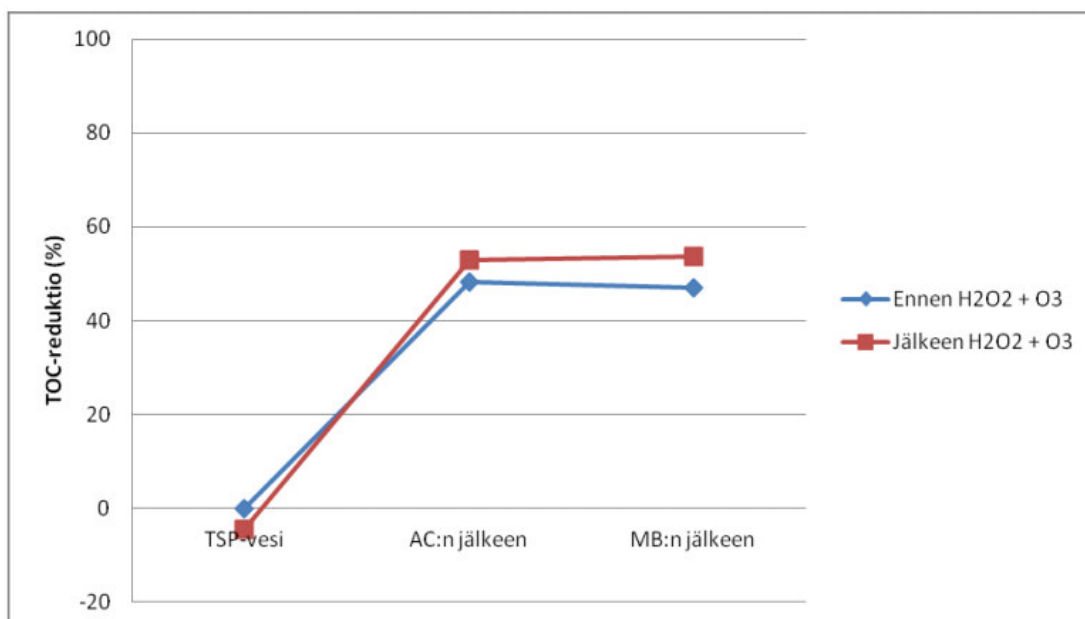
tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiihluodatukseseen..



Kuva 13. TOC-tulokset 9.5.2012 vetyperoksidilla käsitellylle ja aktiivihiihluodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.2.1 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus

Kuvassa 14 on esitetty 8.5.2012 tehdyn otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutuskokeen TOC-tulokset. Tulosten perusteella voidaan todeta, ettei otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiihluodatuksen kanssa saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa täyssuolapoistetusta vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiihluodatukseseen.



Kuva 14. TOC-tulokset 8.5.2012 vetyperoksidilla ja otsonilla käsitellylle ja aktiivihiilisuodatetulle täyssuolapoistetulle vedelle.

10.3 Aktiivihiili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna kokeiden tulokset

Taulukossa 6 on esitetty uudella JP-analysiksen TOC-laitteella (Tekmar Phoenix 8000) mitatut tulokset kokeesta, jossa sekoitettiin aktiivihiiltä ja sekaioninvaihtomassaa samaan suodattimeen. Tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, ettei aktiivihiilen ja sekaioninvaihtomassan yhdistäminen samaan suodattimeen lisää TOC-reduktiota. Uudella TOC-laitteella mitattuihin tuloksiin on kuitenkin suhtauduttava varauksella, sillä laitetta ei ole vielä validoitu. Kokeessa ei mitattu johtokykyä.

Taulukko 6. TOC-tulokset kokeesta, jossa sekaioninvaihtomassaa (MB) ja aktiivihiiltä (AC) sekoitettiin samaan suodattimeen. Näytteet on otettu 7.6.2012 ja mitattu Tekmar Phoenix 8000 TOC-laitteella.

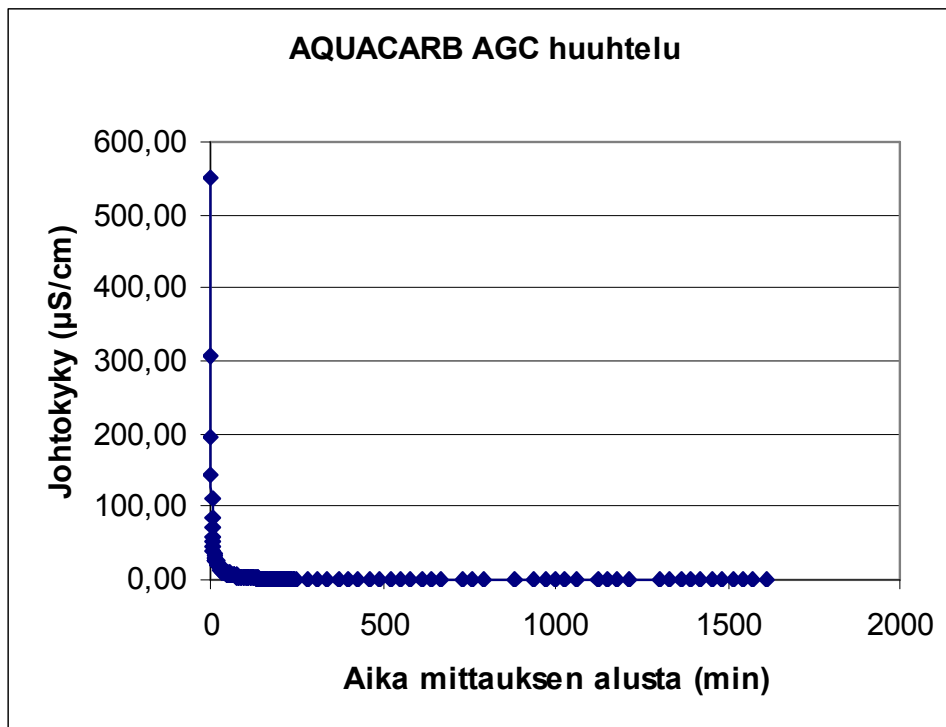
Näyte	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC-%	TOC-%
5. CPG-LF 12X40 2	68	71	74	75
CPG-LF 12X40 2 + MB	78	106	70	63
MB + AC samassa suodattimessa	69	70	74	76
TSP	264	289		

11 Laboratoriokokeiden tulokset

11.1 Aktiivihiilen katalysointikokeiden tulokset

11.1.1 Aktiivihiilen huuhtelu

Ennen käyttöönottoa aktiivihiilet huuhdeltiin noin 24 tunnin ajan deionisoidulla vedelle. Kuvassa 15 on esitetty aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky huuhtelun ajalta.

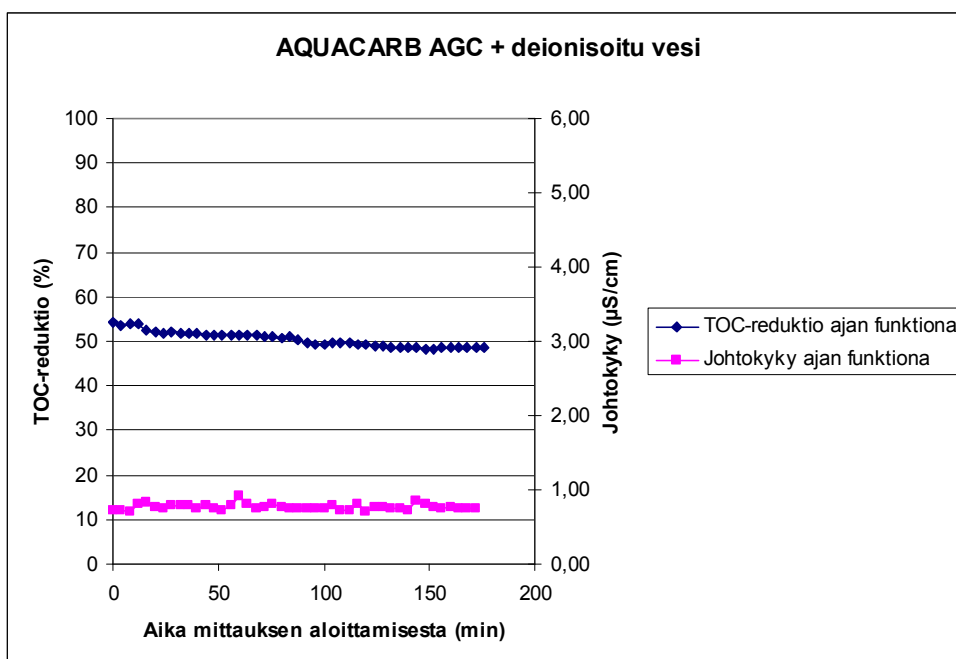


Kuva 15. Aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky aktiivihiilen huuhtelun ajalta.

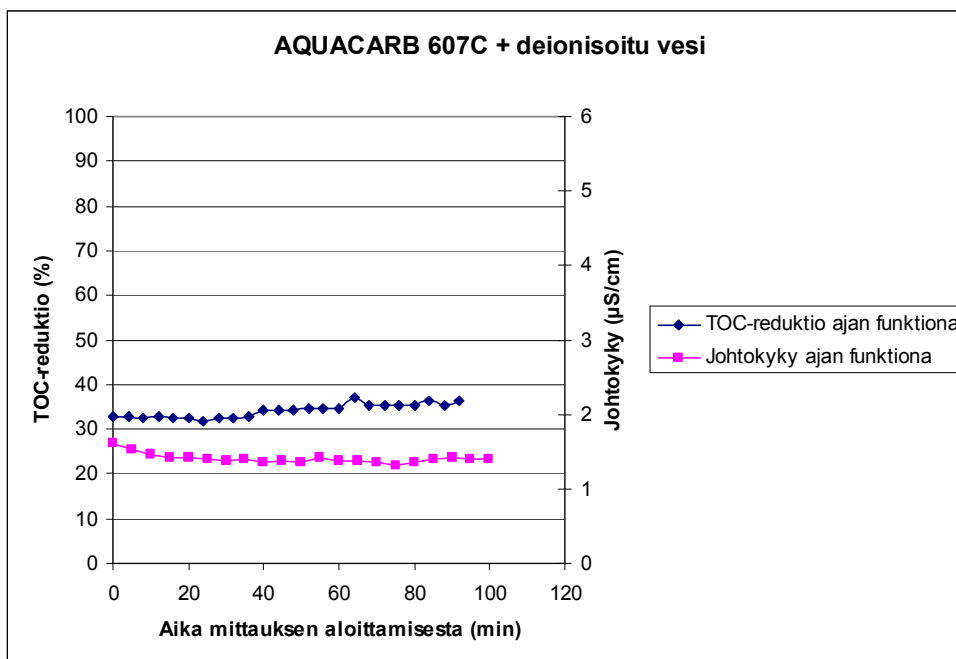
11.1.2 Hopeoitu aktiivihiili

Hopealla impregnoitua aktiivihiiltä (Aqaucarb AGC) verrattiin hopeoimattomaan aktiivihiileen (Aquacarb 607C). Kuvissa 16-19 on esitetty vertailukokeiden tulokset. Tulosten perusteella hopeoimattomalla ja hopeoidulla aktiivihiilellä ei saatu eroa

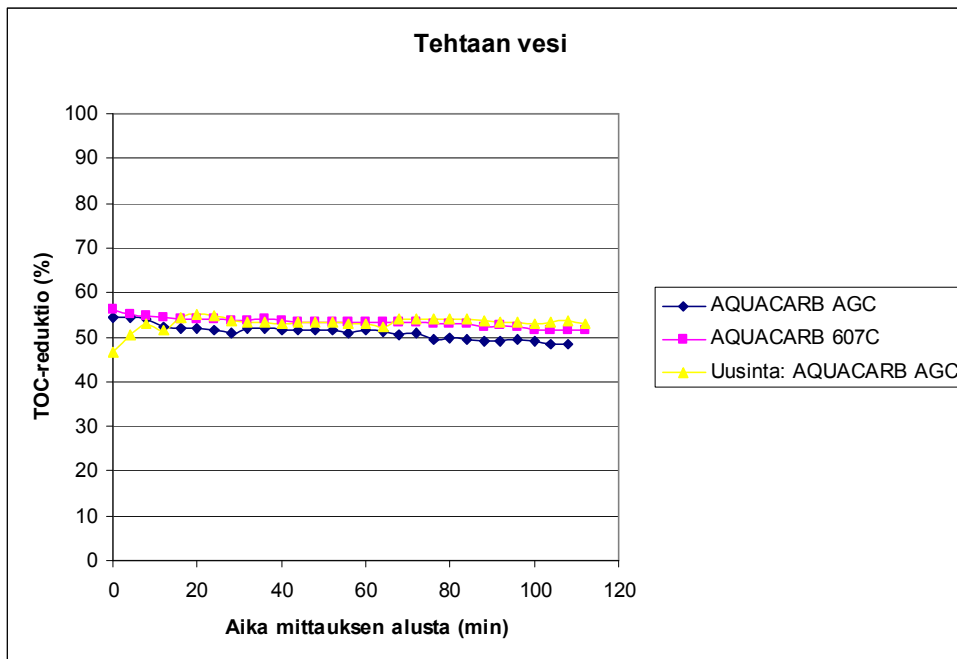
tehtaan TSP-vedellä, mutta deionisoidulla vedellä hopeoitu aktiivihiili vaikuttaisi poistavan paremmin orgaanista ainesta.



