

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Henri Pitkänen*

**KÄYTETYN VOITELUÖLJYN REGENEROINTILAITOKSEN  
PROSESSIVESIEN KARAKTERISOINTI**

Työn tarkastajat:

Professori Ilkka Turunen  
TkT Petri Rautanen

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Henri Pitkänen

### **Käytetyn voiteluöljyn regenerointilaitoksen prosessivesien karakterisointi**

Diplomityö

2012

82 sivua, 18 kuvaa, 15 taulukkoa ja 7 liitettä

Tarkastajat: Professori Ilkka Turunen  
TkT Petri Rautanen

Hakusanat: vesitase, regenerointi, prosessivesi, lisäaineet, hapanvesi, strippaus

Käytetyn voiteluöljyn regeneroinnissa muodostuu prosessivettä useista lähteistä. Tehokas päästöjenhallinta on yksi tärkeimmistä tavoitteista regenerointilaitoksen operoinnissa ja sen takia sitä tulee kehittää jatkuvasti entistä paremmaksi. Tavoitteisiin pääsemiseksi on oleellista tunnistaa vesienkäsittelyprosessin laadullinen massatase ja laadunvaihtelut ajotilanteiden mukaan.

Työssä tutkitaan ja analysoidaan veden sisältämiä epäpuhtauksia sekä kirjallisuuslähteiden perusteella, että standardimenetelmillä ja modifioituilla menetelmillä, joilla on akkreditointi. Analyysituloksista muodostetaan laadullinen massatase, josta nähdään epäpuhtauksien ja niitä kuvaavien parametrien kuormitukset kussakin prosessivesivirrassa. Tulosten perusteella arvioidaan nykyisen vesienkäsittelyn tehokkuutta, sen säätömahdollisuuksia ja kehitystarvetta. Tarkastelun ulkopuolelle kuitenkin jätetään vesienkäsittelystä ulosjohdettavan prosessiveden puhdistuslaitos.

Tutkimusten perusteella regenerointilaitoksessa muodostuvien prosessivesien epäpuhtaudet koostuvat öljystä, BTEX-yhdisteistä, fenoliyhdisteistä, liuottimista, polttoaineiden ja voiteluöljyjen lisäaineista, typpi- ja rikkiyhdisteistä, metalliyhdisteistä sekä kiintoaineesta. Öljy jakautuu kevyisiin (C5-C10), keskiraskaisiin (C10-21) ja raskaisiin (C21-40) jakeisiin. Vesienkäsittelyssä suurin osa öljystä ja epäpuhtauksista saadaan erottumaan vedestä, jolloin puhdistuslaitokselle päätyy jäämäpitoisuudet öljyä, haihtuvia yhdisteitä sekä muita epäpuhtauksia. Puhdistuslaitosta kuormittavat eniten liuenneet orgaaniset yhdisteet sekä korkea kemiallista hapenkulutusta aiheuttavat epäorgaaniset yhdisteet (suolat), joiden erottamista prosessivesistä on syytä tulevaisuudessa kehittää.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
Faculty of Technology  
Master's Degree Programme in Chemical Engineering

Henri Pitkänen

### **Characterisation of process waters from used oil recycling plant**

Master's thesis

2012

82 pages, 18 figures, 15 tables and 7 appendices

Examiners: Professor Ilkka Turunen  
D.Sc. Petri Rautanen

Keywords: water balance, oil recycling, additives, sour water, stripping

Regeneration of used lubricating oil produces oily process water. Effective emission management is one of the main objectives in regeneration plant operation. It urges refinery to develop and optimize waste water treatment continuously. Therefore it is essential to identify the qualitative mass balance of water treatment process including water quality variations in different operating situations.

The aim of the work is to investigate contaminants in process water streams using open literature and analytical tools. Analytical tools include standard and modified methods with accreditation. Literature knowledge and analytical results are used to create qualitative mass balance of the process water treatment. Further on, to determine quantity and quality of contaminants in different process water streams. The results can be used to justify the efficiency of current water treatment, its optimization possibilities and development. The final stage of the water treatment, the purification plant is described briefly but otherwise excluded from this investigation.

Main water contaminants found in the regeneration process are oil, BTEX compounds, phenolic compounds, solvents, fuel and lubrication additives, nitrogen and sulfur compounds, metals and solids. The oil consists of light (C5-C10), middle (C10-C21) and heavy (C21-C40) fractions. Most of the oil and other impurities are separated in process water treatment. Water stream which is fed to process water purification plant contains residues of oil, volatile compounds and other impurities.

Major part of emissions of the purification plant is caused by dissolved organic compounds and by inorganic compounds (mainly salts) which are causing high chemical oxygen demand. Separation of these contaminants in process water treatment should be developed in the future.

## ALKUSANAT

Tein diplomityöni L&T Recoil Oy:lle osana vesienkäsittelyn kehitysprojektia. Ensimmäiseksi haluan kiittää esimiestäni, tuotantopäällikkö Pasi Kärnästä työn tekemisen tukemista ja riittävän ajan järjestämisestä. Suuret kiitokset akateemisesta opastuksesta kuuluvat työni ohjaajille, professori Ilkka Turuselle ja teknologiajohdaja Petri Rautaselle. Arvostan syvästi Petriltä saamaani mentorointia, joka on ohjannut minua ammatillisesti oikeaan suuntaan viimeisen 2,5 vuoden aikana työskennellessäni L&T Recoil Oy:n palveluksessa.

Kiitokset myös työtä tukeneille tahoille, prosessikoordinaattori Sami Silanderille, laboratorion osaaville työntekijöille, Minna Länsmansille, Marika Mäntyselle ja Tiia Lampirannalle sekä Rambollin kemistille Ilpo Lahdelmalle.

Viisi vuotta yliopistossa kuluivat vauhdikkaasti uutta oppien hienojen opiskelutovereiden seurassa. Niitä aikoja muistelee mieluisasti. LUT Kemialta saamallani arvokkaalla tietotaidolla tulevaisuus näyttää valoisalta ilmastonmuutoksesta ja EU:n talouskriisistä huolimatta. Kiitokset tästä kaikille ammattitaitoisille professoreille ja tutkijaopettajille.

Viimeisenä ja tärkeimpänä, kiitokset rakkaalle Minna-vaimolleni kaikesta siitä tuesta, jota osoitit minulle, niin myötä kuin vastamäessä, työni kanssa tuskaillessani ja iloitessani.

Taavetissa 12.9.2012

Henri Pitkänen

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1</b>	<b>Johdanto .....</b>	<b>7</b>
	1.1 Tausta.....	7
	1.2 Tavoitteet .....	8
<b>2</b>	<b>L&amp;T Recoilin regenerointiprosessi .....</b>	<b>9</b>
	2.1 Etuosa .....	9
	2.2 Takaosa .....	10
<b>3</b>	<b>Käytetyn voiteluöljyn koostumus.....</b>	<b>11</b>
	3.1 Perusöljy .....	12
	3.1.1 Perusöljyn hapetustuotteet .....	13
	3.1.2 Perusöljyjen muut vesiliukoiset komponentit .....	14
	3.2 Voiteluöljyn lisäaineet ja niiden hajoamistuotteet.....	15
	3.2.1 Detergentit ja dispersantit .....	18
	3.2.2 Antioksidantit.....	18
	3.2.3 Kulumisenestoaineet .....	19
	3.2.4 Korroosion- ja ruosteenestoaineet.....	21
	3.2.5 Viskositeetin muokkausaineet.....	22
	3.2.6 Kitkan muokkausaineet.....	22
	3.2.7 Jähmettymispistettä alentavat aineet.....	23
	3.2.8 Vaahdonestoaineet .....	23
	3.2.9 Emulgointi- ja emulsionmurtoaineet.....	24
	3.3 Polttoaineet .....	24
	3.4 Vesi.....	25
	3.5 Jalostamalla yleisesti käytettävät lisäaineet.....	26
<b>4</b>	<b>Regenerointiprosessin vesilähteiden tarkastelu .....</b>	<b>27</b>
	4.1 Etuosan vedenerotus .....	28
	4.2 Vakuumijärjestelmä.....	29
	4.3 Takaosan vetykäsittely.....	30
<b>5</b>	<b>Prosessivesien käsittely.....</b>	<b>32</b>
	5.1 Käsittelyvaiheet .....	32
	5.2 Puhdistuslaitos .....	33
<b>6</b>	<b>Prosessiveden parametrit.....</b>	<b>35</b>
	6.1 Fysikaaliset parametrit.....	36
	6.2 Kemialliset parametrit .....	37
	6.3 Parametrien analysointimenetelmät.....	41
<b>7</b>	<b>Öljyisten prosessivesien laatu jalostamoilla .....</b>	<b>43</b>
<b>8</b>	<b>Koesuunnitelma .....</b>	<b>46</b>
	8.1 Prosessivesilähteiden laatu .....	46
	8.2 Analysointisuunnitelma .....	48
	8.3 Muut tarkastelut.....	49
	8.3.1 Suodatuskokeet .....	49
	8.3.2 Adsorptiokokeet .....	49

<b>9</b>	<b>Tulokset ja tulosten tarkastelu .....</b>	<b>51</b>
9.1	Prosessivesilähteet .....	51
9.1.1	Vedenerotus.....	52
9.1.2	Vakuumilauhde .....	54
9.1.3	Kiertokaasun pesuvesi.....	56
9.1.4	Öljy-vesierottimen vesi .....	57
9.1.5	Höyrystripattu vesi.....	59
9.2	Laboratorioiden tulosten vertailu.....	60
9.3	Suodatuskoe.....	61
9.4	Adsorptiokoe.....	62
<b>10</b>	<b>Laadullinen massatase .....</b>	<b>66</b>
10.1	Taseen tarkastelu .....	66
10.2	Öljy-vesierottimen toiminnan tarkastelu .....	68
10.3	Hapanvesistripperin toiminnan tarkastelu.....	69
<b>11</b>	<b>Vesienkäsittelyn ajotavat .....</b>	<b>71</b>
11.1	Täyden kapasiteetin operointi .....	71
11.2	Osakapasiteetin operointi.....	72
11.2.1	Etuosa käynnissä .....	72
11.2.2	Takaosa käynnissä.....	72
<b>12</b>	<b>Johtopäätökset .....</b>	<b>73</b>
12.1	Prosessivesivirtojen karakterisointi.....	73
12.2	Analyysimenetelmien vertailu .....	73
12.3	Prosessivesien vertailu .....	74
12.4	Vesienkäsittelyn tulevaisuus .....	75
<b>13</b>	<b>Kehitysehdotukset .....</b>	<b>76</b>
	<b>Lähteet .....</b>	<b>77</b>

## **Liitteet**

Liite I:	Regenerointiprosessin lohkokaavio
Liite IIa:	Analysoitavat haihtuvat yhdisteet (VOC) + määritysrajat, näytteet 1-4
Liite IIb:	Analysoitavat haihtuvat yhdisteet (VOC) + määritysrajat, näyte 5
Liite III:	Analysoitavat fenoliset yhdisteet + määritysrajat
Liite IV:	Analysoitavat alkuaineet + määritysrajat
Liite V:	Prosessivesinäytteiden kuva, otettu näytteenottopäivänä 12.6.2012
Liite VI:	Prosessivesinäytteiden analysointitulokset
Liite VII:	Laadullinen massatase ja sen laskenta

# 1 Johdanto

Käytetyn voiteluöljyn regenerointiprosessista johdetaan vuosittain 23 000 m<sup>3</sup> prosessivettä ja laitosalueen sadevettä vesienkäsittelyyn. Viemäriin johdettavaa käsiteltyä prosessivettä syntyy noin 0,4 m<sup>3</sup> syötettyä raaka-ainetonna kohden. Goodsellin *et al.* (2003) mukaan Euroopan 63 öljynjalostamolla jätevettä muodostuu 0,1 – 1,6 m<sup>3</sup> syötettyä raakaöljytonna kohden, joten Haminan laitos sijoittuu keskiarvon alapuolelle lukemallaan. Syntyvien prosessivesien mahdollisimman tehokas uusiokäyttö on ekologisesti ja taloudellisesti järkevää. Päästöjenhallinta on yksi tärkeimmistä aiheista regenerointilaitoksen operoinnissa ja sen takia sitä tulee kehittää entistä paremmaksi. Prosessivesien uusiokäytön ja päästöjenhallinnan kannalta on oleellista tunnistaa vesienkäsittelyprosessin massatase ja laadunvaihtelut ajotilanteiden mukaan.

## 1.1 Tausta

L&T Recoil Oy:n Haminassa sijaitseva käytetyn voiteluöljyn regenerointilaitos tuottaa perusöljyä voiteluöljyteollisuuden tarpeisiin. Vuosittainen kapasiteetti on 60 000 tonnia käytettyä voiteluöljyä. Käytetty voiteluöljy (myöhemmin raaka-aine) keräillään pääasiassa Suomen ja Pohjois-Euroopan alueelta. Regenerointiin soveltuvaa raaka-ainetta ovat mineraaliöljypohjaiset moottori-, vaihteisto-, turbiini-, lämmönsiirto-, hydraulikka ja kompressoriöljyt. Pääasiallinen laitoksen raaka-aine on moottoriöljyt (henkilöautot, raskaskalusto ja merialukset). Tulevaisuudessa raaka-ainehankintaa laajennetaan teollisiin voiteluöljyihin.