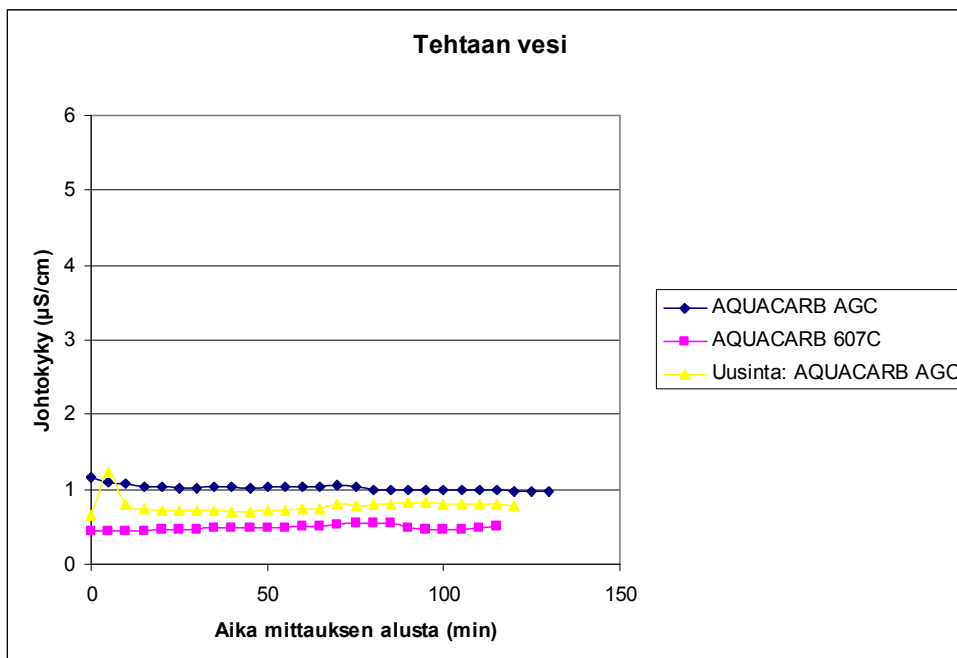
Kuva 16. Hopeoidulla aktiivihiilellä (AQUACARB AGC) suodatetun deionisoidun veden TOC-reduktio ja johtokyvyn muutos ajan funktiona.



Kuva 17. Hopeimattomalla aktiivihiilellä (AQUACARB 607C) suodatetun deionisoidun veden TOC-reduktio ja johtokyvyn muutos ajan funktiona.



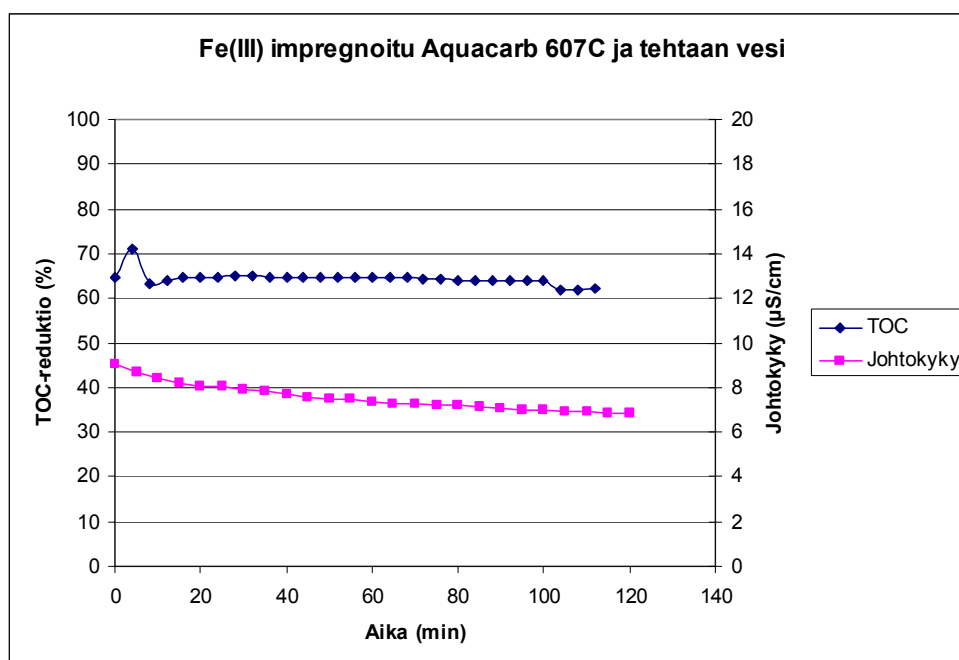
Kuva 18. Hopeoidulla aktiivihieillä (AQUACARB AGC) ja hopeoimattomalla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TSP-vesi on otettu 20.2.2012 kahteen ensimmäiseen kokeeseen ja 12.3.2012 uusintakokeeseen otsonointikokeiden kolonnin jälkeen (TOC n. 340 ppb) ja reduktio on laskettu suhteessa siihen.



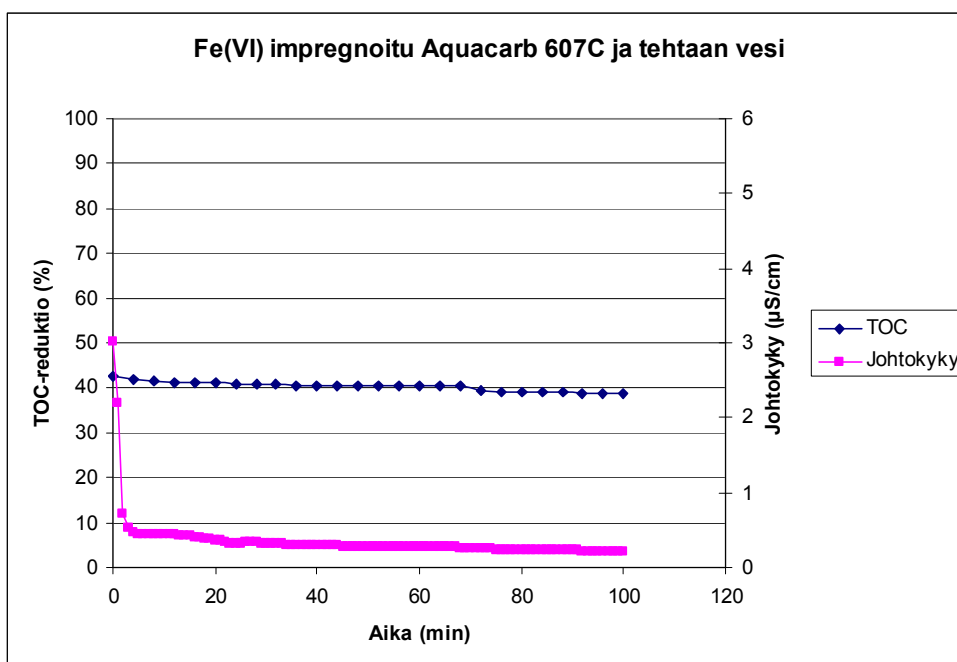
Kuva 19. Hopeoidulla aktiivihieillä (AQUACARB AGC) ja hopeoimattomalla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden johtokyky.

11.1.3 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidut aktiivihielet

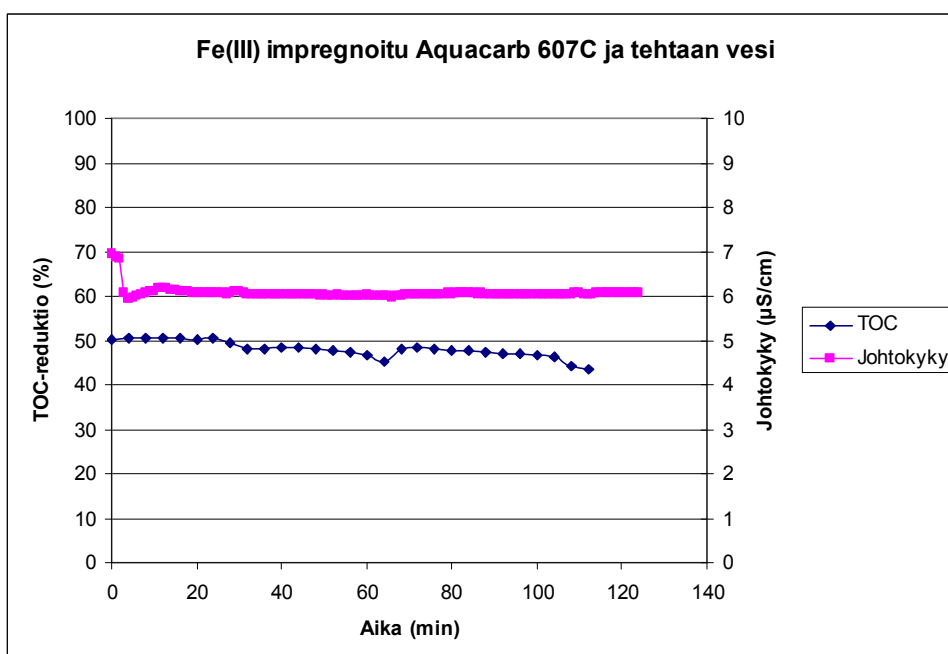
Kuvissa 20-23 on esitetty TOC- ja johtokykytuloksia Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetusta TSP-vedestä. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetun TSP-veden johtokyky on huomattavasti korkeampi (n. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kuvat 13 ja 15) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä suodatetun veden johtokyky (n. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kuvat 14 ja 16). Kuvasta 24 nähdään kuitenkin, että Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä saavutetaan hieman parempi TOC-reduktio (n. 50 %) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (n. 40 %).