Raaka-aine sisältää vuoden ajasta riippuen 3-7 % emulgoitunutta vettä. Keväällä lumien sulavedet nostavat vesipitoisuutta keräilyssä ja varastoissa. Prosessissa raaka-aineeseen sitoutunut vesi erotetaan öljystä ollen yksi prosessiveden lähteistä. Muita prosessiveden lähteitä ovat vakuumilauhteet, vetykäsittelyn kondensatioreaktioissa syntyvä vesi, kaasunpesussa käytettävä tuorevesi sekä laitteistojen pesuvedet. Lisäksi laitosalueelta kerätään sadevesi prosessilaatoilta.

Euroopassa käytetyn voiteluöljyn käsittelykapasiteetti on noin 2 miljoonaa tonnia vuodessa. Laitoksia on yhteensä 37, joista pienimmän kapasiteetti on 600 tonnia ja suurimpien 170 000 tonnia vuodessa. Suurin tuotantokapasiteetti sijoittuu Saksaan, Italiaan ja Espanjaan. (GEIR 2012) Regenerointiteknologiaa ovat kehittäneet kaupallisiksi prosesseiksi muun muassa Chemical Engineering Partners (CEP), Ecohuile, Viscolube, Enprotec International Group (EIG) ja Puralube. (Audibert 2006)

## 1.2 Tavoitteet

Työn tavoitteena on karakterisoida prosessivesivirtoja eli selvittää regenerointiprosessissa syntyvien vesivirtojen määrää ja laatua. Lisäksi selvitetään nykyisen vesienkäsittelyn tehokkuutta. Tätä varten analysoidaan regenerointiprosessin vesivirtoja ja luodaan laadullinen massatase.

Tulosten pohjalta pyritään arvioimaan miten vesienkäsittelyn ajotapaa tulee muuttaa regenerointiprosessin eri ajotilanteissa. Erilaisilla ajotilanteilla tarkoitetaan prosessin täyden kapasiteetin tai osakapasiteetin käyttöä, raaka-aineesta johtuvia vaihteluita tai prosessin osittaista käyttöä (osa prosessista ei ole käytössä esimerkiksi puhdistustöiden takia).

Vertailemalla prosessivesivirtojen analyysituloksia muiden jalostamoiden prosessivesien laatuun sekä tarkastelemalla laadullista massatasetta, voidaan päätellä:

- onko veden kierrättämiselle edellytyksiä?
- tarvitsevatko prosessivesivirrat lisäkäsittelyä?
- päästäänkö tyydyttävään lopputulokseen nykyistä vesienkäsittelyä säätämällä?

Tavoitteisiin pääsemiseksi selvitetään veden laatua kuvaavia parametreja sekä nykyään käytettävien vesianalyysien luotettavuutta.



## 2 L&T Recoilin regenerointiprosessi

Haminassa sijaitseva regenerointilaitos perustuu yhdysvaltalaisen CEPin (Chemical Engineering Partners) lisensoimaan Mowhak-CEP-prosessiin. Regenerointiprosessin lohkokaaviot liitteessä I. Prosessi on kaksivaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa (etuosa) voiteluöljyn lisäaineet hajotetaan kemikaaleilla, lämmöllä ja paineella sekä erotetaan kevyet ja raskaat hiilivetyjakeet sekä lisäaineiden hajoamistuotteet perusöljytisleestä.

Tisle johdetaan prosessin toiseen vaiheeseen (takaosa), jossa se vetykäsittelään ja jaetaan kahteen perusöljyjakeeseen. Vetykäsittelyssä perusöljytisle johdetaan vedyn kanssa korkeapaineisena katalyyttipedille. Katalyytin avulla tisleestä erotetaan jäämämetallit (30-60 ppm), typpi-, rikkiyhdisteitä, saturoidaan aromaattiyhdisteitä ja modifioidaan muun muassa viskositeetti-indeksiä. Prosessin etu- ja takaosaa voidaan pitää käynnissä yhtä aikaa tai toisistaan riippumatta erikseen.

### 2.1 Etuosa

Esikäsitelty käytetty voiteluöljy johdetaan sekoitusreaktoriin, jota ennen siihen injektoidaan lisäaineiden hajottamiseen tarkoitettua kemikaalia. Reaktorissa on sivukierrätys, jonka yhteydessä lämpötilaa nostetaan. Lisäaineiden hajoamisreaktiot nopeutuvat lämpötilan vaikutuksesta.

Sekoitusreaktorista öljy johdetaan vedenerotukseen (2-faasierottimeen) lämmönvaihtimen läpi. Veden lisäksi osa kevyistä hiilivedyistä haihtuu tässä vaiheessa. Vesi ja haihtuneet hiilivedyt jäädytetään. Kondenssi johdetaan vesienkäsittelyyn ja kaasut polttokattilalle.

Kuivattua öljyä lämmitetään seuraavalla lämmönvaihtimella ennen johtamista kaasuöljykolonniin. Kolonnissa öljystä erotetaan kevyet hiilivedyt (kaasuöljy, bensiini, diesel, liuottimet) omaksi jakeekseen. Kolonnia operoidaan alipaineessa, joka tuotetaan höyryjektorilla ja nesterengaspumpulla. Vakuumikaasut jäädytetään. Kondenssi johdetaan vesienkäsittelyyn ja kaasut polttokattilalle.

Perusöljyjakeesta on vielä erottamatta raskaat jakeet eli lisäaineiden hajoamistuotteet sekä raskaat hiilivetykomponentit. Ennen näiden erottamista öljy pumpataan toiseen sekoitusreaktoriin, jossa öljyn lämpötilaa nostetaan entisestään, jotta lisäaineiden hajoamisreaktiot nopeutuvat.

Sekoitusreaktorista öljy pumpataan alipaineessa operoitaviin ohutfilmihaihduttimiin. Haihduttimilla perusöljyjakeista erotetaan loputkin kevyet hiilivetyjakeet sekä raskaat komponentit. Syntyvä perusöljytisله johdetaan välisäiliöön, josta se pumpataan prosessin toiseen vaiheeseen (takaosaan).

## **2.2 Takaosa**

Perusöljytisله pumpataan korkeapainereaktoreihin. Ennen ensimmäistä reaktoria siihen sekoitetaan kiertokaasu, joka koostuu pääasiassa vedystä. Kiertokaasu sisältää vedyn lisäksi muun muassa rikkivetyä, kuten kappaleessa 4.3 esitetään. Vetykäsittelyn aikana öljyä lämmitetään lämmönvaihtimilla. Reaktoreiden jälkeen perusöljy ja kaasu erotetaan korkeapaine-erottimessa (2-faasierotin). Kiertokaasu jäähdytetään ja sen paine nostetaan takaisin operointipaineeseen kompressorilla. Kiertokaasuun injektoidaan hapetonta pesuvettä (jäähdytys ja suolojen peseminen), joka johdetaan lauhtuneen öljyn kanssa vesienkäsittelyyn.

Korkeapaine-erottimelta perusöljy johdetaan matalapaine-erottimeen, jossa siitä erottuu vielä vetykäsittelyssä syntyneitä kevyitä komponentteja ja vettä. Ne johdetaan 2-faasierottimeen. Neste johdetaan vesienkäsittelyyn ja kaasu polttokattilalle.

Kaasunerotuksen jälkeen perusöljy johdetaan jakotislauskolonniin. Kolonnissa se jaetaan raskaaksi (HNBO) ja kevyeksi (LNBO) tuotteeksi sekä siitä erotetaan pieni määrä vetykäsittelyssä syntynyttä kaasuöljyä (HTGO).

### 3 Käytetyn voiteluöljyn koostumus

Voiteluöljyn tehtävinä moottorissa on kitkan vähentäminen, lämmönsiirto, ruoste- ja kulumissuojaus sekä epäpuhtauksien poistaminen. Puhdas voiteluöljy koostuu perusöljystä ja lisäaineista. Lisäaineiden tehtävänä on parantaa perusöljyn ominaisuuksia (mm. kylmänkestävyys, viskositeetti-indeksi, jäähmepiste) ja toisaalta lisätä kulumiskestävyyttä ja lukuisia muita voiteluun liittyviä ominaisuuksia. (Bardasz & Lamb 2009) Käyttöikänsä aikana voiteluöljyyn kumuloituu epäpuhtauksia, kuten moottorin kulumistuotteita (metallilastuja, ruostetta sisältäen seuraavia metalleja: sinkki, magnesium, barium, alumiini, kromi, kupari, rauta, mangaani, nikkeli, pii ja tina) ja epäpuhtaasta palamisesta syntynyttä nokea. Lisäksi perusöljy ja lisäaineet hapettuvat ja lämpöhajoavat synnyttäen lietettä, happoja ja peroksideja. Voiteluöljyyn sitoutuu palamisreaktioissa syntyvää ja ilmasta kondensoituvaa vettä, joka kiihdyttää entisestään niin perusöljyn kuin lisäaineiden hajoamista. (Irwin 1997) Moottoriöljyyn liukenee polttoaineita eli bensiiniä, dieseliä, biodieseliä (FAME) ja etanolia 2-8 %. Laivaöljyihin puolestaan liukenee raskasta polttoöljyä ja asfalteeneja. (Rautanen 2012) Näin ollen käytön aikana kirkas voiteluöljy muuttuu mustaksi ja sameaksi.

Polttoaineita voi päätyä voiteluöljyn sekaan käyttöaikansa lisäksi keräilyyn ja varastoinnin yhteydessä, esimerkiksi kun öljy- ja polttoainesuodattimet vaihdetaan yhtä aikaa autonhuoltamoilla). Keräilyastioihin toimitetaan epähuomiossa myös liuottimia, jarrunesteitä ja jäähdytinnesteitä. Polttoaineet ja liuottimet madaltavat leimahduspistettä (normaalista yli 100 °C alle 55 °C:een) ja tuovat voiteluöljyyn lisäaineita ja muita aineita (kuten jäähdytinnesteenä käytetty glykoli), joista useat ovat vesiliukoisia. (Rautanen 2012) Muita käytetystä voiteluöljystä löytyviä epäpuhtauksia ovat hiekka, savi, maali, sulavedet. (Toms & Toms 2010)

Alla on esitelty tarkemmin käytetyn voiteluöljyn pääkomponentit sekä eritelty niistä mahdollisia vesiliukoisia yhdisteitä. Vesiliukoisuus on luokiteltu liukene-mattomiin, niukkaliukoisiin (alle 100 mg/l), osittain liukeneviin (alle 100 g/l) ja täysin liukeneviin.

### 3.1 Perusöljy

Voiteluöljyn pääkomponentti on perusöljy. Perusöljy luokitellaan mineraali-, synteettiseksi tai biopohjaiseksi öljyksi riippuen käytetystä raaka-aineesta ja valmistavasta. (Rudnick & Bartz 2006) Mineraaliöljyjen markkinaosuus perusöljyistä on 89-96 %, kun synteettisillä se on 3-10 % riippuen markkina-alueesta. Biopohjaiset öljyt ovat vasta tulossa markkinoille alle 1 % markkinaosuudella. (Wadle 2012 ; Rudnick & Bartz 2006)

Mineraalipohjaiset perusöljyt tuotetaan raakaöljytisleistä öljynjalostamolla. Ne ovat usein eri virtojen sekoituksia, joiden kiehumisalue on 371–538 °C. Tislevirtoja jalostetaan perusöljyiksi useilla menetelmillä, kuten uutto-, happo- ja vetykäsittelyllä tai näiden yhdistelmillä. (Petroleum HPV Testing Group 2003) Hiilivedyt ovat pääasiassa suoraketjuisia ja haaroittuneita (alkaaneja), sisältäen myös sykloalkaaneja ja aromaatteja. Hiiliketjujen pituus vaihtelee  $C_{15}$ - $C_{50}$  välillä. Mineraalipohjaiset perusöljyt sisältävät sadoista tuhansiin erilaisia hiilivety-yhdisteitä, joista merkittävä osa sisältää typpeä ja rikkiä. Typpeä sisältävät yhdisteet voivat olla esimerkiksi amiini-, amidi tai pyridiiniyhdisteitä ja rikkiä sisältävät tiofeeni ja bentsotiofeeniyhdisteitä. (Rautanen 2012) Ne sisältävät myös luontaisesti metalleja, jotka ovat voiteluaineena toimimisen kannalta tärkeitä. (Pillon 2011) Käytön aikana voiteluöljyn metallipitoisuus yleensä kasvaa. (ABB-Enviromental 1990)

Synteettiset perusöljyt käsittää useita kemiallisesti valmistettuja yhdisteitä, kuten synteettiset hiilivedyt, orgaaniset esterit ja polyglykolit. Synteettiset hiilivedyt ovat yleisimpiä synteettisiä perusöljyjä ja niitä valmistetaan kemiallisesti lyhyistä hiilivety-molekyyleistä. Esimerkiksi PAO (polyalfaolefiini) voidaan valmistaa eteenikaasusta oligomeroinnilla ja vetykäsittelyllä. (Petroleum HPV Testing Group 2003 ; ExxonMobil 2009)

Biopohjaiset perusöljyt ovat kasviöljyistä vetykäsittelyllä jalostettuja tuotteita, jotka koostuvat pääasiassa rasvahapoista, joiden hiilivetyketjun pituus on  $C_{14}$ - $C_{22}$ . (Rudnick & Bartz 2006) Biopohjaisia perusöljyjä käytetään lähinnä Skandinavian ja Pohjois-Amerikan alueilla hydraulikka- ja teräketjuöljyissä. (Wadle 2012)

Huoneenlämpötilassa perusöljyt ovat nesteitä, vaihtelevin viskositeetein. Niiden höyrynpainearvot ovat niin matalia, etteivät ne rajoita tyypillisiä sovelluskohteita. Mineraalipohjaiset perusöljyt eivät liukene veteen. Biopohjaisissa perusöljyissä on osittain vesiliukoisia rasvahappoja ja synteettisissä esimerkiksi glykoleja. (Petroleum HPV Testing Group 2003)

Monimutkaisen koostumuksen takia perusöljyt luokitellaan komponenttien listauksen sijasta prosessointihistorian, fysikaalisten ominaisuuksien ja käyttökohteen mukaisesti. Koostumuksen pystyy johtamaan fysikaalisista ominaisuuksista, esimerkiksi korkeat kiehumispisteet viittaavat pitkäketjuisiin, molekyylipainoltaan suuriin molekyyliin. (Global Industrial Solutions 2010)

### **3.1.1 Perusöljyn hapetustuotteet**

Hiilivedyillä on luontainen taipumus reagoida hapen kanssa (vapaa radikaali -mekanismi). Hapettumisreaktioita kiihdyttävät lämpötilan nosto ja tietyt siirtymämetallit, kuten kupari, rauta ja nikkeli. Esimerkiksi auton moottorin voitelujärjestelmä on otollinen paikka hapettumisreaktioille korkean lämpötilan, hapen läsnäolon ja metalliosien katalyyttisen vaikutuksen takia. Hapettumismekanismiin lisäksi korkea lämpötila hajottaa (krakkaa) hiilivetyketjuja. (Prince 2010)

Braunin (2007) mukaan tyypillisiä hiilivetyjen hapettumisen ja hajoamisen tuotteita ovat alkyylhydroperoksidit (ROOH), dialkyyliperoksidit, (ROOR'), alkoholit (ROH), aldehydit (RCHO), ketonit (RR'C=O), karboksyylihapot (RCOOH) ja esterit (RCOOR'). Mikäli hiiliketjun pituus on lyhyt, voivat hapetus- ja hajoamistuotteet olla vesiliukoisia. Näin ollen ne voivat siirtyä öljystä vesifaasiin.

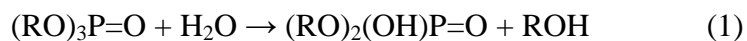
Edellä mainittujen välituotteiden pitoisuudet hapettuneissa voiteluöljyissä ovat oletettavasti pieniä, koska jatkoreaktioina seuraavat polymeroituminen ja polykondensaatio, jotka nostavat ikääntyneen voiteluöljyn viskositeettiä. Reaktioiden lopputuotteina muodostuu molekyylipainoltaan suuria yhdisteitä, joista syntyy sakkaa ja lietettä. (Braun 2007)

### 3.1.2 Perusöljyjen muut vesiliukoiset komponentit

Kuten jo edellä mainittiin, mineraalipohjaiset perusöljyt eivät liukene veteen. Biopohjaisissa ja synteettisissä perusöljyissä veteen liukenevia komponentteja kuitenkin esiintyy.

Biopohjaisten perusöljyjen pohjana olevista rasvahapoista osittain veteen liukenevat ne molekyylit, joilla on lyhyimmät hiilivetyketjut polaarisen karboksyyliiryhmän vaikutuksesta. Hiilivetyketjun pituuden kasvaessa rasvahapon vesiliukoisuus vähenee. (Rudnick & Sevim 2006)

Biopohjaisten ja synteettisten perusöljyjen komponenttina käytetyt esteriyhdisteet, kuten karboksyylihapon esterit ja fosfaattierit, muodostavat vesiliukoisia komponentteja (orgaaniset hapot, alkoholit ja fenolit) hajoamistuotteina. Estereitä käytetään biohajoavuuden, myrkyttömyyden, matalan haihtuvuuden, korkean leimahduspisteen ja hyvän lämpökeston takia. Esteriyhdisteet valmistetaan orgaanisen alkoholin tai fenolin ja epäorgaanisen hapon välisillä reaktioilla. Nämä yhdisteet ovat alttiita esteröitymisen käänteisreaktiolle, hydrolyysille veden läsnä ollessa, jolloin esteri hajoaa lähtöaineiksi. Kaavassa 1 on esitetty voiteluainekomponenttina käytetyn fosforiesterin hydrolyyttinen hajoaminen. (Rudnick & Sevim 2006)



Kuten esteriyhdisteiden lämpöhajoamisessa ja hapetusreaktioissa, hydrolyysissä syntyy hapan lopputuote, koska reaktio kohdistuu -O-C- sidokseen. Hydrolyysi etenee vaiheittain, ensiksi irrottaen alkoholin, fenolin tai alkyylifenolin esteriyhdisteestä muokaten siitä fosforihappoesterin. Reaktion jatkuessa fosforihappoesteri hajoaa fosforihapoksi ja alkoholiksi tai fenoliksi. Reaktiot ovat happokatalysoituja, joten hydrolyyttinen hajoaminen on autokatalyyttistä syntyvien happojen ansiosta. Reaktioita nopeuttaa lämpötilan nosto ja öljyyn emulgoituneen veden määrä. Hydrolyyttistä hajoamisherkkyttä ts. hydrolyyttistä stabiiliutta mitataan biopohjaisista perusöljyistä ASTM menetelmällä D2619, jossa mitataan syntyvien happojen määrää TAN-luvulla. (Rudnick & Sevim 2006 ; ASTM Standard D2619).

Synteettisistä perusöljykomponenteista polyalkyleeniglykolit liukenevat veteen vetysidoksin, tosin vesiliukoisuus huononee lämpötilan noustessa. (Brown 2010) Glykoleita käytetään parantamaan kylmäkestoa, nostamaan viskositeettiä ja parantamaan voiteluominaisuuksia. (Dresel 2007)

### **3.2 Voiteluöljyn lisäaineet ja niiden hajoamistuotteet**

Voiteluöljyn lisäaineet tehostavat perusöljyn aikaansaamaa voitelua ja suojelevat metalliosia, kuten myös perusöljyä, kulumiselta. Lisäaineiden käytön periaatteena on kuluttaa ne loppuun, ennen kuin perusöljyn kuluminen voimistuu. Tästä syystä voiteluöljyille on määritelty sovelluskohtaiset vaihtovälit, esimerkiksi henkilöauton moottoriöljyn vaihtoväli on nykyään 30 000 kilometriä. Lisäaineet kuluvat sitoessaan itseensä järjestelmässä syntyviä kulumis- ja hapetustuotteita sekä epäpuhtauksia. Tämän lisäksi lisäaineiden lämpökestävyys (terminen stabiliteetti) heikkenee niiden altistuessa korkeille lämpötiloille ja paineille aiheuttaen hajoamisreaktioita. Veden läsnäolo voiteluainejärjestelmässä siirtää vesiliukoisia lisäainekomponentteja öljystä veteen (jolloin lisäaineen toiminta loppuu), heikentää hydrolyyttistä stabiliteettiä aiheuttaen hajoamisreaktioita ja muodostaen happamia yhdisteitä sekä lietettä. (Toms & Toms 2010)

Käyttökohteesta riippuen erilaisia lisäaineyhdistelmiä käytetään vaatimustason mukaisesti. Tärkeimmät lisäainekomponentit on lueteltu alla:

- detergentit (irrotusaine) ja dispersantit (hajotusaine)
- antioksidantit
- kulumisenestoaineet
- korroosion- ja ruosteenestoaineet
- viskositeetin muokkausaineet
- kitkan muokkausaineet
- jähmettymispistettä alentavat aineet
- vaahdonestoaineet
- emulgointi- ja emulsionmurtoaineet

Kirjallisuuden perusteella suurin osa lisäaineista on öljyliukoisia. Kuitenkin muutamia vesiliukoisia yhdisteitä löytyy. Lisäaineiden kulumistuotteita ei ole juurikaan tutkittu, niiden on vain todettu muodostavan öljyyn tai veteen liukenemattomia yhdisteitä, jotka päätyvät regeneroinnissa raskaan tuotteen (bitumin) sekaan. (Pat. US 4512878) Lisäaineiden kulumistuotteina voi syntyä myös lyhytketjuisia polaarisia yhdisteitä tai metallien suojoja, jotka ovat vesiliukoisia.

Alla olevissa kappaleissa on esitelty yleisimmin käytössä olevia lisäaineita, jotka ovat sellaisenaan vesiliukoisia tai osittain vesiliukoisia tai voivat muodostaa vesiliukoisia yhdisteitä kuluessaan käytön aikana tai/ja regenerointiprosessissa. Tarkastelussa on otettu huomioon lisäaineet ja niiden hajoamistuotteet, sillä molempia esiintyy käytetyssä voiteluöljyssä.

Taulukkoon I on koottu kirjallisuuden perusteella löydetty vesiliukoiset lisäaineet ja niiden mahdollisia hajoamistuotteita. Taulukossa on ilmoitettu maksimiliukoisuusarvoja (suurin osa 20 °C lämpötilassa) veteen antamaan osviittaa niiden mahdollisista määristä regenerointilaitoksen prosessivesissä. Aineiden pitoisuudet voiteluöljyssä vaihtelevat muutamasta ppm:stä useisiin prosentteihin. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että vesiliukoiset yhdisteet kumuloituvat voiteluöljyyn kontaktissa olevaan veteen (moottoritulassa, keräilyssä, varastoinnissa ja prosessoinnissa), joten pitoisuudet voivat olla suurempia kuin voiteluöljyssä.

Taulukko Ia Käytetystä voiteluöljystä löytyviä vesiliukoisia komponentteja.

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Vesiliukoisuus (mg/l)	Muuta
<b>Öljyn hapetustuotteet</b>			
alkyylihydroperoksidit	-ROOH	-	lyhytketjuisimmat liukenevat veteen
alkoholit	-ROH	-	"
aldehydit	-RCHO	-	"
ketonit	-RC=O	-	"
karboksyylihapot	-RCOOH	-	"
esterit	-RCOOR	-	"



Taulukko Ib Käytetystä voiteluöljystä löytyviä vesiliukoisia komponentteja.

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Vesiliukoisuus (mg/l)	Muuta
<b>Biopohjaiset perusöljyt</b>			
rasvahapot		-	lyhytketjuisimmat liukenevat veteen
esteryhdisteet		-	lyhytketjuisimmat liukenevat veteen
hajoamistuotteet (orgaaniset hapot, alkoholit, fenolit)		-	esim. metanoli, etanoli, propanoli, karboksyylihapot
<b>Synteettiset perusöljyt</b>			
polyeteeniglykolit	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	550 000	20 °C
<b>Detergentit</b>			
luontaiset sulfonaatit		-	osittain vesiliukoisia
metallien suolat (kulumistuote)		-	osittain vesiliukoisia
fenolit (hajoamistuote)		84 000	20 °C
<b>Antioksidantit</b>			
fenolipohjaiset yhdisteet	BHT	1700	
<b>Kulumisenestoaineet</b>			
lyhytketjuiset trialkyyliesterit		-	osittain vesiliukoisia
TCP	kts. kuva 2	2,4	
amiinineutraloitujen mono- ja dialkyyli-fosforihappojen esterit	kts. kuva 3	-	lyhytketjuisimmat vesiliukoisia
ZDDP	kts. kuva 4	1,4	R = 8, lyhytketjuisimmat osittain vesiliukoisia
DMTD	kts. kuva 5	8000-30000	vastaa COD pitoisuutta 15-60 g/l
<b>Vaahdonestoaineet</b>			
alkalimetallisilikaatit (hajoamistuote)		-	osittain vesiliukoisia
<b>Emulsionmurtoaineet</b>			
polyeteeniglykolit	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	550 000	20 °C
<b>Polttoaineet</b>			
Bensiini (C6-C12)		< 50	20 °C
Diesel, FAME (C8-C26)		< 50	20 °C
BTEX-yhdisteet (bentseeni, tolueni, ksyleeni)	$\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	200	20 °C, liukoisuus yhteensä
n-heksaani	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	9,5	20 °C
MTBE	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	42 000	20 °C
ETBE	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	24 000	20 °C
TAME	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	11 000	20 °C
TAEE	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	1100	20 °C
Etanoli	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	> 100 000	täysin vesiliukoinen

### 3.2.1 Detergentit ja dispersantit

Detergentit (irrotusaineet) ja dispersantit (hajoitusaineet) suojelevat voiteluöljyjärjestelmien sisäisiä metalliosia neutraloimalla ja sitomalla happamia yhdisteitä (esimerkiksi rikkiyhdisteitä), joita syntyy palamisen yhteydessä. Molekyylit rakentuvat polaarista päästä, johon on liittynyt öljyliukoinen hiilivetyhantä. Voiteluöljyt sisältävät käyttökohteesta riippuen 6-10 m-% detegenttejä ja 3-6 m-% dispersantteja. (Bardasz & Lamb 2009)

Näillä lisäaineilla on neljä pääasiallista tehtävää voiteluöljyssä (Bardasz & Lamb 2009 ; Braun 2007)

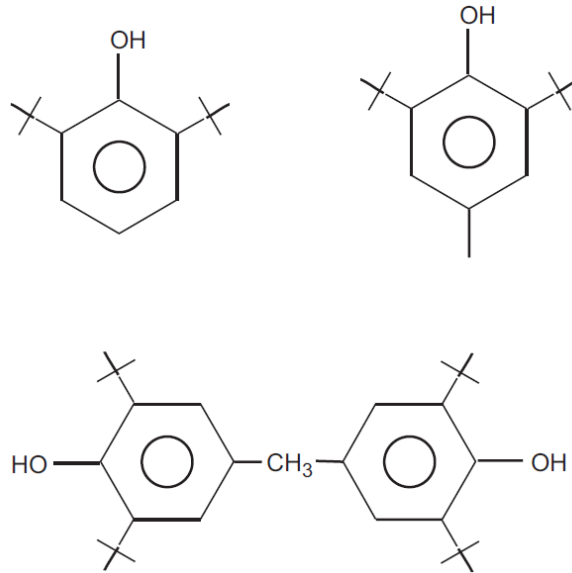
1. Sita öljyyn liukenemattomat palamistuotteet, kuten lietteen, noen ja hapestustuotteet öljyyn.
2. Neutraloida palamistuotteet (epäorgaaniset hapot).
3. Neutraloida öljyn hajoamisessa syntyvät orgaaniset hapot.
4. Kontrolloida ruostetta, korroosiota ja sakkaa muodostavia hartsimaisia ja asfalteenisia yhdisteitä.