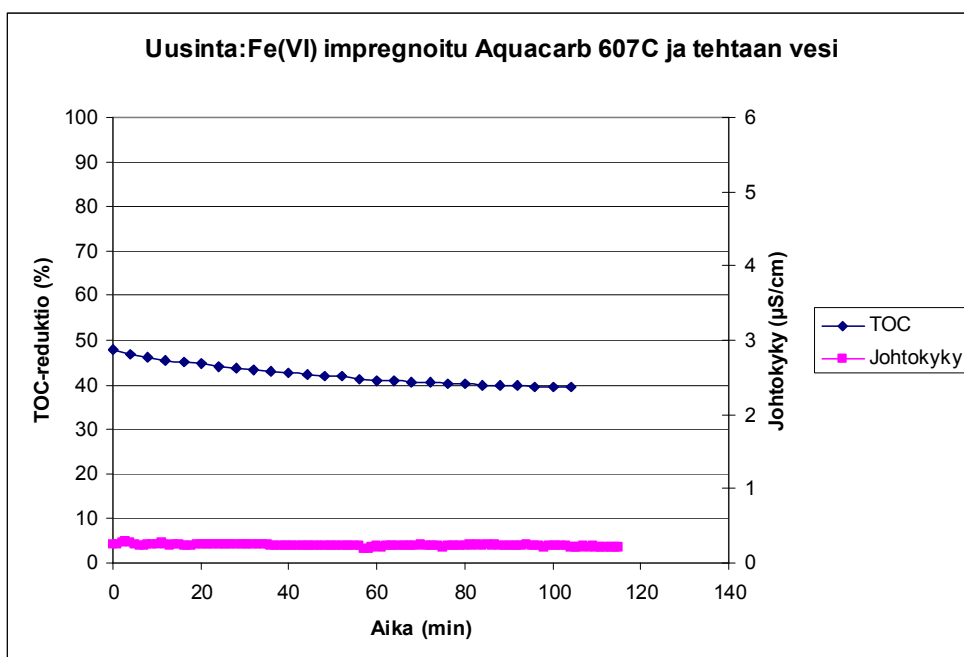
Kuva 20. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TSP-vesi on otettu 12.3.2012 otsonointikokeiden kolonnin jälkeen (TOC n. 340 ppb) ja reduktio on laskettu suhteessa siihen.



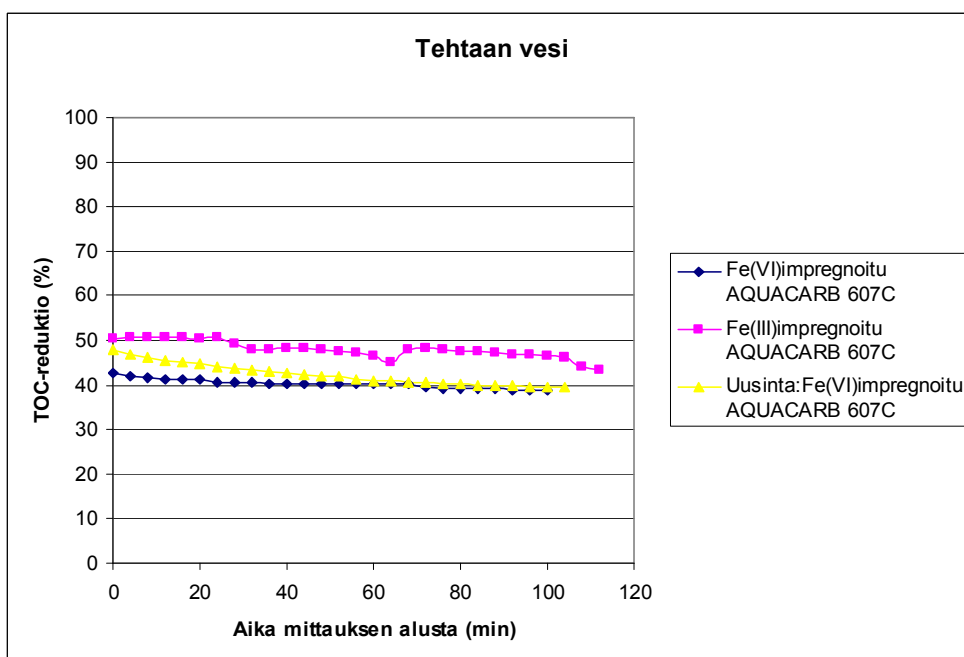
Kuva 21. Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktio on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (28.3.2012 TOC n. 248 ppb).



Kuva 22. Fe(III)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktiot on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (2.4.2012 TOC n. 290 ppb).



Kuva 23. Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktio on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (2.4.2012 TOC n. 290 ppb).

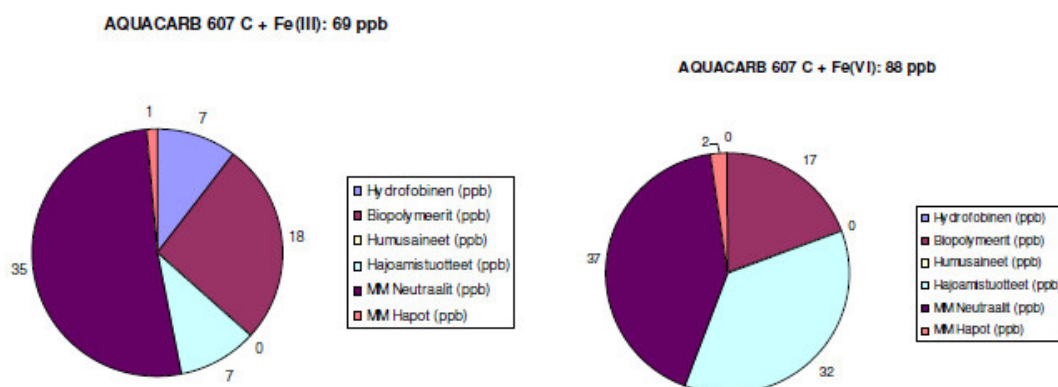


Kuva 24. Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihieillä (AQUACARB 607C) suodatetun tehtaan TSP-veden TOC-reduktio. TOC-reduktiot on laskettu suhteessa aktiivihieiden vertailukokeiden 5. hiileen tulevaan TSP-veteen (ensimmäinen koe TOC 28.3.2012 n. 248 ja kaksi viimeistä koetta TOC 2.4.2012 n. 290 ppb).

Taulukossa 7 on esitetty laboratorioskokeiden vesinäytteiden eri orgaanisten jakeiden osuudet. Kuvassa 25 on puolestaan esitetty näytteiden sisältämä liuenneen orgaanisen hiilen määrä (DOC) ja eri orgaanisten aineiden jakeiden pitoisuus (ppb). Fe(III)-impregnoitu aktiivihili poistaa osan hydrofobisesta jakeesta, biopolymeereistä ja hajoamistuotteista, muttei poista juurikaan neutraalia jaetta. Fe(VI)-impregnoitu aktiivihili poistaa hydrofobisen jakeen ja osan biopolymeereistä, muttei poista juurikaan hajoamistuotteita eikä neutraalia jaetta.

Taulukko 7. Impregnoitujen aktiivihiliin LC-OCD-analyysien tulokset. TSP-vesi otettu 2.4.2012.

Näyte	Hydrofo- binen (ppb)	Biopoly- meerit (ppb)	Humus- aineet (ppb)	Hajoamis- tuotteet (ppb)	MM Neutraalit (ppb)	MM Hapot (ppb)
TSP	50	30	0	36	38	2
AQUACARB 607 C + Fe(III)	7	18	0	7	35	1
AQUACARB 607 C + Fe(VI)	0	17	0	32	37	2



Kuva 25. Impregnoituilla aktiivihiihillä suodatetun TSP-veden (näyte otettu 2.4.2012) orgaanisen aineksen koostumus (eri jakeiden osuudet on esitetty yksikössä ppb).

Taulukossa 8 on esitetty käyttämättömien impregnoitujen aktiivihiliin ominaispinta-
alat BET-menetelmällä määritettynä. Impregnoitujen aktiivihiliin ominaispinta-
alat olivat samaa suuruusluokkaa kuin impregnoimattomankin aktiivihiliin. Muut BET-

analyysitulokset on esitetty liitteessä 3. Impregnoidut aktiivihiilet olivat hyvin mikrohuokoisia kuten myös impregnoimaton aktiivihiili.

Taulukko 8. impregnoitujen aktiivihiilien ominaispinta-alat (BET-menetelmällä määritettynä).

näyte (käyttämätön)	ominaispinta-ala (m ² /g)
AQUACARB 607C + Fe(III)	1014
AQUACARB 607C + Fe(VI)	1054

12 Yhteenveto

12.1 Tehtaan kokeet

Kaikkien aktiivihielten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiiisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.¹

TSP-veden johtokyky nousi aktiivihiiisuodatuksella kaikilla aktiivihiiilaaduilla. Aktiivihiiisuodattimen jälkeinen sekavaihdin laskee kuitenkin johtokyvyn takaisin lähelle alkuperäistä TSP-veden johtokykyarvoa. Happopesemättömän aktiivihiiilen johtokyky asettui jo lyhyen (noin viikon) huuhteluajan jälkeen samalle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiiilien johtokyky.

LC-OCD-kokeiden perusteella voidaan todeta, että aktiivihiiilet poistavat TSP-veden orgaanisesta aineksesta hydrofobisen jakeen sekä osan neutraalista jakeesta ja hajoamistuotteista. Sekavaihdin poistaa jäljelle jääneistä orgaanisista jakeista hieman biopolymeerejä.

Eri kaupallisten aktiivihiiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä. Kokeiden perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemätöntä aktiivihiiiltä happopestyn aktiivihiiilen sijaan.

Tehtyjen hapetuskokeiden tulosten perusteella otsonilla, vetyperoksidilla tai otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiiisuodatuksen kanssa ei saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa TSP-vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiiisuodatukseen.

12.2 Laboratoriokokeet

Tehdyissä kokeissa ei saatu eroa hopeoimattoman ja hopeoidun aktiivihiiilen orgaanisen aineksen poistokyvyssä tehtaan TSP-vedellä.

Fe(III)-impregnoidulla aktiivihiiilellä saavutetaan hieman parempi TOC-reduktio (n. 50 %) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihiiilellä (n. 40 %), mutta Fe(III)-impregnoidulla aktiivihiiilellä suodatetun TSP-veden johtokyky on huomattavasti

korkeampi (n. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kuin Fe(VI)-impregnoitulla aktiivihieillä suodatetun veden johtokyky (n. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Fe(III)-impregnoitu aktiivihie poistaa osan hydrofobisesta jakeesta, biopolymeereistä ja hajoamistuotteista, muttei poista juurikaan neutraalia jaetta. Fe(VI)-impregnoitu aktiivihie poistaa hydrofobisen jakeen ja osan biopolymeereistä, muttei poista juurikaan hajoamistuotteita eikä neutraalia jaetta.

Tehtyjen kokeiden tulosten perusteella impregnoitut aktiivihieet eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihieitä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä.

13 Jatkotutkimuskohteet

- Impregnoitut aktiivihieet poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat, joten jatkotutkimuksena voisi selvittää impregnoitun ja impregnoimattoman aktiivihieen yhteisvaikutusta.
- Koska happopesemätön aktiivihie osoittautui jo lyhyen huuhtelun jälkeen yhtä hyväksi kuin happopesty aktiivihie, eri happopesemättömiä aktiivihieiläatuja voisi tutkia ja vertailla saataisiinko niiden välille eroja orgaanisen aineksen poistotehossa.
- Eri aktiivihieiden johtokykyä voisi seurata pidemmällä aikavälillä, jotta nähtäisiin muuttuuko johtokyky.
- TOC-mittauksia eri aktiivihieille voisi tehdä jatkossa satunnaisesti, jotta nähtäisiin pysyvätkö TOC-reduktiot keskenään samalla tasolla ja milloin aktiivihieiden orgaanisen aineksen poistoteho laskee.

14 Kirjallisuusluettelo

1. Luukkonen, T. Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentämisessä –tutkimusraportti, **2011**.
2. Luukkonen, T. Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen, pro gradu –tutkielma, Oulun yliopisto, **2010**.
3. Luukkonen, T.; Hukkanen, R.; Pellinen, J.; Rämö, J.; Lassi, U. Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with Activated Carbon Filtration. *PowerPlant Chemistry* **2012**, 14(2), 112-119.
4. Nissinen, T. K.; Miettinen, I. T.; Martikainen, P. J.; Vartiainen, T. Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters. *Chemosphere* **2001**, 45, 865-873.
5. Huber, S. A.; Balz, A.; Abert, M.; Pronk, W. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* **2011**, 45, 879-885.
6. Berger, M.; Kaukonen, M. *Humus - raakavesiemme erikoisuus*; Teknillinen korkeakoulu: Otaniemi, **1984**, 73 s.
7. Velten, S.; Knappe, D. R. U.; Traber, J.; Kaiser, H.; von Gunten, U.; Boller, M.; Meylan, S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res.* **2011**, 45, 3951-3959.
8. Newcombe, G.; Drikas, M. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* **1997**, 35, 1239-1250.
9. Bjelopavlic, M.; Newcombe, G.; Hayes, R. Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 210, 271-280.
10. Khraisheh, M.; Andre, C.; AlGhouti, M. Kinetics of Humics Removal from Water and Wastewater Using Granular Activated Carbon, Iron-Coated Activated Alumina, and Beta Ferric Oxihydroxide. *Environ. Eng. Sci.* **2010**, 27, 387-395.
11. Huber, S.A. Characterisation of Aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 105-116.