Detergenteissä käytetään yleisimmin sulfonaatteja sekä fenolipohjaisia yhdisteitä. Sulfonaatit jaetaan luontaisiin ja synteettisiin valmistustavan mukaisesti. Luontaiset sulfonaatit valmistetaan valkoöljyn sivutuotteena syntyvästä sulfonihapposeoksesta yhdistämällä siihen natriumhydroksidia, jolloin muodostuu happopohjaisia saippuonia. Luontaiset sulfonaatit kulkevat tuotenimillä ”Mahogany acid soap”, joka on öljyliukoinen sekä ”green acid soap”, joka on vesiliukoinen. Synteettiset sulfonaatit tuotetaan bentseenipohjaisista yhdisteistä ja ne ovat öljyliukoisia. (Seddon *et al.* 2010) Neutraloimisreaktioissa nämä muodostavat metallien (esimerkiksi moottorin kulumistuotteiden) kanssa reagoidessaan suoloja, jotka ovat vesiliukoisia. (Braun 2007) Dispergantit ovat polymeerisiä yhdisteitä, joten ne ovat niukkaliukoisia tai eivät liukene ollenkaan veteen. (Lubrizol 2011a)

### 3.2.2 Antioksidantit

Antioksidanttien tehtävänä on hidastaa hiilivetyjen hapettumisreaktioita (vapaa radikaali -mekanismi), joita tapahtuu hapen läsnä ollessa. Yleisimpiä lisäaineina

käytettyjä antioksidantteja ovat fenolijohdannaiset ja aromaattiset amiinimolekyylit. (Braun 2007) Fenolipohjaiset liukenevat osittain veteen, amiinipohjaiset ovat öljyliukoisia. Fenolijohdannaisia antioksidantteja on esitelty kuvassa 1.



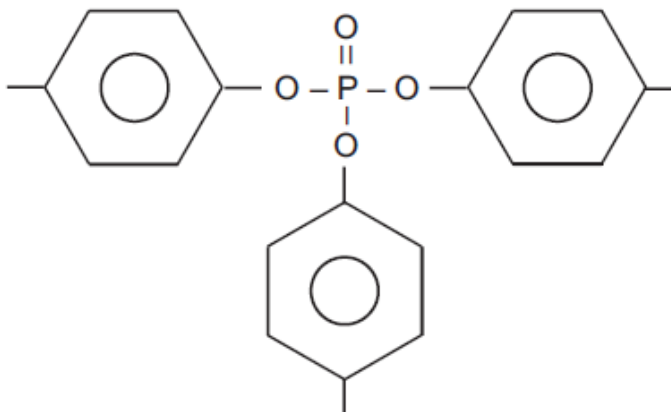
Kuva 1 Fenolipohjaisia lisäaineantioksidantteja. Vasemmalla ylhäällä on 2,6-DTB (2,6-di-tert-butyylifenoli), oikealla ylhäällä BHT (butyloitu hydroksitolueeni, 2,6-di-tert-butyyli-4-metyylifenoli) ja alhaalla 4,4'-metyleenibis (2,6-di-tert-butyylifenoli). (Braun 2007)

BASFin (2010) tekemissä kokeissa BHT:n liukoisuutta veteen testattiin modifioidulla EPA 420.1 menetelmällä. Siinä 50 ml BHT:tä liuotettiin 450 ml:aan vettä, jonka jälkeen se tislattiin. Kondensaatista mitattiin fenolipitoisuudeksi 1700 mg/l.

### 3.2.3 Kulumisenestoaineet

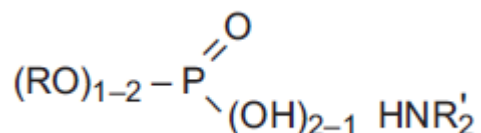
Kulumisenestoaineiden ensisijainen tehtävä on suojata liikkuvia metalliosia käynnistystilanteissa ja kovassa kuormituksessa, kun voiteluöljyn muodostama hydrodynaaminen filmi ei ole optimaalisessa muodossaan. Näillä aineilla on polaarinen rakenne, joten ne adsorboituvat kerrokseksi metallin päälle suojaten metallipintoja toisiinsa kosketukselta. Tähän käyttöön soveltuvia yhdisteitä ovat mm. fosforiyhdisteet, joista useimmat ovat neutraaleja tai happamia fosforihappoestereiden johdannaisia, niiden metalli- tai amiini-suoloja tai amideja. Kuvassa 2 on esitetty paljon käytetty aromaattirenkainen yhdiste, trikresyylifosfaatti (TCP), jonka liukoisuus veteen on 2.4 mg/l (niukkaliukoinen). (Bardasz & Lamb 2009 ; OECD

SIDS 1993 ; ) Brown (2010) *et al.* mukaan kuitenkin lyhytketjuisimmat trialkyyliesterit ovat täysin vesiliukoisia.



Kuva 2 Kulumisenestoaineena käytetty trikresyylifosfaatti (TCP). (Braun 2007)

Toinen paljon käytetty fosfaattipohjainen yhdisteryhmä on amiinineutraloitujen mono- ja dialkyyli-fosforihappojen esterit (kuva 3), joista lyhytketjuisimmat ovat vesiliukoisia. Niitä käytetään etenkin hydraulikkaöljyissä tuhkatomuutensa takia. Lisäksi niillä on korroosionesto-ominaisuuksia. (Vanderbilt 2011)

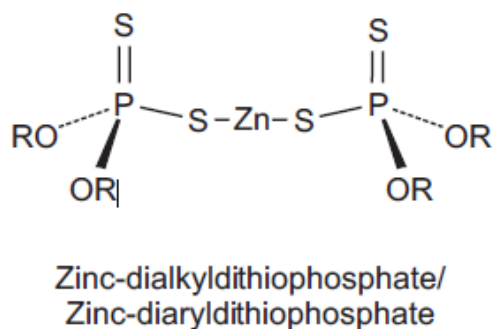


Kuva 3 Kulumisenestoaineena käytettyjen on amiinineutraloitujen mono- ja dialkyyli-fosforihappojen estereiden yleiskaava. (Braun 2007)

Myös rikki-fosforiyhdisteiset kulutuksenestolisäaineet ovat paljon käytettyjä, joista tunnetuimpana sinkki-di-alkyyli-di-tiofosfaatit (ZDDP), jonka yleismolekyylirakenne on esitetty kuvassa 4 (Bardasz & Lamb 2009) Hiilivetyketjujen pituudet riippuvat käyttökohteesta. ZDDP liukenee osittain veteen tai on niukkaliukoinen hiilivetyketjun pituuden mukaan. Esimerkiksi ZDDP C8 hiililuvulla on raportoitu olevan jo niukkaliukoinen, 1,4 mg/l. (Lubrizol 2011b ; Kem. hak. NA/894)

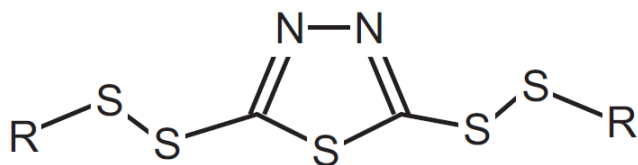
ZDDP-yhdisteet hajoavat lämmön vaikutuksesta hiilivetyketjujen pituudesta riippuen 204-538 °C lämpötilassa ja 10-120 minuuttia viipymääjällä. Hajoamistuotteena syntyy haihtuvia yhdisteitä, kuten olefiineja, alkyli-di-sulfideja ja alkyli-

merkptaaneja, jotka ovat niukkaliukoisia tai eivät liukene ollenkaan veteen. (Pat. US 5306419)



Kuva 4 Kulutuksenestolisäaine ZDDP. (Braun 2007)

Näiden lisäksi rikki- ja typpipohjainen DMTD (Dialkyyli-2 ,5-dimerkapto-1 ,3,4-tiadiatsoli, kuva 5) on osittain vesiliukoinen, jota käytetään kulutukseneston lisäksi metallien passivoinnissa ja rikin sitomisessa. Sen liukenevuus veteen on 8-30 g/l (lämpötilasta ja pH-arvosta riippuen), joka vastaa korkeaa COD-pitoisuutta 15-60 g/l, koska hapettuvan orgaanisen materiaalin määrä on suuri. (Pat-hak. US 20110004001)

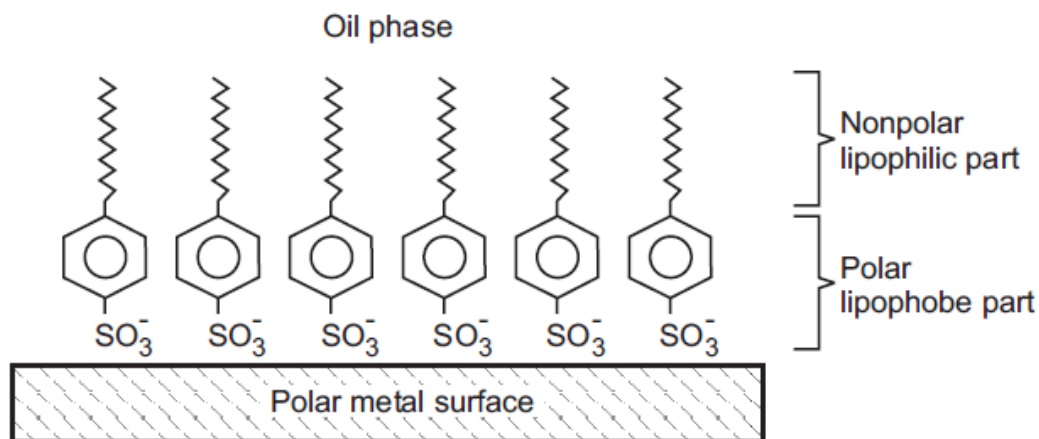


Kuva 5 Kulutuksenestoaine DMTD. (Braun 2007)

### 3.2.4 Korroosion- ja ruosteenestoaineet

Koneiden metallisia sisäpintoja suojamaan tehdyt korroosion- ja ruosteenestoaineet estävät hapen, kosteuden ja haitallisten aineiden pääsyn metallipinnalle. Haitallisia aineita ovat pääasiassa perusöljyn ja lisäaineiden lämpöhajoamisessa ja hapettumisessa syntyvät happamat yhdisteet. Korroosion- ja ruosteenestoinemolekyylit rakentuvat pitkistä lipofiilistä alkyyliketjuista, joiden toiseen päähän on liittynyt lipofobinen polaarinen yhdiste. Polaarinen yhdiste adsorboituu metallipintaan muodostaen vettä (ja samalla happea ja happoja) hylkivän kalvon metallin

pintaan kuvan 6 osoittamalla tavalla. Toimintaperiaatteensa takia nämä yhdisteet eivät ole vesiliukoisia. (Braun 2007)



Kuva 6 Korroosionestoaineen toimintatapa. (Braun 2007)

### 3.2.5 Viskositeetin muokkausaineet

Voiteluaineen viskositeetti pyritään pitämään samalla tasolla lämpötilasta riippumatta, jotta voiteluominaisuudet eivät heikkene esimerkiksi kylmäkäynnin aikana. Tähän käytettävät lisäaineet ovat pitkäketjusija homo- ja kopolymeerejä, esimerkiksi PAMA- (Polyalkyyli(met)akrylaatit, MW 15000-250000 g/mol) ja PIB-polymeerit (Polyisobuteenit, MW 2000-5000 g/mol). Niitä sekoitetaan perusöljyyn 3-30 m-% sovelluksesta riippuen. Korkeasta molekyylipainosta johtuen viskositeetin modifiointiaineet eivät ole vesiliukoisia. (Bardasz & Lamb 2009)

### 3.2.6 Kitkan muokkausaineet

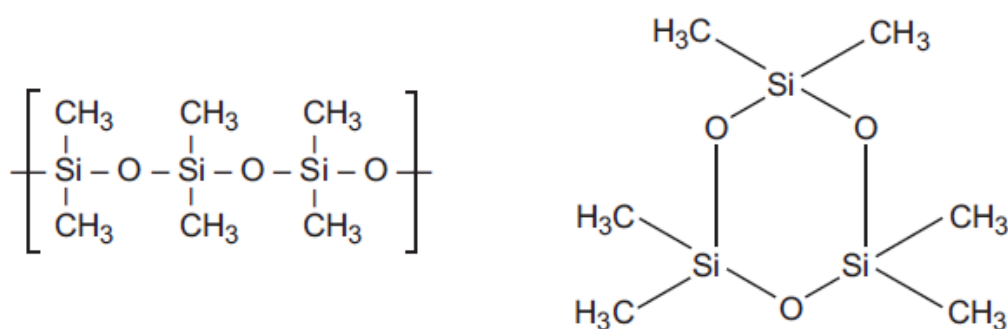
Voiteluöljyn yksi tehtävä on vähentää moottorien liikkuvien osien kitkaa. Perusöljyn lisäksi kitkan madaltamiseen tarvitaan lisäaineita, jotka toimivat hyvin matalissa nopeuksissa, korkeassa rasituksessa ja sovelluksissa, joissa käytetään korkeaviskootisia perusöljyjä. Kitkan madaltaminen parantaa polttoainetaloutta ja vähentää metalliosien kulumista. Kitkan muokkausaineet ovat pääosin pitkäketjuisia yhdisteitä (esim. organometalliset yhdisteet), joten ne ovat niukkaliukoisia tai liukenemattomia veteen. (Braun 2007)

### 3.2.7 Jähmettymispistettä alentavat aineet

PPD-lisäaineet ovat viskositeetin modifiointiaineiden tapaan pitkäketjuisia ja suurimolekyyllipainoisia polymeerejä, mutta niitä sekoitetaan perusöljyyn huomattavasti vähemmän, vain 0.5-2 m-%. Ne eivät ole vesiliukoisia. (Bardasz & Lamb 2009)

### 3.2.8 Vaahdonestoaineet

Voiteluaineiden vaahdonmuodostusta pyritään estämään, koska se kiihdyttää happumista (intensiivinen ilman sekoittuminen), aiheuttaa kavitaatorasitusta ja heikentää öljyn kiertämistä järjestelmässä, aiheuttaen pahimmillaan vaurioita koneessa kiinnileikkaantumisen takia. Vaahdonestoon käytettävät kemikaalit ovat silikonipohjaisia yhdisteitä (polymeroituja siloksaaneja), joita on esitetty kuvassa 7. (Bardasz & Lamb 2009)



Kuva 7 Vaahdonestoon käytettyjä silikonipohjaisia lisäaineita. Vasemmalla lineaarinen ja oikealla syklinen polydimetyylisiloksaani. (Bardasz & Lamb 2009)

Siloksaanit eivät ole vesiliukoisia yhdisteitä, mutta prosessin etuosan kemiallisessa käsittelyssä alkalisissa olosuhteissa siloksaanisidos (Si-O) hajoaa ja muodostaa alkalisia silikaatteja vastaavia yhdisteitä. Alkalimetallisilikaatit ovat vesiliukoisia yhdisteitä. (Arkles 1999)

### 3.2.9 Emulgointi- ja emulsionmurtoaineet

Tietyissä voiteluaineissa (hydrauliikka-, vaihteisto-, turbiini ja kompressorijäljyt, joita käytetään vedenerotuksen omaavissa voitelujärjestelmissä) käytetään emulsionmurtokemikaaleja, jotta kontaminoitunut vesi saadaan erotettua systeemistä ja estettyä tasaisen vesi-öljy-emulsion syntyminen. Emulsionmurtoon käytettävät lisäaineet ovat pinta-aktiivisia yhdisteitä, kuten orgaanisten sulfonihappojen maaalkalimetalli-suoloja (yleisimmät bariumin ja kalsiumin dinonyylifenoli naftaleeni sulfonaatit). Nykyään käytetään myös vesiliukoisia glykolipohjaisia lisäaineita emulsionmurtoon, kuten polyetyleeniglykoleita (vesiliukoisuus 550 g/l, 20 °C) ja muita etoksyloituja yhdisteitä. (Braun 2007 ; Merck 2009)

Toisaalta veden ja öljyn erottumista pyritään estämään, esimerkiksi autojen moottoriöljyissä, koska voitelujärjestelmässä ei ole erillistä vedenerotusta. Soveltuvia emulgointiaineita ovat pinta-aktiiviset veteen liukenevat yhdisteet, jotka vähentävät emulgoituneen faasin luontaista taipumusta vähentää rajapinta-alaa ja tehden emulsioista termodynaamisesti stabiileja. (Mang, Freiler & Hörner 2007)

### 3.3 Polttoaineet

Liikennepolttoaineena käytettyä bensiiniä, dieseliä ja biodieseliä (FAME) liukenee voiteluöljyyn moottoritollassa, näin ollen myös käytetty voiteluöljy sisältää niitä. Viscardin (2011) tutkimusten mukaan bensiiniä liukenee mineraalipohjaiseen voiteluöljyyn 2 - 3 %. Biopolttoaineita liukenee enemmän, esimerkiksi B5 (5 % biopohjaista) biodieseliä liukenee 0,8 - 2,6 % ja vastaavasti B20 4,0 - 9,6 %.

Pawlak *et al.* (2008) on tutkinut liikennepolttoaineiden vesiliukoisuutta todeten, että hiilivetyjakeet ovat pääosin niukkaliukoisia yhdisteitä. Joitakin vesiliukoisia tai osittain vesiliukoisia yhdisteitä esiintyy: BTEX-yhdisteet (bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleeni), tietyt lisäaineet, naftaleeni ja lyhytketjuiset alifaattiset hiilivedyt. Alla on eritelty bensiinin ja dieselin komponentteja ja niiden vesiliukoisuuksia.



Bensiini (hiilivetyketjujen pituus C6-C12) ja diesel (C8-C26) ovat haihtuvien hiilivetyjakeiden, lisäaineiden ja sekoituskemikaalien yhdistelmiä. Bensiini on veteen niukkaliukoinen, alle 50 mg/l. Bensiinissä käytettäviä lisäaineita, niiden pitoisuuksia ja vesiliukoisuuksia on lueteltu alla (ATSDR 1995 ; Neste Oil 2010-2012 ; OVA 2012 a-c)

- BTEX-yhdisteet (bentseeni < 1 %, tolueni 5-15 %, ksyleeni < 1 %), vesiliukoisuus yhteensä noin 200 mg/l (20 °C)
- n-heksaani, alle 5 %, niukkaliukoinen veteen, 9,5 mg/l (20 °C)
- Metyyli-t.butyylieetteri (MTBE), enintään 15 %, osittain vesiliukoinen, 42 g/l (20 °C)
- Etyyli-t.butyylieetteri (ETBE), enintään 22 %, osittain vesiliukoinen, 24 g/l (20 °C)
- 2-metoksi-2-metyylibutaani (TAME), enintään 15 %, osittain vesiliukoinen 11 g/l (20 °C)
- Tert.amyylietyylieetteri (TAEE), enintään 20 %, osittain vesiliukoinen, 1,1 g/l
- Etanoli, 5 % (BE98 E5), 10 % (BE95 E10) tai myös pääasiallisena polttoaineena, 85 % (St1:sen RE85), täysin vesiliukoinen

Muita bensiinin lisäaineita, joita käytetään pieniä määriä, ovat nakutuksenestoaineet, (esim. iso-oktaani), ruosteenesto-aineet (esim. sulfonaatit), hapettumisenestoaineet (esimerkiksi p-fenyleenidiamiini) sekä moottoritilaa puhdistavat aineet. (ATSDR 1995)

Dieselissä käytetään huomattavasti vähemmän lisäaineita, alle 1 %, sisältäen puhdistavia, korroosiolta suojaavia, vaahtoamista estäviä ja voitelevia aineita. Diesel on niukasti vesiliukoinen, alle 50 mg/l (20 °C) (U.S. EPA 1998 ; Neste Oil 2009)

### **3.4 Vesi**

Vettä päätyy yleensä voiteluöljyyn, kun sitä muodostuu moottoritilassa tapahtuvasta polttoaineen palamisesta, ilmankosteuden kondensoitumisesta sekä mahdollisesta jäähditysneesten vuodosta. (Toms & Toms 2010) Käytettyä voiteluöljyä

varastoitaessa siihen kerääntyy sadevettä kondenssina ilmankosteutta. Säilöntä tapahtuu keräilyketjujen alkupäissä yleensä ulko-varastoissa, jolloin etenkin keväisin sulava lumi nostaa vesipitoisuutta. Vesipitoisuus Suomen keräilyssä on 3-7 m-%.

### **3.5 Jalostamalla yleisesti käytettävät lisäaineet**

Regenerointiprosessissa käytetään jalostuskapasiteettiä parantavia lisäaineita muun muassa likaantumisenestoon, haihtuvien yhdisteiden sitomiseen ja kiintoaineen laskeuttamiseen. Suurin osa näistä kemikaaleista on liuotinbensiinipohjaisia, joten niiden vesiliukoisuus on olematonta. Muutamat kemikaalit ovat etanolipohjaisia ja niiden on raportoitu olevan osittain vesiliukoisia. Nämä kemikaalit jätetään kuitenkin tämän työn ulkopuolelle, koska käsittelypitoisuudet ovat hyvin pieniä ja vesiliukoisten osuus, verrattuna muihin vesiliukoisiin yhdisteisiin prosessivedessä, on hyvin pieni.

## 4 Regenerointiprosessin vesilähteiden tarkastelu

Regenerointiprosessin prosessivedet muodostuvat seuraavista:

- raaka-aineesta kiehutettava vesi
- kolonnien strippaushöyry
- ejektorihöyry
- vesirengaspumppujen tiivistevesi
- vetykäsittelyssä syntyvä vesi
- kiertokaasun pesuvesi

Muita käsiteltäviä vesivirtoja ovat säiliöiden vesitysvedet sekä laattavedet, joihin kuuluvat laitteiden vuodot, sadevedet laatalle ja muut laatalta viemäriin joutu-  
neet vedet, kuten pesu- ja sammutusvedet.

Alla olevassa taulukossa II on koottuna regenerointilaitoksen prosessivesilähteet ja niiden virtaamat. Taulukkoa täydennetään yksityiskohtaisemmaksi työn kokeel-  
lisessa osiossa, kappaleissa 9-10, kun määritetään prosessivesien laatutekijöitä ja massatasetta.

Taulukko II Regenerointilaitoksen prosessivesilähteet. Yhteensä prosessivettä muodostuu 2350 kg/h.

Prosessivirta	Kokonaisvirtaus (kg/h)	Osuus (%)
Vedenerotus	450 (150-600)	19,1
Kaasuöljykolonnin vakuumilauhde	80	3,4
Ohutfilmihaihduttimien vakuumilauhde	900	38,3
Jakotislauskolonnin strippaus- ja vakuu- milauhde	160	6,8
Vakuumijärjestelmän vesirengaspumput	(900)	-
Kiertokaasun pesuvesi	750 (650-1000)	31,9
Matalapaineinen nesteenerotin	10	0,4
<b>Yhteensä</b>	<b>2350</b>	<b>100,0</b>

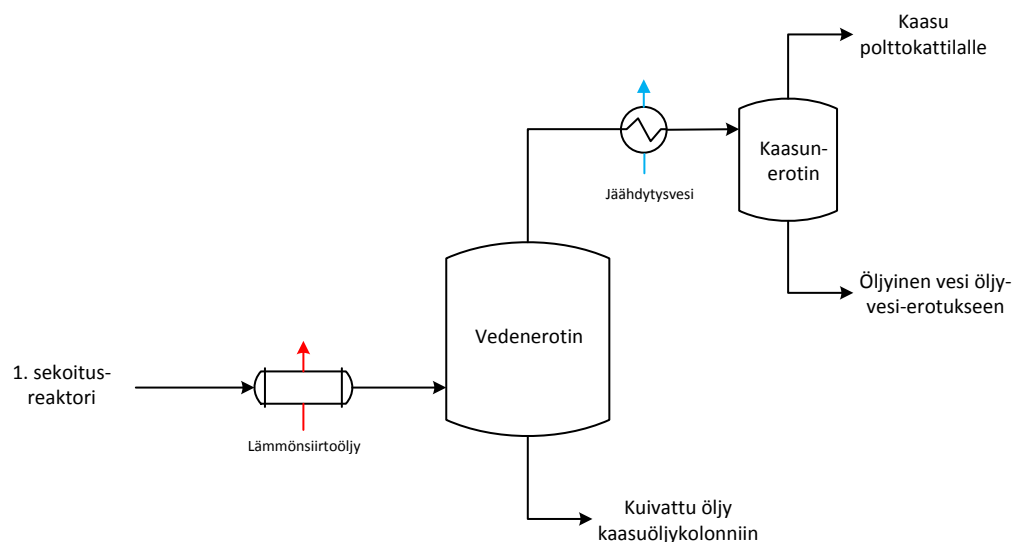
Vakuumijärjestelmän vesirengaspumpuille syötetään höyrystripattua prosessivettä tiivistevedeksi kappaleessa 5 esitettävän mukaisesti. Tästä syystä taulukossa II olevaa määrää (900 kg/h) ei ole laskettu kokonaisvirtaukseen. Kuitenkin vesiren-

gaspumppujen tiivistevetenä käytetään tuorevettä prosessiveden sijaan noin 60 vuorokautena vuodessa järjestelmän huuhtomiseksi. Tämä ja laitoksen ajoaika (11 kk vuodessa) huomioiden prosessivettä syntyy vuodessa noin 19 000 m<sup>3</sup>. Laattavesiä kertyy vuosittaisella 700 mm sadevesimäärällä (Ilmatieteen Laitos 2012) 1300 m<sup>3</sup> vuodessa. Lisäksi tuorevettä käytetään pesuihin ja prosessijäähdytykseen vuositasolla noin 2000 m<sup>3</sup>.

Regenerointiprosessin vesilähteet on eritelty alla tarkemmin.