15 Liitteet

Liite 1. Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset

Liite 2. LC-OCD-tulokset

Liite 3. BET-tulokset

**OULUN YLIOPISTON TUTKIMUS
AKTIIVIHILLEN KÄYTÖSTÄ LISÄVEDEN PUHDISTUKSESSA**

Sample	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	SiO2 mg/L
1. Norit GAC 4.3.12	0,014	0,021	0,015	0,215
1. Norit GAC 7.3.12	0,003	0,004	0,004	0,068
1. Norit GAC 9.3.12	0,003	0,005	0,004	0,048
1. Norit GAC 12.3.12	0,004	0,006	0,004	0,053
1. Norit GAC 14.3.12	0,009	0,004	0,001	0,033
1. Norit GAC 16.3.12	0,008	0,005	0,002	0,024
1. Norit GAC 19.3.12	0,005	0,003	0,003	0,030
1. Norit GAC 21.3.12	0,007	0,002	0,003	0,028
1. Norit GAC 23.3.12	0,002	0,002	0,002	0,010
1. Norit GAC 26.3.12	0,002	0,002	0,001	0,012
1. Norit GAC 2.4.12	0,002	0,002	0,002	0,013
2. CPG-LF 4.3.12	0,006	0,004	0,009	0,149
2. CPG-LF 7.3.12	0,006	0,002	0,006	0,102
2. CPG-LF 9.3.12	0,003	0,003	0,003	0,074
2. CPG-LF 12.3.12	0,004	0,004	0,004	0,078
2. CPG-LF 14.3.12	0,007	0,004	0,003	0,053
2. CPG-LF 16.3.12	0,013	0,004	0,003	0,039
2. CPG-LF 19.3.12	0,006	0,002	0,002	0,052
2. CPG-LF 21.3.12	0,005	0,001	0,002	0,040
2. CPG-LF 23.3.12	0,001	0,002	0,001	0,013
2. CPG-LF 26.3.12	0,000	0,003	0,001	0,016
2. CPG-LF 2.4.12	0,003	0,001	0,002	0,018
3. 607C 4.3.12	0,091	0,026	0,011	0,140
3. 607C 7.3.12	0,090	0,025	0,035	0,106
3. 607C 9.3.12	0,046	0,016	0,006	0,086
3. 607C 12.3.12	0,044	0,019	0,007	0,105
3. 607C 14.3.12	0,029	0,013	0,006	0,062
3. 607C 16.3.12	0,032	0,017	0,007	0,051
3. 607C 19.3.12	0,021	0,011	0,005	0,062
3. 607C 21.3.12	0,015	0,008	0,003	0,041
3. 607C 23.3.12	0,004	0,003	0,002	0,017
3. 607C 26.3.12	0,004	0,003	0,002	0,015
3. 607C 2.4.12	0,004	0,002	0,001	0,015
4. Norit GCN 4.3.12	0,185	0,051	0,037	0,300
4. Norit GCN 7.3.12	0,147	0,042	0,017	0,173
4. Norit GCN 9.3.12	0,106	0,033	0,010	0,126
4. Norit GCN 12.3.12	0,080	0,030	0,013	0,111

4. Norit GCN 14.3.12	0,040	0,017	0,006	0,065
4. Norit GCN 16.3.12	0,054	0,022	0,009	0,047
4. Norit GCN 19.3.12	0,024	0,012	0,004	0,049
4. Norit GCN 21.3.12	0,026	0,010	0,003	0,031
4. Norit GCN 23.3.12	0,007	0,004	0,002	0,011
4. Norit GCN 26.3.12	0,005	0,003	0,002	0,009
4. Norit GCN 2.4.12	0,004	0,002	0,001	0,008
5. CPG-LF 4.3.12	0,010	0,003	0,013	0,147
5. CPG-LF 7.3.12	0,010	0,003	0,017	0,102
5. CPG-LF 9.3.12	0,006	0,003	0,005	0,073
5. CPG-LF 12.3.12	0,005	0,004	0,004	0,080
5. CPG-LF 14.3.12	0,009	0,003	0,006	0,033
5. CPG-LF 16.3.12	0,009	0,003	0,002	0,038
5. CPG-LF 19.3.12	0,006	0,002	0,004	0,052
5. CPG-LF 21.3.12	0,005	0,001	0,002	0,039
5. CPG-LF 23.3.12	0,003	0,003	0,002	0,016
5. CPG-LF 26.3.12	0,001	0,003	0,002	0,015
5. CPG-LF 2.4.12	0,003	0,001	0,001	0,014
MB-vesi 21.3.12	0,001	0,000	0,000	0,003

Jakelu: Reijo Hukkanen
 Emma-Tuulia Tolonen (emmatuul@mail.student oulu.fi)
 Hanna Runtti (hanna.runtti@oulu.fi)

DOC characterisation activated carbon treatment tests

Liite 2

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / jp-analysis_2
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: 2012-Apr- **STD** ☒ **MC** ☐
Incoming date: 2012-Apr-04 **report:** Y ☐ N ☒
Measuring date: 2012-Apr-04-06 **data processing:** Dr. S. Huber
Date of Report: 2012-Apr-06 **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.

Results

Table 1

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:														
		HOC*		CDOC	>>20.000			~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350	<350	Inorg.	SUVA		
		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	Inorg. Colloid. SAC (m ⁻¹)	SUVA (SAC/DOC) L/(mg*m)
Project:	jp-analyses_2	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-N	µg/µg	L/(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C	ppb-C	--	--
		% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	--	--	--	% DOC	--	--	--	--	--	% DOC	% DOC	% DOC	--	--
	Sample 1	157	50	107	30	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	36	38	2	0,01	0,39
		100%	31,7%	68,3%	19,3%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	23,0%	24,4%	1,6%	--	--
	Sample 2	49	n.q.	49	28	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	9	12	n.q.	0,03	n.q.
		100%	--	100,0%	56,0%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	18,1%	24,7%	--	--	--
	Sample 3	61	n.q.	61	28	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	7	24	2	0,03	n.q.
		100%	--	100,0%	46,4%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10,9%	39,8%	2,9%	--	--
	Sample 4	66	n.q.	66	36	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	10	19	n.q.	0,02	n.q.
		100%	--	100,0%	54,5%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15,8%	28,3%	--	--	--
	Sample 5	55	n.q.	55	31	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	9	14	2	0,01	n.q.
		100%	--	100,0%	56,2%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	16,4%	24,6%	2,8%	--	--
	Sample 6	42	n.q.	42	17	4	0,21	63	n.q.	n.q.	--	--	--	--	8	15	1	0,04	n.q.
		100%	--	100,0%	41,2%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	19,3%	36,6%	2,9%	--	--

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

Table 2

		DOC			Approx. Molecular Weights in g/mol:														
		HOC*		CDOC	>>20.000			~1000 (see separate HS-Diagram)					300-500	<350	<350	Inorg. Colloid.	SUVA		
		Dissolved Hydrophob.		Hydrophil.	BIO-polymers	DON (Norg)	N/C	% Proteins in BIOpol.**	Humic Subst. (HS)	DON (Norg)	N/C	Aromaticity (SUVA-HS)	Mol-Weight (Mn)	Position in HS diagram	Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids		
Project:	jp-analyses_2	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-N	µg/µg	L/(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C	ppb-C	SAC (m ⁻¹)	(SAC/DOC) L/(mg*m)
		% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	--	--	--	% DOC	--	--	--	--	--	% DOC	% DOC	% DOC	--	--
	Sample 7	54	n.q.	54	26	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	6	21	1	0,02	0,34
		100%	--	100,0%	47,5%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	11,7%	38,9%	2,0%	--	--
	Sample 8	56	2	54	28	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	7	19	n.q.	0,02	0,22
		100%	3,6%	96,4%	50,2%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	12,0%	33,7%	--	--	--
	Sample 9	50	5	44	24	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	8	10	2	0,02	n.q.
		100%	11,0%	89,0%	48,9%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15,8%	20,7%	3,6%	--	--
	Sample 10	69	7	61	18	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	7	35	1	0,02	n.q.
		100%	10,6%	89,4%	25,8%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10,6%	51,3%	1,7%	--	--
	Sample 11	88	n.q.	88	17	n.q.	--	--	n.q.	n.q.	--	--	--	--	32	37	2	0,01	0,18
		100%	--	100,0%	18,9%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	36,1%	42,2%	2,8%	--	--

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

Discussion

We do not know the experimental set-up and therefore cannot comment.

Some (all?) samples may contain fine carbon particles which in some case broke through chromatographic column. Some samples were therefore re-measured, in 1 sample even re-measurement showed a "carbon particle" peak

We suggest to send these analyses "without report" and price will be EUR 250/smples instead of EUR 300/sample.