#### 4.1 Etuosan vedenerotus

Raaka-aineen sisältämä vesi (4-7 m-%) erotetaan syötöstä kemiallisen käsittelyvaiheen jälkeen kiehattamalla. Syöttö kuumennetaan putkivaihtimella lämmönsiirtoöljyllä kiehumispisteeseensä ja johdetaan kiehutussäiliöön, jossa syötöllä on riittävä viipymäaika vedenpoistoon. Kuivattu öljy johdetaan kaasuöljykolonniin. Kiehutettu vesi sekä kevyet hiilivetykomponentit jäähdytetään jäähdytysvedellä levylämmönvaihtimessa ja pumpataan öljy-vesi-erottimeen kaasunerottimen kautta kuvan 8 osoittamalla tavalla. Kiehuvan nesteen kokonaisvirtaus on keskimäärin 450 kg/h ja vaihteluväli 150–600 kg/h raaka-aineesta riippuen.



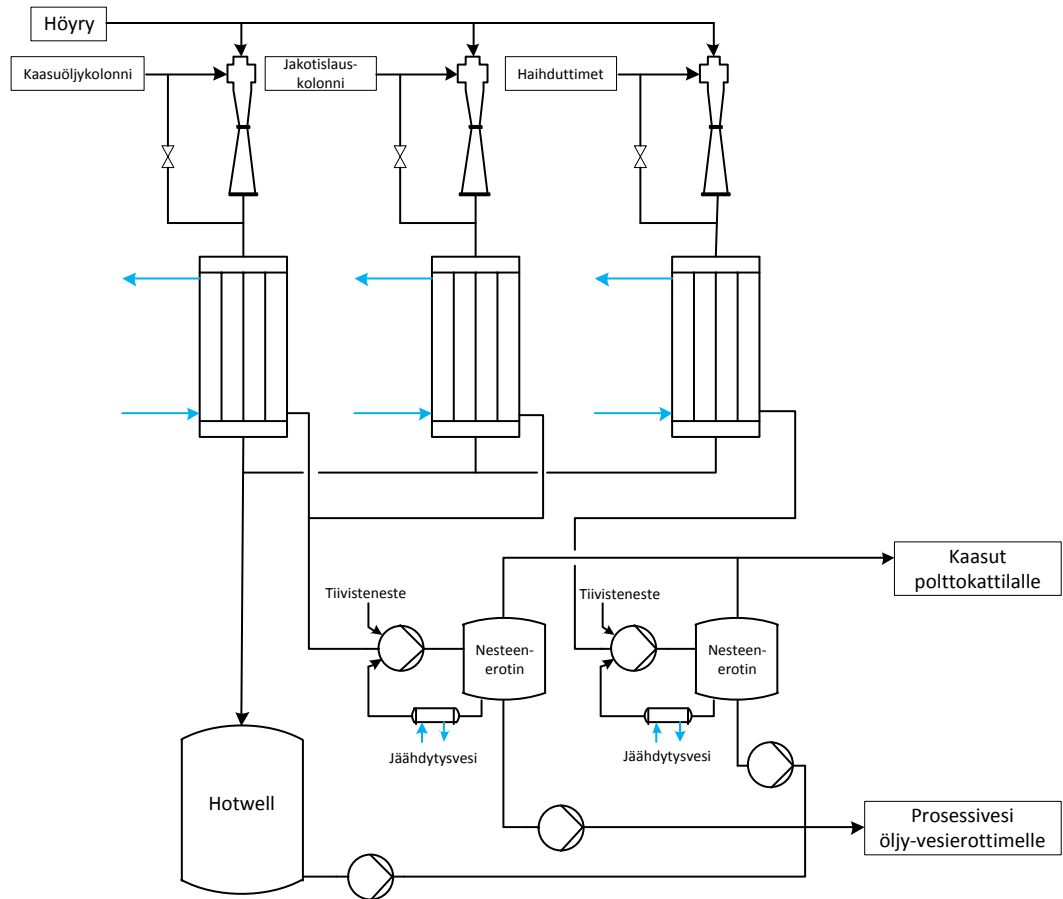
Kuva 8 Syötön vedenerotus kiehattamalla.

## 4.2 Vakuumijärjestelmä

Vakuumijärjestelmällä luodaan alipaine regenerointiprosessin kolmeen erotusyksikköön, kaasuöljykolonniin, ohutfilmihaihduttimille ja jakotislauskolonnille. Erotus kussakin yksikössä perustuu hiilivetyjakeiden kiehumispisteen alenemaan paineen alentuessa. Näin hiilivetyjakeita saadaan eroteltua toisistaan ts. perusöljyjakeista erotetaan kevyemmät (kaasuöljy, bensiini ja diesel) ja raskaammat (bitumi, polymerisoituneet lisäaineet ja lisäaineiden kulumistuotteet) jakeet.

Vakuumijärjestelmän muodostama prosessivesi koostuu ejektorihöyrystä, kolonien strippaushöyrystä ja kevyistä hiilivedyistä, jotka eivät ole lauhtuneet kolonien yläkiertoihin tai poistuneet prosessin etuosan vedenerotuksessa. Strippaushöyryllä parannetaan kevyiden hiilivetyjen haihduttamista tuotevirrasta, kun osapaineet laskevat ja täten niiden haihtuvuudet paranevat. (Kemmer 2009) Strippaushöyrystä syntynyttä lauhdetta kutsutaan hapanvedeksi sisältäen suuren määrän rikkivetyä ja lisäksi ammoniakkia ja hiilivetyjä. (BAT EU 2003) Lisäksi jakotislauskolonnissa erottuu kevyitä hiilivetyjakeita, jotka ovat muodostuneen vetykäsittelyn krakkaavilla katalyyteillä.

Vakuumijärjestelmä rakentuu höyryejektorista, pintalauhduttimesta ja nesterengaspumpusta. Alipaineen tuottaminen on mahdollista pelkällä höyryejektorilla tai vesirengaspumpulla, mutta alipainevaatimusten takia Haminan laitoksella käytetään edellä mainittujen yhdistelmää. Kuvassa 9 on esitetty laitoksen vakuumijärjestelmä. Kolonneista ja haihduttimista imetyt kevyet jakeet, strippaushöyry ja ejektorihöyry lauhdutetaan pintalauhduttimissa. Vakuumilauhde johdetaan keräilyssäiliöön (Hotwell), josta se pumpataan öljy-vesierotukseen. Vakuumilauhdetta syntyy mitoitustietojen perusteella 1140 kg/h. Lauhtumattomat kaasut imetään nesterengaspumpulla ja johdetaan nesteenerottimen kautta polttokattilalle. Tiivisteneste ja kaasusta lauhtuva neste pumpataan öljy-vesierotukseen. Nesteenerottimessa on erillinen jäähdytetty kierto nesterengaspumpulle tiivistykseen, jäähdyttykseen ja tuoreen tiivistenesteen tarpeen minimoimiseen. Tiivistenesteenä käytetään tuorevettä tai stripattua prosessivettä.



Kuva 9 Haminan laitoksen vakuumijärjestelmä, joka käsittää höyryejektorin, pintalauhduttimen ja nesterengaspumpun kolonuille ja haihduttimille.

### 4.3 Takaosan vetykäsittely

Regenerointiprosessin etuosan ohutfilmihaihduttimilla erottuva perusöljytisle pumpataan prosessin takaosaan vetykäsittelyyn. Vetykäsittelyprosessissa tisle kuumennetaan ja johdetaan katalyyttipetien läpi korkeapainereaktoreissa. Prince (2010) on luetellut katalyyttipedeillä tapahtuvia reaktioita:

- aromaattien ja muiden tyydyttymättömien molekyylien hydraus
- rengasketjujen aukeaminen, etenkin monirenkaiset molekyylit
- matalamolekyylipainoisten tuotteiden krakkaus
- alkaanien ja alkyylisivuketjujen isomerointi
- reaktiivisten välituotteiden isomerointi
- rikinpoisto (muodostaa kaasufaasiin vetysulfidia)
- typenpoisto (muodostaa kaasufaasiin ammoniakia)

- hapenpoisto (muodostaa kaasufaasiin vettä)

Vetykäsittelyssä muodostunut vesi on yksi laitoksen prosessiveden lähteistä, mutta määrältään marginaalinen.

Vetykäsittelyn jälkeistä virtaa kutsutaan perusöljyksi. Katalyysireaktioihin tarvittava vety syötetään tisleeseen ennen ensimmäistä reaktoria ja erotetaan viimeisen reaktorin jälkeen. Näin vety kiertää omassa suljetussa piirissään, jotka kutsutaan kiertokaasuksi. Kiertokaasun painetta ylläpidetään kompressorilla. Vety kuluu katalyyttisissä reaktioissa ja näin ollen kiertokaasuun syötetään jatkuvasti tuoreve-tyä. Katalyyttisissä reaktioissa syntyvät kaasumaiset sivuyhdisteet laskevat vedyn osapainetta kiertokaasussa ja osittain inertoivat katalyyttisiä reaktioita. Molem- mista seuraa saannon huononeminen. (Kohl & Nielsen 1997) Vedyn osapaine pidetään riittävän korkeana jatkuvalla pienellä ulospuhalluksella.

Kiertokaasun sisältämät suolat, joista merkittävimpinä ammoniumkloridi ja -bisulfidi, kiteytyvät osittain kiertokaasun jäähdytimeen ja aiheuttavat korroo- sio-ongelmia. (Otzisk & Kempen 2011) Tästä syystä kiertokaasuun sumutetaan erikoisvalmisteisella suuttimella hapetonta pesuvettä ennen jäähdytintä. Ammoni- umsuolat liukenevat pesuveteen, eivätkä kiteydy vaihtimeen kylmälle pinnalle. Pesuveden emäksisyys kasvattaa suolojen liukoisuutta veteen. Ammoniumsuo- lojen lisäksi pesuveteen liukenee rikkivetyä ja kevyitä hiilivety-molekyylejä. (Kohl & Nielsen 1997) Liukenemisen lisäksi pesuveden ja kiertokaasun erottimeen lauh- tuu vetykäsittelyssä muodostuneita kevyitä hiilivetyjä. Pesuvettä injektoidaan kiertokaasuun tisleen kloridipitoisuuden mukaisesti. Keskimääräinen arvo on 750 kg/h ja vaihteluväli 650–1000 kg/h.

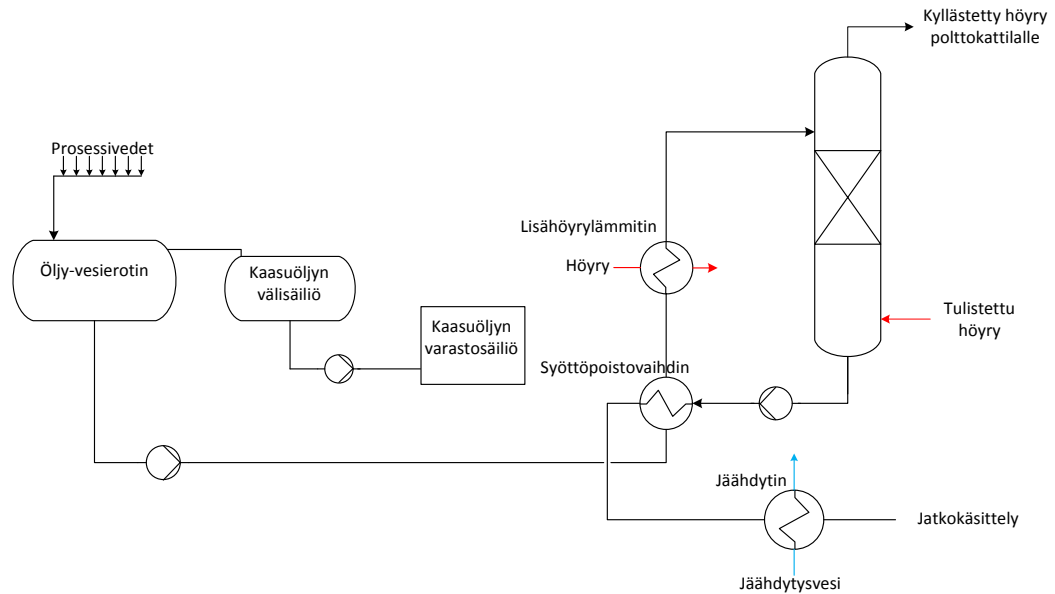
## 5 Prosessivesien käsittely

Tässä kappaleessa on esitellään regenerointiprosessissa syntyvien prosessivesien käsittelyvaiheet. Vesienkäsittelystä prosessivesi pumpataan puhdistuslaitokselle. Myös puhdistuslaitos esitellään tässä kappaleessa, vaikka sen tarkastelu ei kuulu työn kokeellisen osioon.

### 5.1 Käsittelyvaiheet

Syntyneet öljyiset prosessivedet kerätään kokoojatukkiin, josta ne johdetaan öljy-vesierottimeen. Öljy-vesierottimessa vesi ja öljy erottuvat painovoimaisesti noin 3 tunnin viipymääjalla. Pinnalle kertyvä öljy virtaa ylitteenä painovoimaisesti omaan säiliöönsä, josta se siirretään varastointisäiliöön. Hiilivetyjen liukoisuus veteen laskee niiden koon (molekyylipainon) kasvaessa (Eastcott *et al.* 1988). Erottimen pohjalta poistuvan prosessiveden sisältämät emulgoituneet ja liuenneet hiilivedyt ovat näin ollen pienikokoisia molekyylejä. Prosessivesi pumpataan hapanvesistrippaukseen, jossa se saatetaan kontaktiin matalapaineisen höyryn kanssa täytekappalekerroksessa. Täytekappalekerroksen luoma suuri pinta-ala mahdollistaa haihtuvien yhdisteiden, pääasiassa vetysulfidin, ammoniakkin ja kevyiden hiilivetyjakeiden, tehokkaan siirtymisen prosessivedestä höyryyn. (Armstrong *et al.* 1996) Kosteaa höyryä johdetaan polttokattilalle ja stripattu prosessivesi jatkokäsittelyyn. Hapanvesistripperin syöttö lämmitetään kuumalla stripatulla vedellä parantaen energiatehokkuutta. Stripperille johdettavaa vettä voidaan tarvittaessa lämmittää kuumemmaksi erillisellä linjassa olevalla höyryvaihtimella. Kuuma stripattu vesi jäähdytetään syötön lämmittämisen jälkeen vesijäädyttimellä ennen jatkokäsittelyyn pumppaamista. Edellä mainitut prosessivaiheet on esitetty alla olevassa kuvassa 10.





Kuva 10 Prosessivesien käsittely. Syntyvät prosessivedet kootaan öljy-vesierottimeen, josta erotettu öljy johdetaan varastosäiliöön. Prosessivesi johdetaan hapanvesistripperille ja sieltä jatkokäsittelyyn. Viipymäaika näissä käsittely-yksiköissä on noin 4 tuntia.

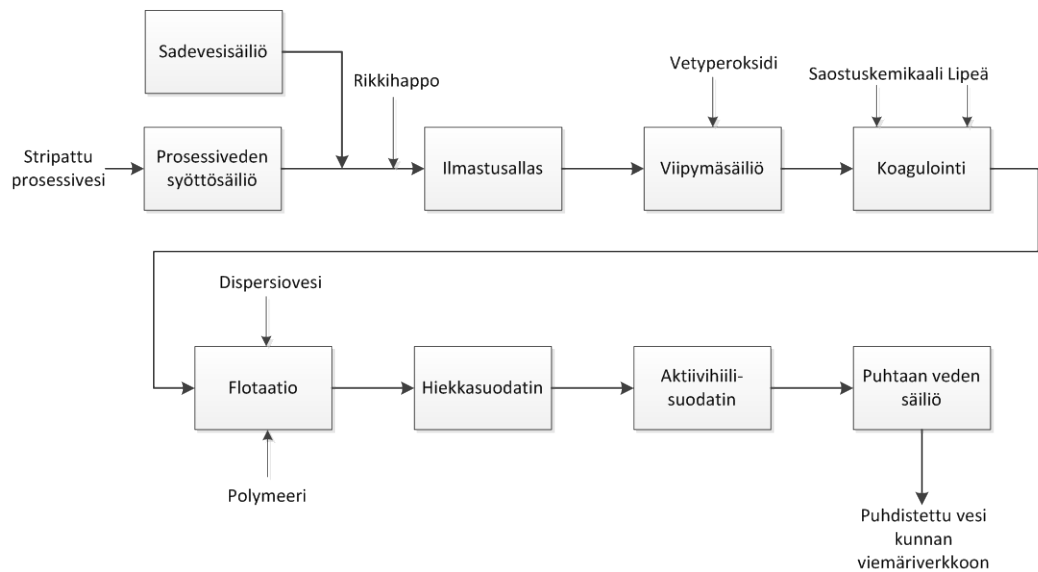
Stripatusta prosessivedestä 900 kg/h pumpataan takaisin vakuumijärjestelmän vesirengaspumppujen tiivistenesteeksi. Loput prosessivedet pumpataan prosessiveden puhdistuslaitokselle jatkokäsittelyyn ennen johtamista kaupungin viemäri-verkkoon.

## 5.2 Puhdistuslaitos

Kuvassa 11 on esitetty lohkokaaevio puhdistuslaitoksesta. Prosessivesi syötetään syöttösäiliöön, josta se pumpataan ilmastusaltaaseen (vastaa IAF-yksikköä, induced air flotation). Samaan linjaan syötetään sadevesisäiliöön kerätyt laatta- ja pesuvedet. pH-arvoa voidaan säätää rikkihapolla. Ilmastusaltaassa oleva ilmaturbiini liuottaa veden sekaan ilmaa, jolloin prosessiveteen emulgoitunut öljy liettyy happatumisen seurauksena. Pintaan nouseva liete kaavitaan lietteenkeruujärjestelmään. Seuraavaksi prosessivesi johdetaan viipymäsäiliöön, johon tarvittaessa voidaan sekoittaa vetyperoksidia haihtuvien orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen (esimerkiksi höyrykatkostilanteessa, joka vaikuttaa hapanvesistripperin toimintaan). Viipymäsäiliöstä prosessivesi johdetaan koagulointiyksikköön, jossa siihen sekoitetaan pinta-aktiivista kationista kemikaalia, jolla öljyjäämät saostetaan. Ennen koagulointia pH-arvo säädetään optimaaliseksi saostumista ja seuraavaa vai-

hetta, flokkulointia, varten. Koaguloinnista tulevaan saostettuun veteen sekoitetaan vielä polymeeriä, jotta sakan partikkelikoko saadaan suuremmaksi ja helpommin vedestä erottuvaksi.

Flotaattorissa veden sekaan johdetaan erikoissuuttimella ilmalla rikastettua vettä (dispersiovetä), jolloin mikroilmakuplat nostavat partikkelit flotaattorin pintaan. Pintaliete kaavitaan lietteenkeruujärjestelmään. Kirkaste johdetaan välisäiliöön, josta se syötetään hiekkasuodatuksen ja sieltä aktiivihiilikäsittelyyn. Hiekkasuodatus varmistaa flotaattorin toimintaa. Ongelmatilanteissa (esimerkiksi pH-mittausten vikaantuminen) flotaattorin toiminta voi heikentyä tehden kirkasteesta sameaa, jolloin suodatin erottaa partikkelit vedestä suojaten aktiivihiilikäsittelyä. Aktiivihiilikäsittelyssä liuenneet orgaaniset yhdisteet adsorboidaan hiileen. Puhdistettu prosessivesi johdetaan kunnan jätevesilaitokselle johtavaan viemäriin. Prosessiveden puhdistuslaitoksen kokonaisviipymäaika on noin 6 tuntia.



Kuva 11 Regenerointilaitoksen prosessiveden puhdistuslaitos, jossa käsitellään stripatut prosessivedet sekä laatta- ja pesuvedet.

## 6 Prosessiveden parametrit

Euroopan Komission teettämässä BAT-dokumentissa (BAT EU 2003), koskien öljynjalostamoiden päästöjen hallintaa parhaalla olemassa olevalla tekniikalla, esitetään seuraavia prosessivesistä seurattavia parametreja: pH, lämpötila, sähkönjohtavuus, kiintoaineet, kokonaistyyppi, kokonaisfosfori, TOC, COD, BOD, rikkivety ( $H_2S$ ), ammoniakki ( $NH_3$ ), öljy, haihtuvat orgaaniset hiilivedyt, fenolit, suolat, AOX, merkaptaanit, syanidit, MTBE, fluori, PAH, raskasmetallit ja bakteeri- ja kalatoksiinisuus.

Haminan regenerointilaitoksen laadunvalvontayksikkö seuraa taulukon III mukaisia parametreja päivittäin prosessiveden puhdistuslaitokselle syötettävästä ja kunnan viemäriverkkoon johdettavasta prosessivedestä. Analysointi perustuu Haminan Veden kanssa sovittuihin mittauksiin.

Taulukko III Puhdistuslaitokselle ja sieltä kunnan viemäriin johdettavien vesien päivittäin seurattavat parametrit.

Analyysi	Menetelmä
ammonium	Lange kyvetti, LCK302/303
CODCr	SFS 5504
Fenolit	Lange kyvetti, LCK346
Formaldehydi	Lange kyvetti, LCK325
Johtokyky	SFS-EN 27888
Kokonaistyyppi	Lange kyvetti, LCK338
pH	SFS 3021
Sameus	SFS-EN ISO 7027
Sulfaatti	Lange kyvetti, LCK153

Lisäksi ulkopuolinen laboratorio analysoi viemäriin johdettavista vesistä kerran kuukaudessa (vuorokauden kokoomanäyte) seuraavat parametrit: pH, sähkönjohtavuus, kiintoaine, BOD 7-ATU, CODCr, sulfaatti, tiosulfaatti, -sulfiitti ja sulfaatti yht., kokonaistyyppi, fenoli, öljyhiilivetyjakeet (C10-C40), haihtuvat hiilivedyt, bensiinijakeet (C5-C10) ja TVOC. Kokoomanäyte sisältää prosessiveden puhdistuslaitokselta tulevan veden lisäksi koko regenerointilaitosalueen saniteettivedet.

Alla on esitelty regenerointiprosessin vesien analysointiin soveltuvia parametreja tarkemmin. Karkea jaottelu on tehty fysikaalisiin ja kemiallisiin parametreihin.

## 6.1 Fysikaaliset parametrit

**pH** merkitsee veden happamuutta eli vetyionikonsentraatiota ( $H^+$ ). Yhden pH-asteen muutos merkitsee vetyionikonsentraation 10-kertaista muutosta. pH-arvo ilmoitetaan logaritmisella asteikolla 0-14. Vesi on neutraalia pH-arvon ollessa 7 (25 °C). Arvon lähestyessä nollaa, happamuus kasvaa ja lähestyessä neljäätoista, emäksisyys kasvaa. (Tikka 2008)

**Sähkönjohtavuus** mittaa vedessä olevien liuenneiden suolojen eli elektrolyyttien määrää. Mittayksikkönä käytetään mS/m (yleinen) tai  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (1 mS/m = 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). (Tikka 2008)

**Lämpötilalla** on vaikutusta prosessivesien laatuun. Korkeammassa lämpötilassa öljy erottuu vedestä paremmin, mutta lisää kuormitusta aiheuttavien yhdisteiden liukoisuutta.

**Kiintoainepitoisuus** määrittää veteen liukenemattoman orgaanisen ja epäorgaanisen aineen määrän. Regenerointiprosessin prosessivesissä kiintoaine muodostuu pääasiassa huokoisista koksipartikkeleista, metallisuoloista sekä öljyn hapetus- tuotteista. Korkea kiintoainepitoisuus aiheuttaa putkitukoksia, korroosiota ja heikentää lämmönvaihdivien ja hapanvesistripperin toimintaa. Lisäksi se heikentää öljyn ja veden faasierottumista. Kiintoainepitoisuus ilmoitetaan yksikössä mg/l.

**Sameus** mittaa veden valonläpäisevyyttä. Kiintoaine ja emulgoitunut öljy vedessä heikentävät valonläpäisevyyttä nostaten näin sameuden arvoa. Sameuden yksikönä käytetään yleensä FTU:tä (Formazin Turbidity Units) tai NTU:ta (Nephelometric Turbidity Units), joissa veden sameusasteikko on määritetty veteen liuotetulla formasiinilla. FTU on EPA-standardin mukainen mittayksikkö, jossa mittauskulmaa ei ole erikseen määritetty, mutta on yleensä 90°. (U.S. EPA 1993) NTU on puolestaan ISO-standardin mukainen mittayksikkö, jossa mittauskulma on määritetty olevan 90°. (ISO 1999)

Taulukossa IV on esitetty regenerointilaitoksella käytössä olevia sameuden ohjearvoja puhdistetun prosessiveden laadun mittarina.

Taulukko IV Puhdistetun prosessiveden sameuden ohjearvoja prosessiveden laadun mittarina.

0,1 ... 0,3	Vastaa juomavettä	Erinomainen
1 ... 2	Vastaa hyvin selkeytynyttä vettä	Erinomainen
2 ... 5		Hyvä
5 ... 10	Pieniä hiukkasia, voidaan parantaa	Kohtalainen
10 ... 50	Hiukkasia, voidaan parantaa	Huono
100 ... 300	Vastaa sameaa jokivettä	Huono

## 6.2 Kemialliset parametrit

**Biologinen hapenkulutus BOD** kertoo kuinka paljon mikro-organismit kuluttavat happea biohajoavan orgaanisen aineen hajottamiseen. Mikro-organismit kuluttavat happea orgaanisen aineen pilkkomiseen yksinkertaisimmiksi lopputuotteiksi, kuten hiilidioksidiksi, vedeksi, fosfaateiksi ja nitraateiksi. Tulos siis kertoo, kuinka paljon näytteessä on helposti biohajoavaa orgaanista ainetta. (Preis 2005)

BOD7 on standardimenetelmä, joka mittaa hapenkulutusta 7 päivää 20 °C lämpötilassa. BOD7-ATU menetelmässä näytteeseen lisätään ammoniumtyypen hapenkulutuksen (nitrifikaatio) estävää kemikaalia, jolloin saadaan selville pelkästään hiilipohjaisen biohajoavan aineen hapenkulutus. (Preis 2005)

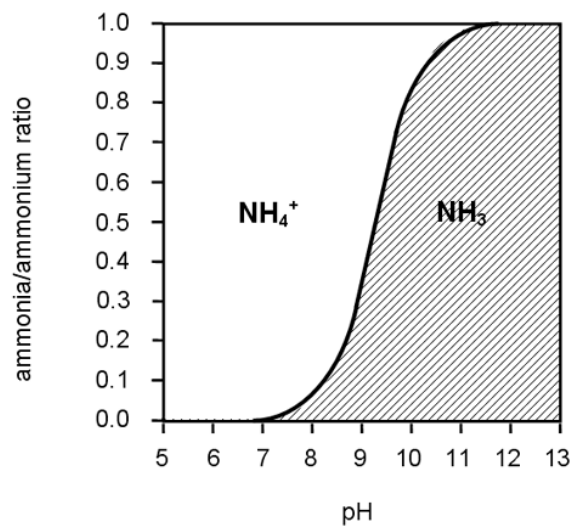
**Kemiallinen hapenkulutus COD** on hapen määrä, joka tarvitaan hapettamaan näytteestä sekä orgaaniset, että epäorgaaniset yhdisteet. Teollisuuden jätevesistä COD määritetään yleensä dikromaatilla, joka on voimakas hapetin. (Preis 2005)

**Typpi (N)** voi olla prosessivesiin liuenneena viidessä muodossa, jotka ovat ammoniakki, ammonium, nitraatti, nitriitti ja orgaaninen typpi. Ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ) on erittäin vesiliukoinen ja liuetessaan veteen se reagoi emäksenä nostaa veden pH-arvoa ja muodostaen ammonium-ionin ( $\text{NH}_4^+$ ). Nämä muodostavat vedessä tasapainotilan ja niiden suhde riippuu vallitsevasta pH-tasosta. (Weiner 2000)

Kemiallinen reaktioyhtälö ammoniakkin ja ammonium-ionin suhteesta on esitetty alla.