End of Report

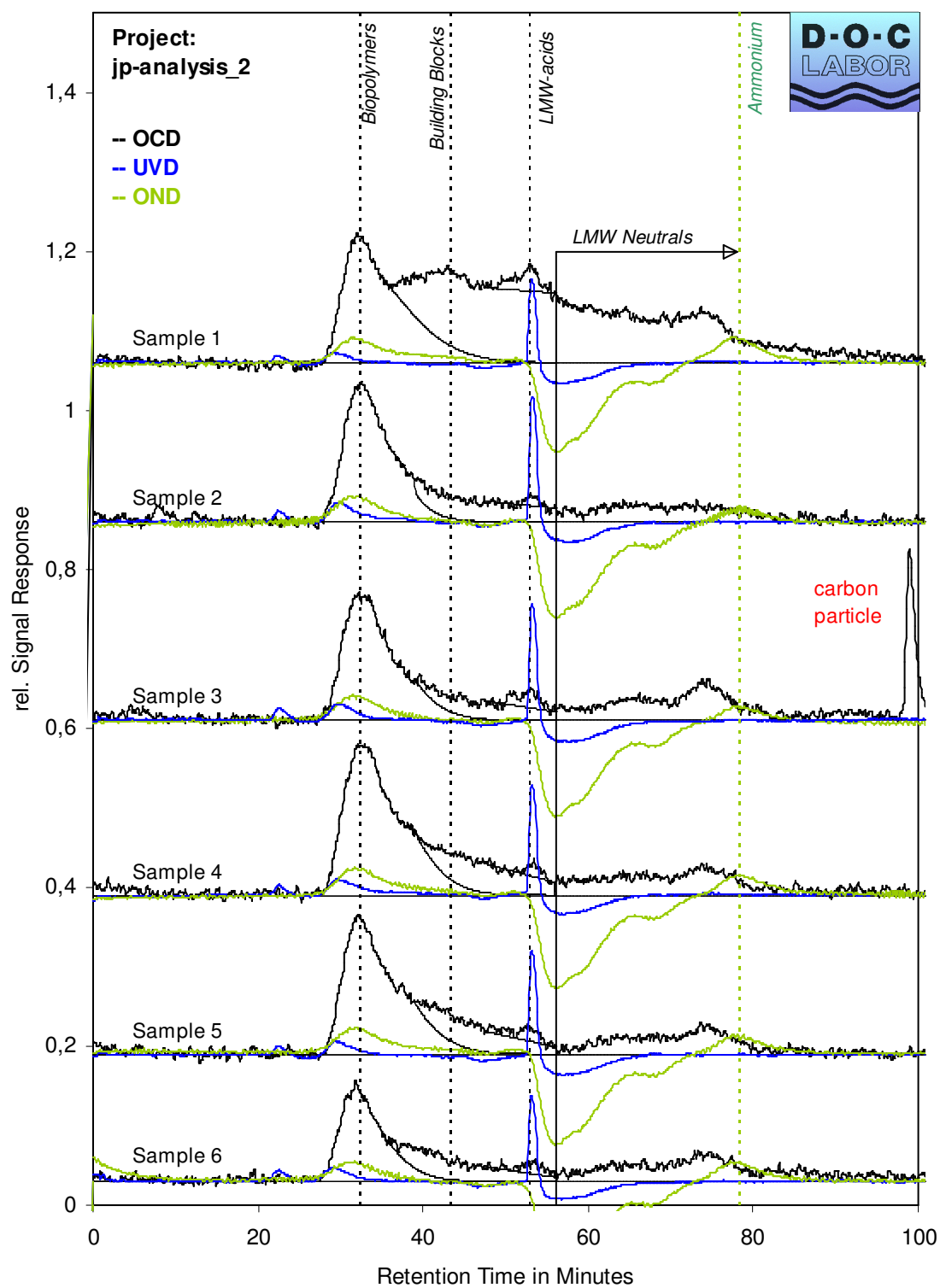


Fig. 1a: LC-OCD chromatograms

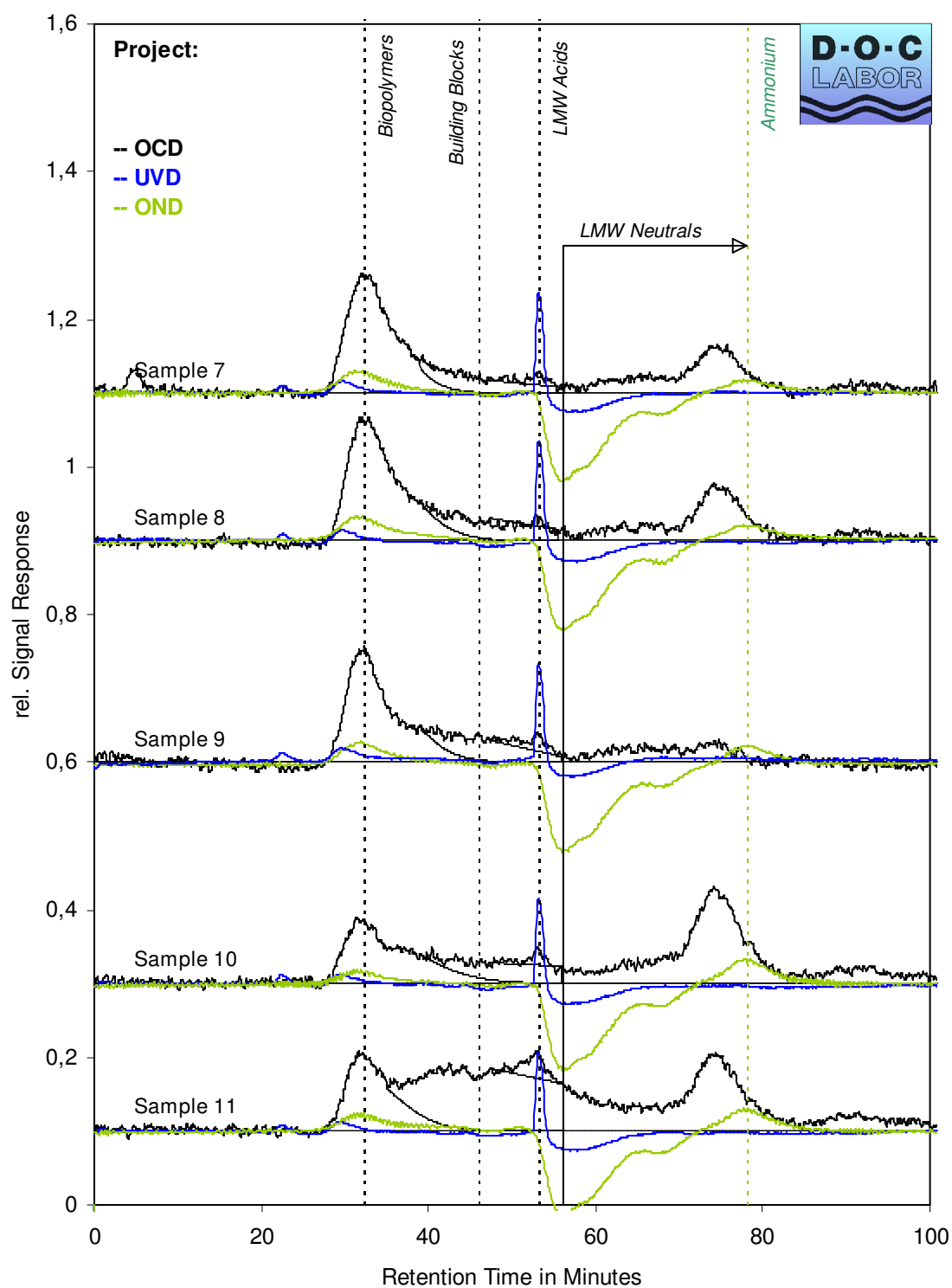


Fig. 1b: LC-OCD chromatograms

Ominaispinta-ala (m ² /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	929	967	1149	943	985
12.3.2012	924	859	1174	1093	917
19.3.2012	945	927	1096	1090	897
26.3.2012	879	940	1121	1140	906
2.4.2012	992	835	1102	1092	912
V mikro (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,375	0,429	0,446	0,434	0,347
12.3.2012	0,36	0,362	0,539	0,473	0,353
19.3.2012	0,415	0,399	0,48	0,455	0,357
26.3.2012	0,333	0,364	0,488	0,471	0,426
2.4.2012	0,343	0,308	0,491	0,408	0,347
V meso (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,143	0,097	0,036	0	0,183
12.3.2012	0,16	0,088	0	0	0,124
19.3.2012	0,118	0,093	0	0,002	0,118
26.3.2012	0,159	0,135	0	0,01	0,049
2.4.2012	0,178	0,146	0	0,05	0,133
V makro (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,143	0,097	0,036	-0,004	0,183
12.3.2012	0,16	0,088	-0,046	-0,013	0,124
19.3.2012	0,118	0,093	-0,025	0,002	0,118
26.3.2012	0,159	0,135	-0,02	0,01	0,049
2.4.2012	0,178	0,146	-0,023	0,05	0,133
V kokonais (cm ³ /g)					
näyte	GAC 1240 PLUS	CPG-LF 1	AQUACARB 607C	GCN 1240	CPG-LF 2
käyttämätön	0,518	0,526	0,482	0,43	0,53
12.3.2012	0,52	0,45	0,493	0,46	0,477
19.3.2012	0,533	0,492	0,455	0,457	0,475
26.3.2012	0,492	0,499	0,468	0,481	0,475
2.4.2012	0,521	0,454	0,468	0,458	0,48

Käyttämätön näyte	AQUACARB 607C + Fe(III)	AQUACARB 607C + Fe(VI)
Ominaispinta-ala (m ² /g)	1014	1054
V mikro (cm ³ /g)	0,394	0,492
V meso (cm ³ /g)	0,059	0
V makro (cm ³ /g)	0,059	-0,049
V kokonais (cm ³ /g)	0,453	0,443

Liite 7

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 teräspuutket	3
2.2.2	Runsasseosteiset teräspuutket	4
2.2.3	Ruostumattomat teräspuutket	4
2.2.4	Kompound-puutket	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 puutket	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 teräspuutket	2
2.2.2	Runsasseosteiset teräspuutket	3
2.2.3	Ruostumattomat teräspuutket	3
2.3	Kompound-puutket	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 puutket	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 mainitussa 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>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<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>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<u>X10CrMoVNb9-1</u>	<u>X10CrMoVNb91</u>	<u>SA-213 T91</u>	9% Cr – <u>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 teräset X 20 CrMoV 12 1 (DIN 17175) ja X 10CrMoVNb9 1 (VdTUV-Werkstoffblatt 511/2-09.95) sekä erilaiset austeniittiset teräset.

Ferriittisiä lajeja käytetään korkeissa lämpötiloissa lähinnä voimakattiloissa. Soodakattiloissa teräsiä, joilla on korkea virumislujuus, 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-teräset ja austeniittiset ruostumattomat teräset. Näistä austeniittisiä teräsiä käytetään vaikeissa korroosio-olosuhteissa tulipesä- ja tulistinputkena. Austeniittiset teräset 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 korroosio-näkökohtien 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.

2.3.2.4 Hitsaus

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

Painetta kantavien ja niihin liitettävien osien hitsaukseen tulee olla käytettävissä pätevoidyt 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 pätevöitetyt 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 8

Muiden työryhmien kuulumiset



KTR kokous 14.6.2012



Työryhmien toiminta

Valmistuneet projektit



Työryhmien toiminta

Käynnissä olevat projektit



ATR projektit

ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

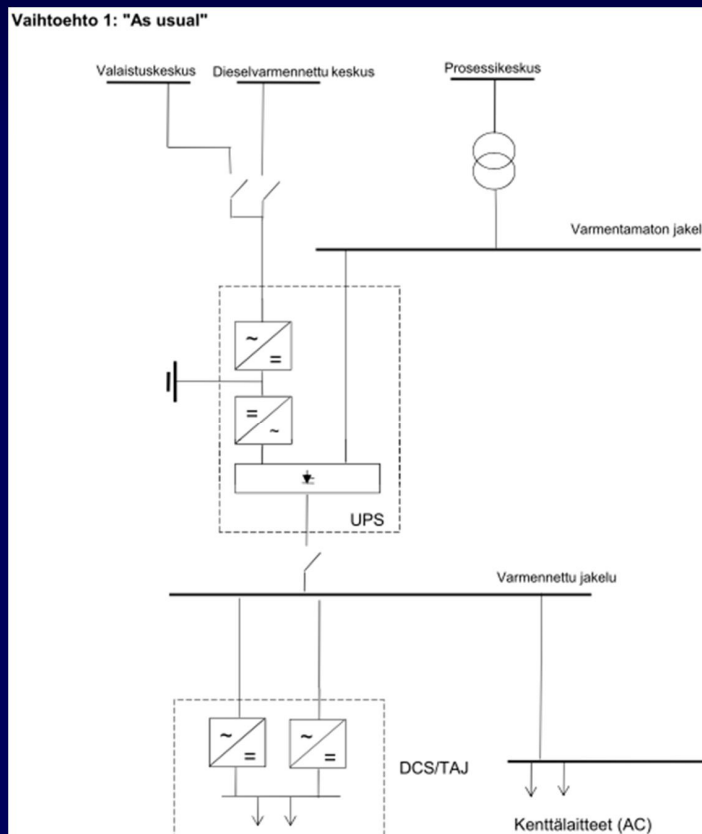
- Vertaillaan vikapuuanalyysin avulla neljää eri UPS-kytkentävaihtoehtoa,
 - Vikapuuanalyysien laadinnan työkaluna käytettiin OpenFTA-nimistä freeware-ohjelmaa
 - Analyysissä käytetty vikadata (vikataajuudet) ovat peräisin kirjasta Tbroken (data kerätty ydinvoimaloista)
 - Saadut luotettavuus arvot eivät ole absoluuttisia, tuloksista nähdään eri vaihtoehtojen luotettavuus toisiinsa nähden.

Johtopäätökset

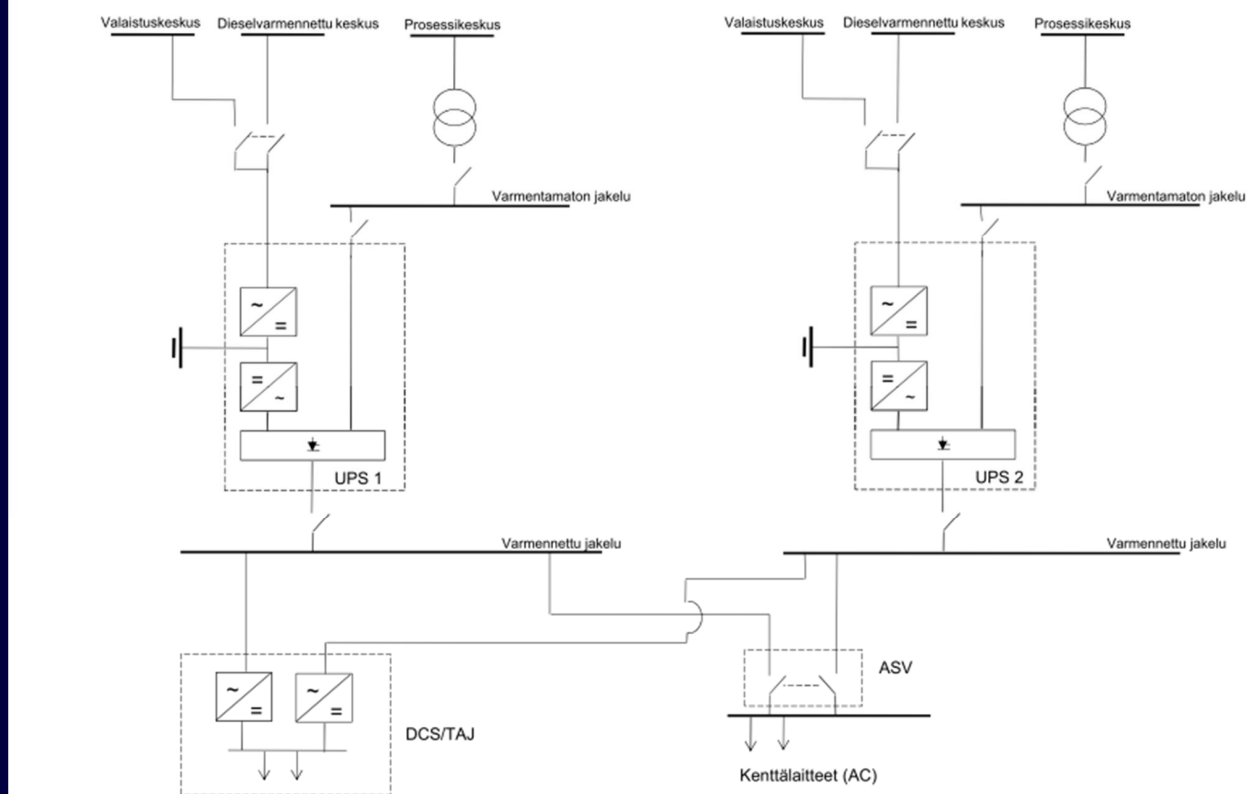
- Sähkön syötölle tulisi mahdollisuuksien mukaan tarjota useampi toisistaan täysin riippumaton kulkutie. Yksittäisiä yhteisiä osia tulisi välttää (automaattinen syötönvaihto, yhteinen UPS kisko)
- UPS-laitteiden lisääminen parantaa lähinnä sähkönsyötön toimintavarmuutta katkostilanteessa. Varsinkin kun huomioidaan UPS laitteiden taipumus vikaantua juurikin tarvetilanteessa
- Oleellista on kiinnittää huomiota myös normaalitilanteen sähkönsyötön varmuuteen kriittisten laitteiden ja järjestelmien osalta. Automaationjärjestelmien sähkönsyöttö tulisi ottaa aina kahdesta eri verkosta.

Tutkitut verkkovaihtoehdot

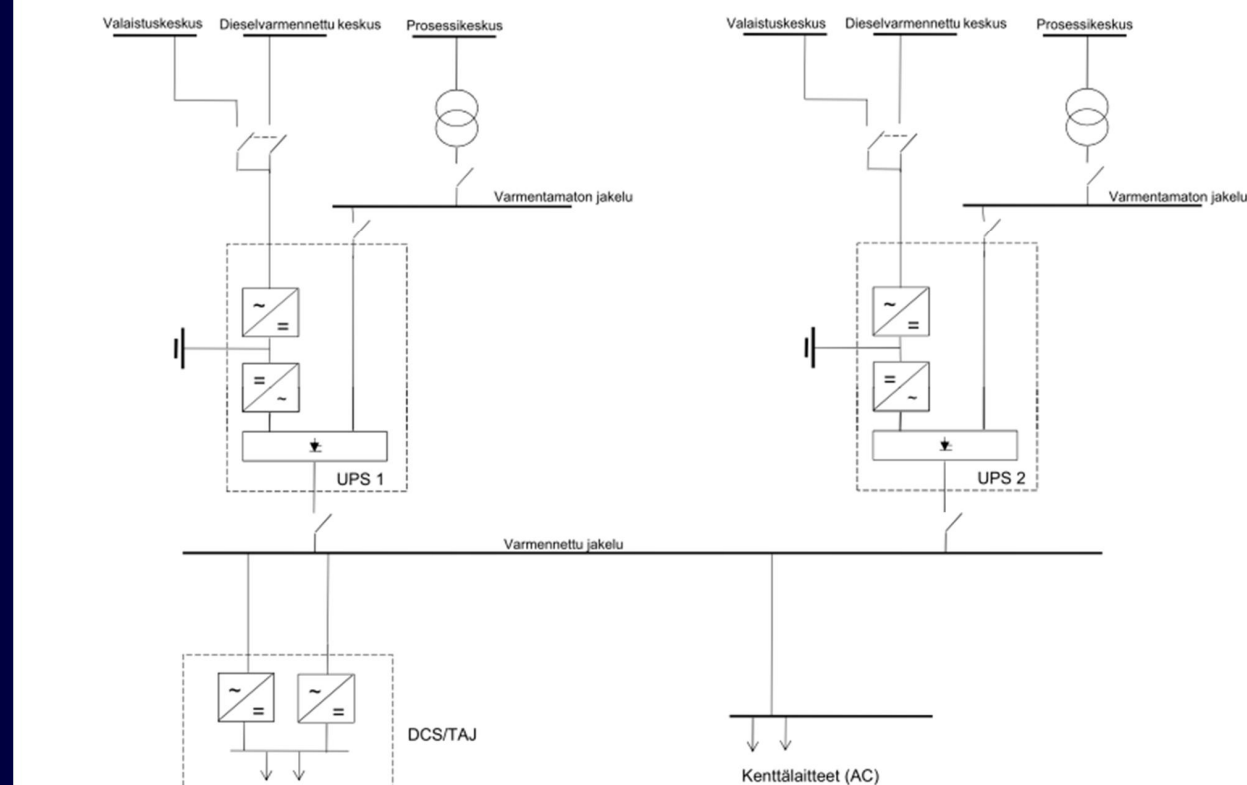
No.	Nimi	Kuvaus
1	"As usual"	1 x UPS-laitteisto jolle syöttö yhdestä verkosta, automaatiojärjestelmät sekä kenttälaitteiden syöttö saman UPS-varmennuksen takana
2	"Pöyry"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät omia verkkojaan, automaatiojärjestelmille syöttö kummastakin UPSista, automaattinen syötönvaihto kenttälaitteille
3	"Wisaforest"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät yhtä verkkoa josta syöttö automaatiojärjestelmille sekä kenttälaitteille
4	"Metso"	1 x UPS-laitteisto sekä yksi UPS-verkko. Automaatiojärjestelmille vaihtoehtoinen syöttö UPSin ohi varmentamattomasta verkosta, vaihtoehtoinen syöttö kenttälaitteille myös varmentamattomasta verkosta automaattisen syötönvaihdon kautta

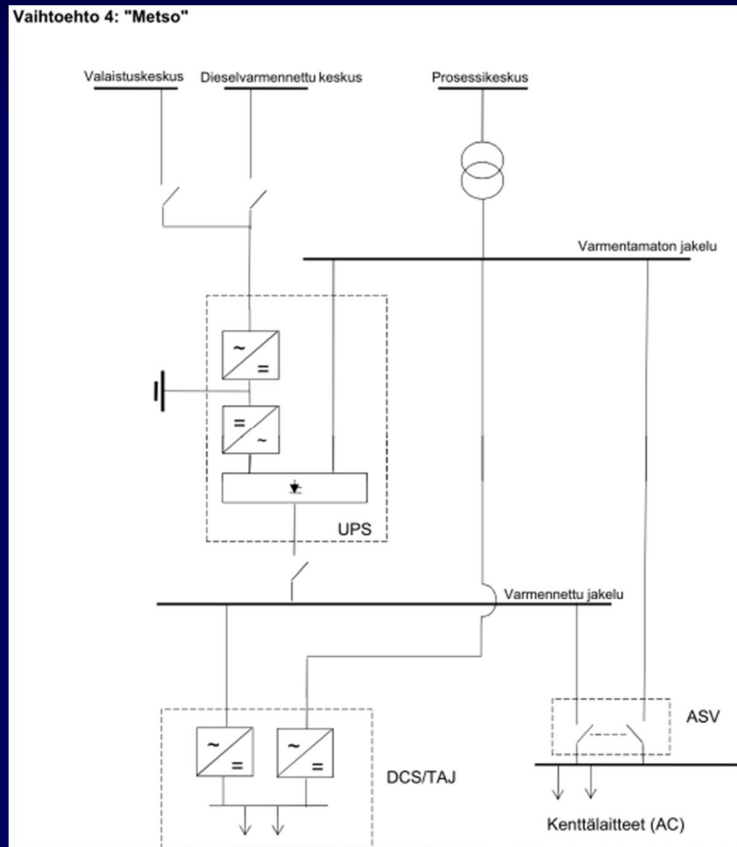


Vaihtoehto 2: "Pöyry"



Vaihtoehto 3: "Wisa"





11

ATR/YTR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- Päivitystyöryhmä kokoontui edellisen kerran 16.3.2012 Kymillä
- Seuraava työryhmän kokous syksyllä 2012
 - Suositustekstin läpikäynti kokonaisuudessaan
- Väkevien polton aloitus:
 - Tuliteho $> 0,7 \text{ MW/m}^2 \approx 30 \% \text{ MCR}$
- Tukiliekkin sammuttamisesta:
 - Tukiliekkin voi sammuttaa 50%- 60% MCR-kuorman jälkeen

12

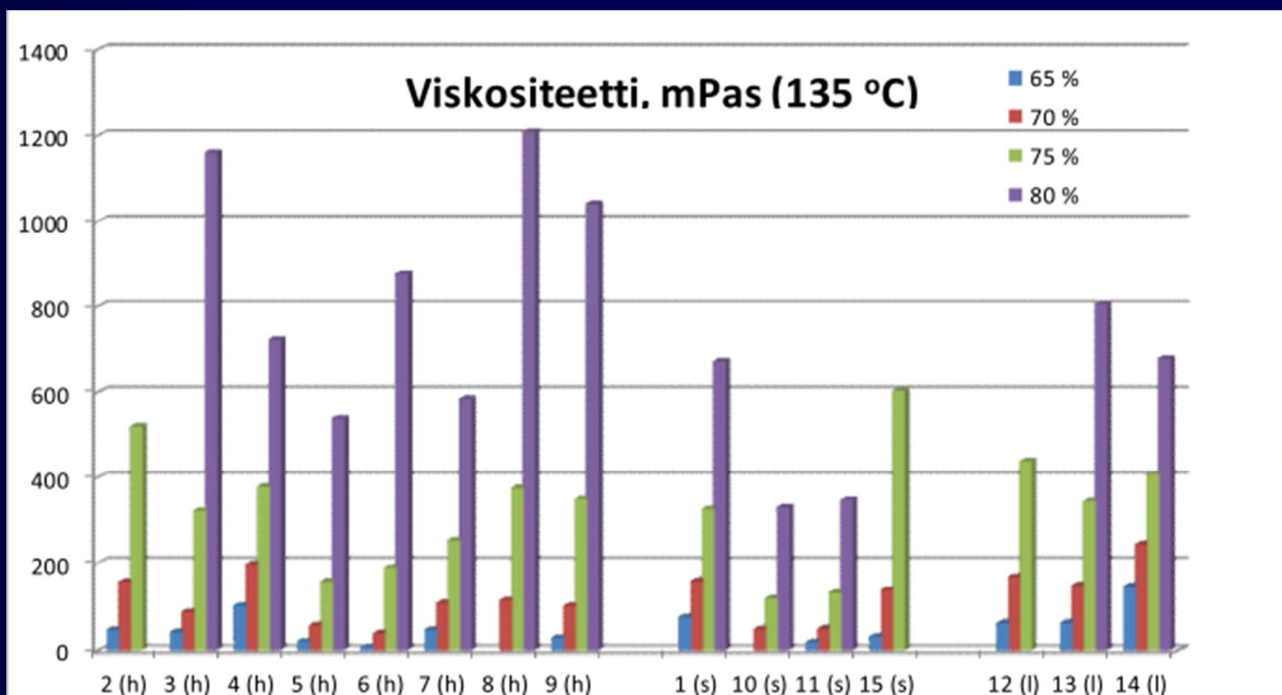
LTR projektit

13

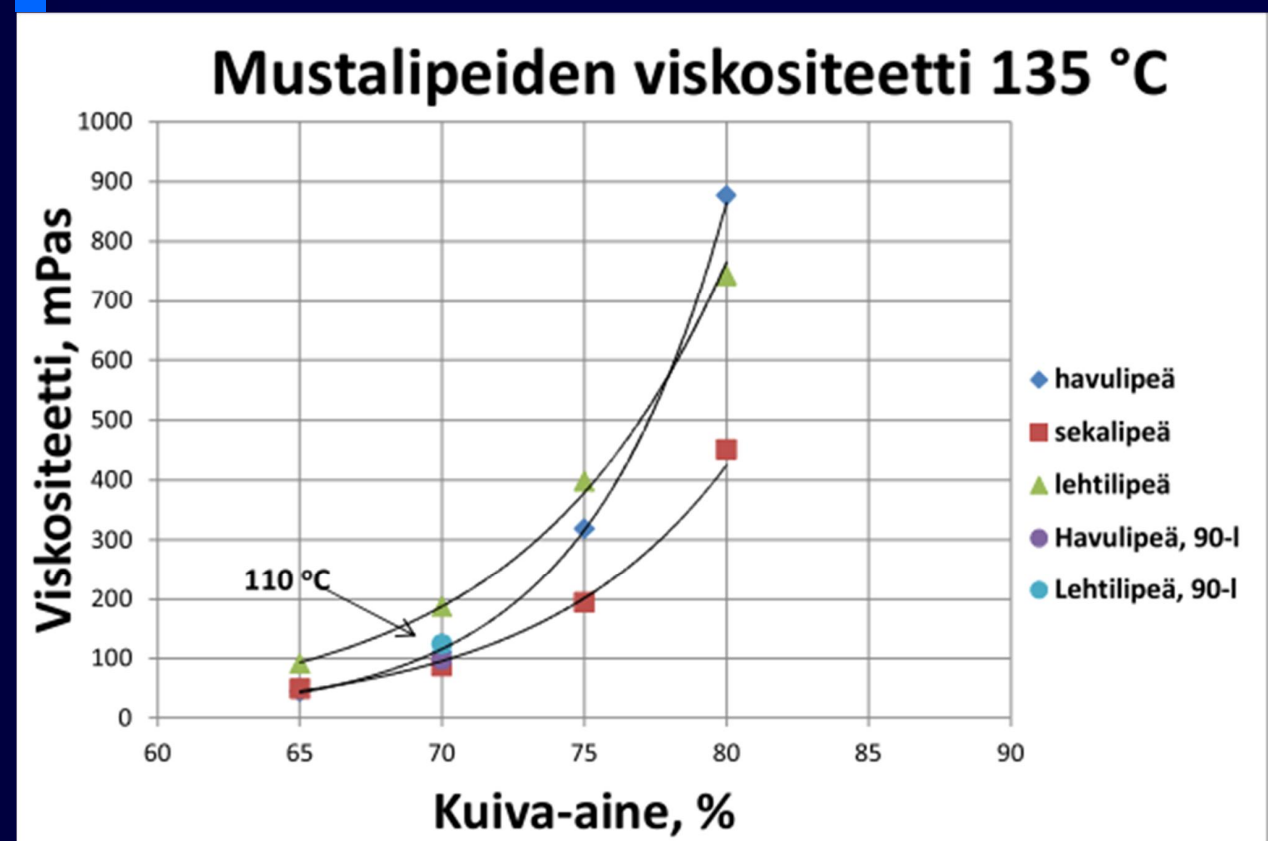
LTR: Mustalipeän viskositeetti, VTT

- Yksi näyte, 2 viskositeettia per tehdas:
- hinta 1000 euroa, 15 tehdasta
- polttolipeä
- yksi yhteinen lämpötila 135 °C
- toinen lämpötila tehtaan valitsema, jos ei sama 1.näyte
- mielenkiintoisista näytteistä voidaan tehdä jatkotutkimusta
- Kaikilta tehtailta ole saatu näytettä, jäljelle jäävät analyysit käytetty laiteoimittajien lähettämiin lipeänäytteisiin.
- Tuloksia esitetty Soodakattilapäivillä 2011 ja LTR:n kokouksessa 9.12.2011
- Loppuraportti tekeillä

14



15



16

Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Sellutehdasprojekteissa tulee aika ajoin vastaan kysymys, montako syöttövesipumppua ja miten säädettyinä tulisi kattilassa olla
- Työssä tehdään esiselvitys kolmen soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla.
- Mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi
- Mietitään monellako syöttövesipumpulla pitäisi soodakattilaprojekti toteuttaa

17

YTR projektit

18

YTR Projektit

- Ammonia formation and recovery in a kraft pulp mill + biosludge, ÅA
- Päästötason riippuvuus ajanjaksosta, LUT
- BAT/BREF-dokumentin kommentointi
- Hajukaasusuosituksen päivitys
- Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

OTR projektit

OTR: 50-vuotisjuhla ja ICRC 2014

- Tampere-talosta varattu ma 9.6.2014 - to 12.6.2014
- ICRC Ma, Ti, To
- Ke 11.6 SKY 50v-juhla.
- Pe 13.6 jää mahdollisuus järjestää excursioita
- Seuraavaksi perustetaan 50v-juhlatoimikunta miettimään juhlapäivän ohjelmaa/luennoitsijoita, ICRCn-toimikunnat vastaavat muiden päivien ohjelmasta. Yhteistyö ICRC kanssa?

21

OTR: Soodakattilapäivä 2012

- 25.10.2012 Tampereella, Scandic Tampere City
- Samaan aikaan Tampereella, Energiamesut 23-25.10.2012
- Alustava ohjelma

22

OTR: Painelaitepäivä 19.9.2012

- Painelaiteturvallisuuden hallintaan yrityksissä liittyy monenlaisia haasteita ja ongelmia.
- Painelaitteen omistajan ja haltijan koulutuspäivän tarkoituksena on kerätä yhteen painelaitteiden omistajia, haltijoita ja käytönvalvojia jakamaan kokemuksiaan ja kuuntelemaan asiantuntijaluentoja aiheesta.
- Luennot käsittelevät mm. painelaiteturvallisuutta, riskienhallintaa sekä kunnossapitoa.
- [Ohjelma](#)

23

Projektiehdotuksia

24

ATR: projektiehdotukset

- Ilmakanavan venturimittaukset
 - korvaavat mittaustavat (hyväksyttävät)

OTR: Energiapäivä, LUT

- Esa Vakkilainen ehdotti että järjestettäisiin energiapäivä esimerkiksi Lappeenrannan Teknillisessä Yliopistossa. Järjestelytapa ja kustannukset voisivat olla samanlaiset kuin päästömittauspäivässä Aalto yliopistolla
- Energiapäivän aiheita voisivat olla:
 - LUT tutkimus optimaalisista paineista
 - Tehtaiden energia-analyysit (Energiansäästö) Pöyry
 - Tehtaiden energiankäyttö ja niiden raportointi (uusi IPPC BAT BREF)
 - Uusien energiatehokkaampien tehtaiden käytännöt
 - Lisäsähkö soodakattiloilla
 - LUT tutkimus soodakattilan paineista ja lämpötiloista sekä välitulituksesta
 - Haihdutusiasiaa
 - Sekundäärilämpöasiaa
 - Soodakattilan hyötysuhde
- Vierailu Joutsenoon, meesauunikaasutin

Liite 9

Rodbay

The Effect of ITC Coatings On Furnace - artikkeli

RODBAY OY

The Effect of ITC Coatings On Furnace

Sami Vapalahti M.Sc (Metallurgy)

31.03.2012



1. Introduction	2
2. ITC coatings in general	2
3. Industrial Furnaces	2
3.1. Energy Saving.....	3
3.2. Maintenance.....	6
3.3. Quality.....	8
3.4. Production Time	8
4. Summary	8

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	--



1. Introduction

The first ceramic coatings for industrial use were developed more than 30 years ago. Although coatings are associated mainly with high emissivity, high temperatures, and furnaces, this is only small part of the whole picture what coatings can do in industrial use. For various reasons they have never made a break through globally but it does not mean that they do not work. This written report is an attempt to clarify the multifunctional nature of coatings concentrating on products developed by Feriz Delkic of International Technical Ceramics.

2. ITC coatings in general

Feriz Delkic has originally designed coatings to be used in his own pottery to improve quality and efficiency of his production. The basis was to develop coatings for industrial use to withstand rough use and environments. ITC has three main coating products:

- ITC 100HT primer for ceramics (except pure SiC)
- ITC 213 primer for metals, glass, pure SiC (non-wetting surfaces)
- Topcoat 296A finishing coating for both ITC 100HT or ITC 213 for extra protection

All coatings are ceramic based with ZrO addition to create high reflectivity coatings. But high reflection is just one property and other properties play a major part when use of coatings is decided:

- High chemical stability (only known solvent HF)
- High surface density against infiltration and diffusion
- Refractoriness up to 2700 °C
- Good resistance against thermal shocks

Coating thickness of all products varies ~0.5-1,5 mm. Service life of coatings is can be years depending on use of furnace. No cleaning is necessary during service life.

3. Industrial Furnaces

When coatings are used in industrial furnaces they have several influences. To calculate if coating is feasible to have it requires taking into account all aspects. Energy saving is the most common property associated with coatings but in many cases it is not the first priority or not the most feasible property.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Figure 1. Coating of NASA furnace parts by ITC. (Courtesy of Feriz Delkic)

3.1. Energy Saving

ITC materials can be used in two different ways, coating or veneering. Coating means that depending on conditions single or multilayer configuration of ITC materials is sprayed or brushed on the surface. Veneering means that surface is coated, fibre is glued on surface using ITC coating, and finally, fibre is coated.

When just the coating is made the influence of ITC coating is that it increases the efficiency of furnace. Coating simply increases available radiation energy in the furnace by isolating furnace area and not letting radiation energy to penetrate coated walls or furnishing. According my measurements energy saving in through the wall heat transfer is 10 % meaning that 10 % of energy that would be lost through the wall is now increasing radiation energy. Also when heat treated pieces start to glow radiation from those will be reflected back after hitting the walls.

It has to be noted that if major part of energy is lost due to bad sealing of furnace door or other uncontrolled way, less benefits energy wise there will be since this part of energy cannot be affected using coating. This is the reason why in gas fired furnaces there are better opportunities to save energy than electrically heated since in electrically heated furnaces there are no controlled openings and basic efficiency should be good. In gas fired furnaces energy loss due to flue gas is high. It can be that maximum benefits of coating cannot be obtained without adjustments to furnace heating system.

Some examples of coatings and their benefits:

1. Volkswagen Kessel, Ipsen continuous carburizing furnace, recuperative burners (2011)
 - a. Lead time of products reduced up to 30 % depending on product
 - b. Energy saving of 30 %
2. Härterei Schmidthaus GmbH, Ipsen chamber furnace, steady temperature burner (2011)
 - a. 20 % more load in same time after coating

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



- b. Maintain furnace temperature 950 °C even when furnace flue gas temperature was decreased 1180 °C -> 1080 °C

3. Sulzer Pumps, Finland, Sarlin modulated 2 pcs 400 kW burners furnace (2011)

- a. 20-30 % energy saving
- b. 25 % faster heating time

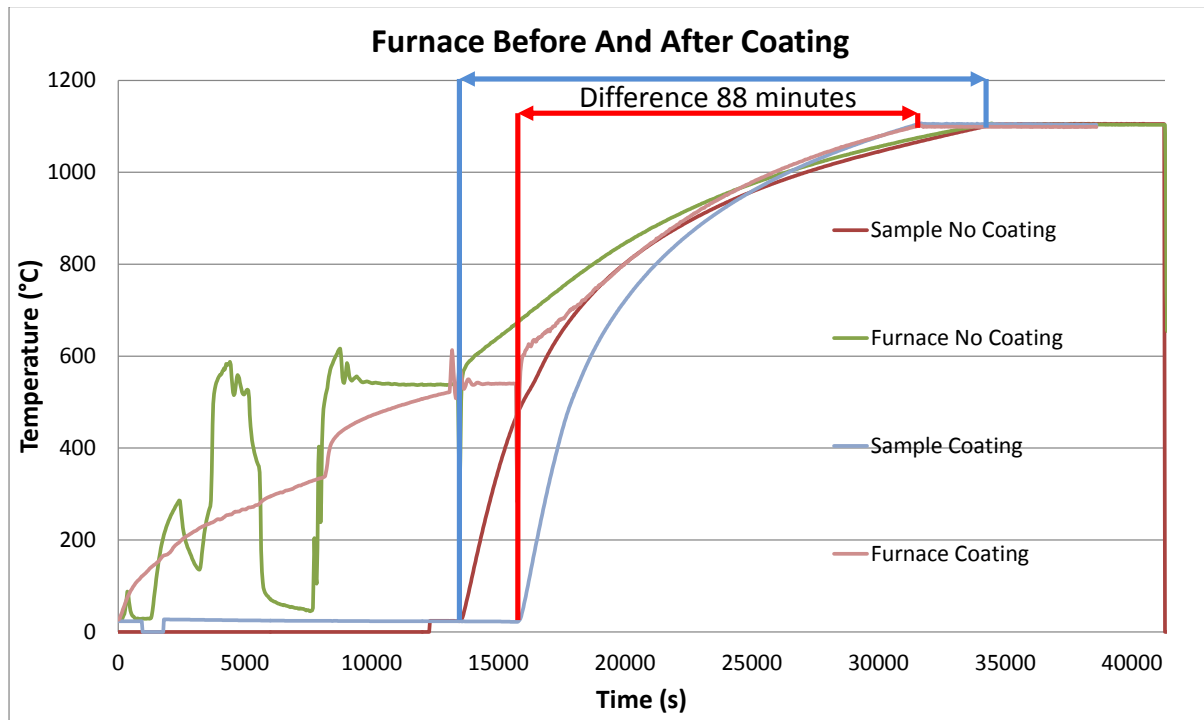


Figure 3. Results from heating experiment at Sulzer Pumps.

4. Miilux, Finland, electrically heated plate quenching furnace

- a. Result presented in Fig. 3

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---

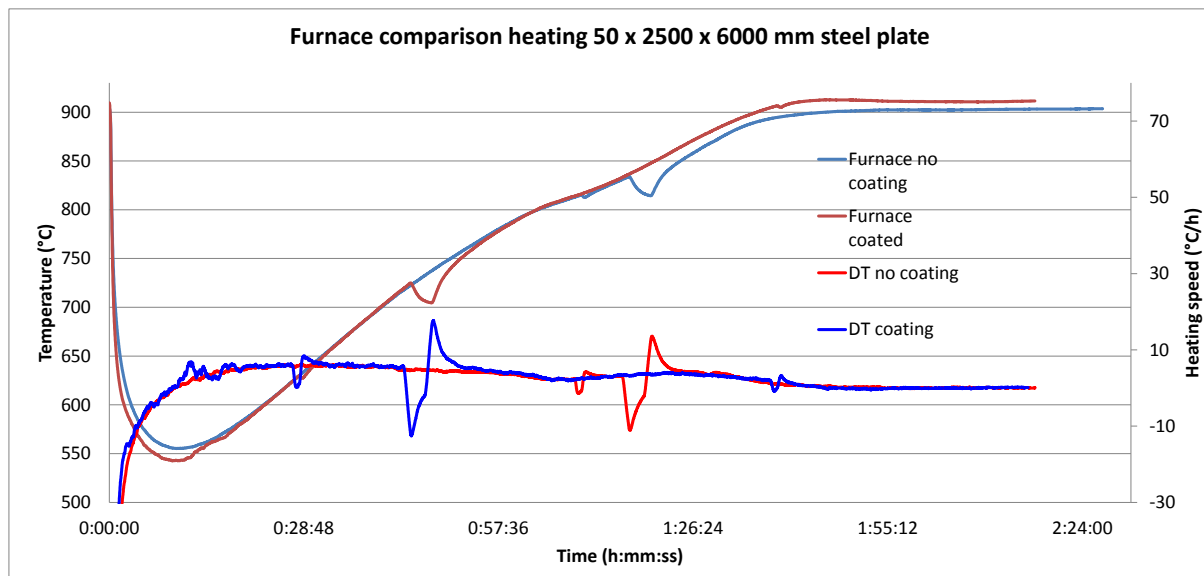


Figure 3. Comparison between two electrically heated furnaces when other furnace coated

There are some really amazing cases from USA but as I have not been involved in those projects I do not refer to those now.

In most of the cases it is enough to spray the coating for benefits. In some cases when original insulation is not insulating enough or in bad condition veneering can be used. With veneering an impact on through the wall heat transfer can be made. Underneath two examples are shown:

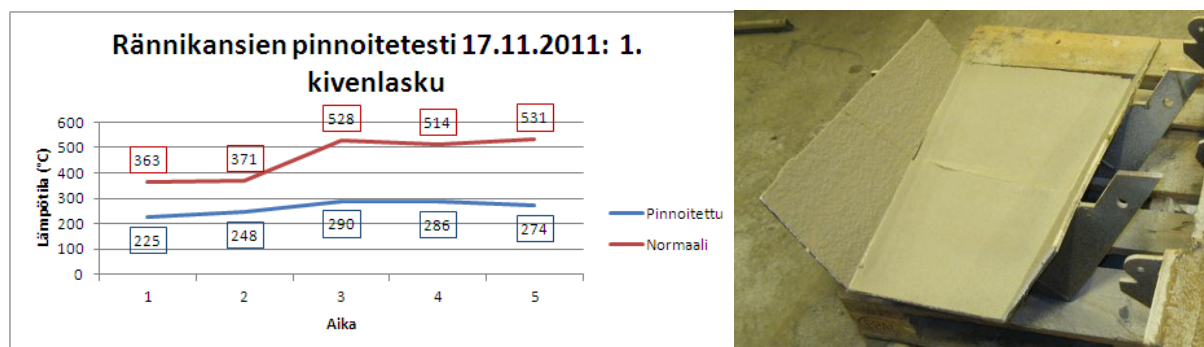


Figure 4. Measurements of steel surface temperature without insulation compared to veneering with 6 mm paper.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Figure 5. Heat treatment furnace roof protected against heat shocks using veneering.

As third example underneath ladle heating station and impact of new designed lining.



Figure 6. Old cover ready to use and new ladle heating cover just coated.

Inside temperature of ladle: 1100 °C

Old lining: 150 mm refractory fibre

Outside steel shell temperature > 100 °C

New lining: coated steel shell, 13 mm veneered fibre, 137 mm fibre, coating

Outside steel shell temperature 50-70 °C

Veneering is 2-3 times more expensive method than single coating.

3.2. Maintenance

Coatings change surface properties leading to lower diffusion, better chemical stability, and better protection against heat shocks. Hard refractory materials, such as bricks or monolithics, deteriorate due to thermal gradients forming inside materials causing spalling. Chemical substances, such as salts or alkaline, can further speed up this process. In case of heating elements deterioration is caused by heat movement. When atoms vibrate fast they are cast out from material.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Coating will create a boundary to slow down heat transfer into refractory material to make smaller temperature gradients, binding surface from losing atoms, and protecting surface from penetration of other substances such as salts. When coating is done on refractory fibre a layer is formed to protect fibre structure getting to impregnate from foreign atoms such as carbon. At the same time fibres are bind with the coating layer and protected from getting lose or burning from high temperature.

Coating can increase steel hot strength by 100 °C. As coating protects steel from fast temperature changes and improves efficiency of furnace it also prolongs service life of steel parts under stress.

Example shows the influence of ITC coatings in a tunnel kiln. Kiln walls have tendency to have buildup of impurities. After coating with ITC buildup problems disappeared.



Figure 7. The effect of ITC coating on tunnel kiln buildup. (Courtesy of Feriz Delkic)

Build up problems are big also in some boiler applications. Foster Wheeler supercritical units had a major problem from maintenance point of view with maintenance breaks shorter than a year due to dust buildup at burner throats.

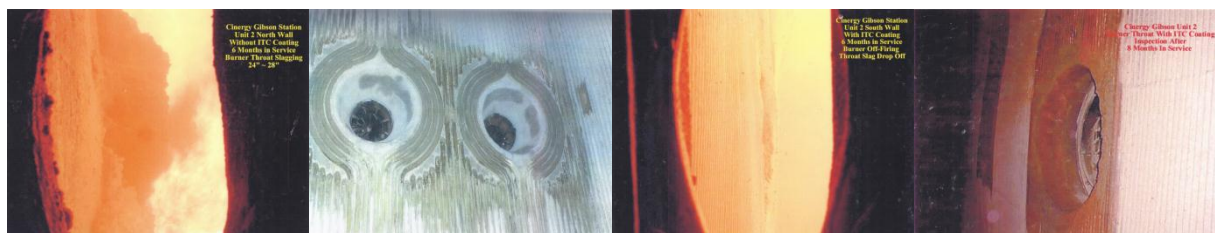


Figure 8. Dust buildup decreased due to coating. After 8 months during production break all buildup dropped down. (Courtesy of Feriz Delkic)

ITC coatings can also be used for protecting steel or other materials from diffusion, chemical reaction or moisture. Good examples on chemical reactions or diffusion problems are steel walls behind refractory linings. Liquid metals or flue gasses containing chemically aggressive components

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---

have tendency to destroy steel. Carbon in liquid iron will diffuse into steel shell lowering melting temperature to cause break outs if refractory lining fails. Sulphur in flue gas can change into sulphuric acid if dew point is reached and corrode steel shell. Underneath an example from PEMEX, Mexican oil company, how ITC coatings have been used for protecting steel parts in convection part of production furnace.



Figure 9. ITC coated steel walls behind refractory linings. (Courtesy of Viktor Anaya, FicerMex)

3.3. Quality

Coating walls and furnishing of furnace will not just preserve energy but it will turn all passive areas active by reflecting radiation. This was just measured by a Finnish heat treatment company Katsa in an Ipsen chamber furnace. When middle door of the furnace was coated and temperatures in the furnace were measured it was noticed that steel grid temperature difference was about 1 °C on middle door side compared to several degrees on other door side. Coating has the biggest effect on quality when heating is done with open flame or furnace has big passive areas such as roof of the furnace.

3.4. Production Time

As coating is reflecting parts of energy it causes furnace and heat treated parts to heat up faster. When measurements at Sulzer Pumps heat treatment furnace were made it was noticed that heating time was reduced 25 %. This correlates to 50-60 heat treatments in a year for this furnace. The same was noticed at Volkswagen where corresponding reduction was up to 30 %. With electrically heated furnace at Miilux difference between two separate furnaces was ca. 10 %. Of course this does not add any value if production is not limited by furnace capacity.

4. Summary

When approximating benefits what coating can bring energy saving should not be the only aspect under consideration. It is also clear that benefits in gas fired furnaces have bigger potential than electrically heated except when production time or quality is more valuable than energy. Lowering maintenance cost does not usually return the investments very fast but should still be given a thought and remembering coating more than just refractory linings could bring savings too. Coating

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



also opens new possibilities to design refractory linings in a new way to offer much better properties for the furnace and it has to be kept in mind that it might not be the interest of furnace producer to bring these new solutions to their customers.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	--