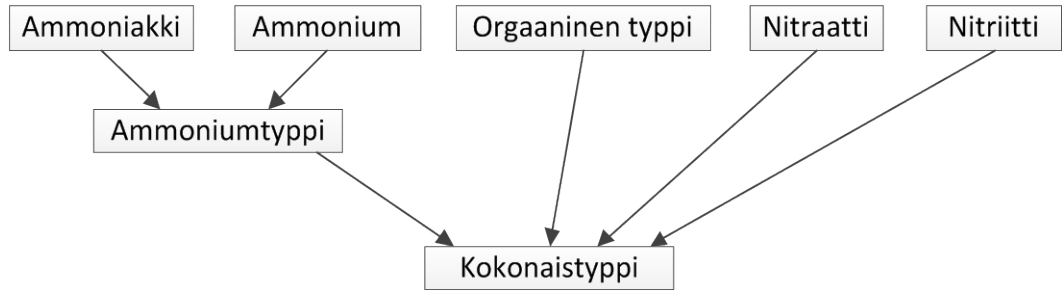
Kun pH on matala, reaktion suunta on oikealle ja kun pH on korkea, suunta on vasemmalle. Esimerkiksi pH-arvon ollessa 6, ammoniakkin osuus on pieni ja ammonium-ionin suuri. (Sawyer 2008) pH-arvon noustessa ammoniakkin osuus suurenee ja ammonium-ionin pienenee, kuvan 12 osoittamalla tavalla.



Kuva 12  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  tasapaino pH-arvon muuttuessa. (Bicuro *et al.* 2002)

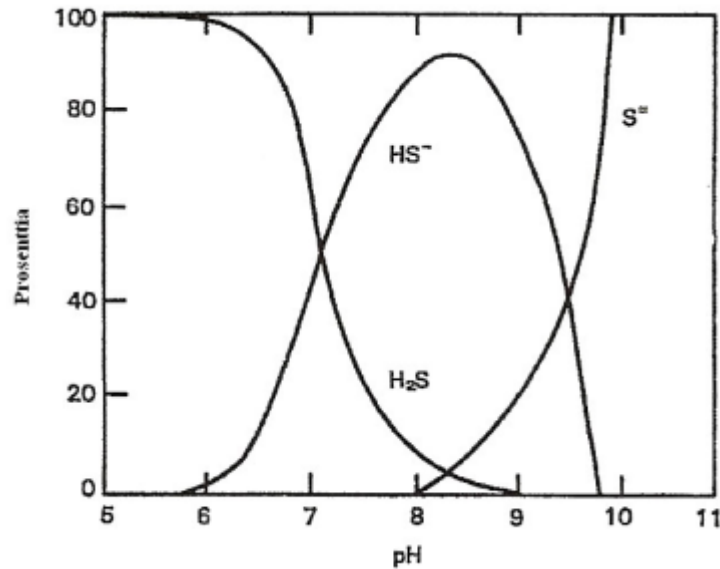
Nitriitti ja nitraatti ovat ammoniumtyypen ja orgaanisen typen hapetustuotteita, jotka syntyvät tiettyjen bakteerien metaboliassa. (Weiner 2000) Orgaanista typpeä voi sisältää esimerkiksi amiinipohjaiset lisäaineet.

Vesinäytteestä voidaan analysoida erikseen ammoniumtyppi (ammoniakki ja ammonium) sekä kokonaistyyppi (kutsutaan myös Kjeldahl-typeksi). Jälkimmäiseen kuuluu ammoniumin lisäksi nitraatti, nitriitti ja orgaaninen typpi kuvan 13 mukaisesti. (Opetushallitus 2012)



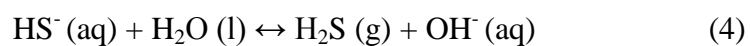
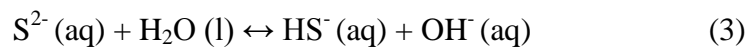
Kuva 13 Typen eri tyypit ja analyysit.

**Rikki** (S) voi olla prosessivesiin liuenneena kolmessa muodossa, jotka ovat sulfidi ( $S^{2-}$ ), rikkivety ( $H_2S$ ) ja vetysulfidi-ioni ( $HS^-$ ). Rikin olomuoto on riippuvainen vallitsevasta pH-arvosta, kuten kuva 14 osoittaa.

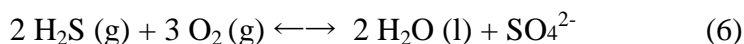
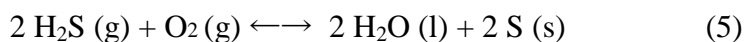


Kuva 14 pH-arvon vaikutus sulfidi-ionin esiintymiseen. (U.S. EPA 1985)

Sulfidi hydrolysoituu vedessä rikkivedyksi liuoksen happamuuden kasvaessa. Sulfidi pelkistyy vetysulfidi-ioniksi ja rikkivedyksi reaktioyhtälöiden 3 ja 4 mukaisesti (Housecroft & Constable 2002).



Rikkivety hapettuu helposti ja hapetuksen lopputuote riippuu läsnä olevan hapen määrästä reaktioyhtälöiden 5 ja 6 mukaisesti (Housecroft & Constable 2002).



**Sulfaatti** ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) voi siis olla peräisin rikkivedyn hapettumisesta. Tämän lisäksi sulfaattia vapautuu vesienkäsittelyssä pH-arvon säätöön käytettävästä rikkihaposta ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ja saostukseen käytettävästä ferrosulfaatista ( $\text{FeSO}_4$ ).

**Hiilivetyjakeet** vesisysteemissä voivat olla kolmessa olomuodossa: vapaana, emulgoituneena ja liuenneena. Olomuodosta riippuen hiilivedyillä on erilaisia ominaisuuksia, jotka muun muassa vaikuttavat niiden aiheuttamaan kuormitukseen sekä mahdollisuuksiin erottaa vedestä. (Engel & Burns 2010)

Vapaat hiilivedyt eivät ole suorassa kontaktissa veden kanssa ja on havaittavissa omana faasinaan (yleensä veden päällä matalamman tiheyden vuoksi). Emulgoituneet hiilivedyt ovat kontaktissa veteen muodostaen tasaisen samean emulsion, jossa öljy on jakautuneena hienoiksi pisaroiksi. (Engel & Burns 2010) Pisaroiden koosta riippuen veden selkeytymiseen (öljyn ja veden erottumiseen) voi mennä jopa viikkoja, jos emulsio on stabiili. Liuenneet hiilivedyt eivät muodosta sameutta, vaan yhtenäisen ja kirkkaan liuoksen veden kanssa. Ne voivat kuitenkin sävyttää vettä, usein keltaiseksi. (Engel & Burns 2010)

Hiilivetyjakeiden analysointi perustuu kaasukromatografisiin menetelmiin. Analysointi jaetaan öljypitoisuuden mittaamiseen (jakeet C10-40) ja haihtuvien mittaamiseen (jakeet alle C10 ja muut haihtuvat orgaaniset yhdisteet).

**Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)** koostuvat voiteluöljyjen ja polttoaineiden lisäaineista, niiden hajoamistuotteista sekä vetykäsittelyssä syntyvistä lopputuotteista. Näiden yhdisteiden ilmeneminen käsitellyissä prosessivesissä on vähäistä, koska yhdisteet erottuvat korkean haihtuvuuden ansiosta hapavesistrippeillä. Yhdisteet jaetaan analysoitaessa yhdeksään ryhmään, jotka ovat

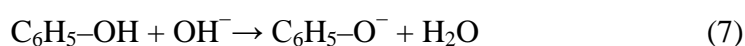
- alifaattiset hiilivedyt
- aromaattiset hiilivedyt



- halogenoidut hiilivedyt
- aldehydit ja ketonit
- alkoholit
- eetterit
- esterit
- terpeenit
- muut

Ryhmiin sisältyvät yhdisteet ja niiden määritysrajat on esitetty liitteessä II. VOC-yhdisteiden analysointi perustuu kaasukromatografiseen menetelmään.

**Fenoliset yhdisteet**, joita käytetty voiteluöljy sisältää muiden aromaattisten hiilivetyjen lisäksi, siirtyy prosessivesiin öljy-vesikontaktissa eri prosessivaiheissa. (Irwin 1997) Fenolit voivat olla lisäainepohjaisia, kuten antioksidanttien hajomistuotteita. Short *et al.* (1974) mukaan fenoleita syntyy myös vetykäsittelyssä polyaromaattiyhdisteiden saturoitumisreaktioissa. Fenoli on happamissa olosuhteissa haihtuvassa muodossa ja vastaavasti emäksisessä ionimuotoisena reaktioyhtälön 7 mukaisesti (Yan *et al.* 2010).



Määritettävät fenoliyhdisteet määritysrajoineen on esitetty liitteessä III.

**Formaldehydi** on hiilivety-yhdisteiden hapettumisessa syntyvä välituote. Sitä käytetään myös biosidina joissakin voiteluöljysovelluksissa. (Mang, Freiler & Hörner 2007) Näin ollen sitä voi olla käytetyssä voiteluöljyssä sen käyttöiästä riippuen erisuuruisia pitoisuuksia. Formaldehydi määritetään nestekromatografisesti (HPLC) (Nordlund 2012).

### 6.3 Parametrien analysointimenetelmät

Parametrien määrittämiseen käytetään lukuisia analyysimenetelmiä. L&T Recoilin omassa laboratoriossa tehtävät vesianalyysit ovat pääsääntöisesti spektrofoto-

metrisiä menetelmiä yhdistettynä reagenssi- ja kyvettimenetelmiin taulukon III mukaisesti. pH-arvon, johtokyvyn ja sameuden mittaamiseen käytetään omia laitteitaan.

Ulkopuolisissa laboratorioissa teetettävät analyysit noudattavat taulukossa V esitettyjä menetelmiä. Taulukossa on myös esitetty menetelmien määrittämissärajat ja mittausepävarmuudet.

Taulukko V Oman laboratorion ulkopuolella tehtävien analyysien menetelmät, niiden määrittämissärajat ja mittausepävarmuudet. (Nordlund 2012)

Analyyysi	Menetelmä	Määrittämissäraja	Mittausepävarmuus
pH	SFS 3021		± 0,2 yks
Sähkönjohtavuus	SFS-EN 27888	0,1 mS/m	7 %
Kiintoaine	SFS-EN 872	2 mg/l	17 %
BOD 7-ATU	SFS-EN 1899 (1-2)	3 mg/l	30 %
CODCr	SFS 5504	30 mg/l	20 %
Kokonaisriikki	SFS-EN ISO 11885	200 µg/l	18 %
Alkuaineet	ISO 17294-2	* <sup>1</sup>	15-30 %
Kokonaistyyppi	SFS 5505	3 mg/l	20 %
Ammonium	SFS 3032	0,02 mg/l	20 %
Fenoliset yhdisteet	mod. SFS-EN 12673	* <sup>2</sup>	19-30 %
Hiilivetyjakeet (C10-C40)	mod. SFS-EN ISO 9377-2	0,05 mg/l	26 %
Haihtuvat hiilivedyt	mod. EN ISO 10301, mod. ISO 11423-1	* <sup>2</sup>	19-36 %
Formaldehydi	mod. EPA 8315 A	100 µg/l	20 %

\*<sup>1</sup> riippuvat alkuaineesta, jotka on esitetty liitteessä IV.

\*<sup>2</sup> riippuvat yhdisteestä, jotka on esitetty liitteissä II, III.

## 7 Öljyisten prosessivesien laatu jalostamoilla

Chicoine *et al.* (1982) tekemässä tutkimuksessa todetaan vesipäästöjen laadun riippuvan regenerointiprosessin tyypistä ja käytetystä raaka-aineesta. Heidän mukaan prosessivedet sisältävät metalleja (liuenneena ja kiintoaineena), kloorattuja yhdisteitä, fenoleita, ja muita orgaanisia yhdisteitä sekä liuennutta, emulgoitunutta, että vapaata öljyä. Varastoinnista ja prosessoinnista tulleista jätevesistä he löysivät taulukon VI mukaisia pitoisuuksia metalleja, kloorattuja liuottimia ja muita orgaanisia yhdisteitä.

Taulukko VI Chicoine *et al.* (1982) tekemien tutkimuksien mukaan regenerointilaitoksen jätevesistä löydettyjä metalli-, liuotin- ja orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia.

Metallit	Konsentraatio (ppm)		
	Keskiarvo	Alin	Ylin
Arseeni	3,4	0,03	22
Barium	80	0	300
Kadmium	0,34	0	37
Kromi	10	0	68
Lyijy	271	<0,1	2300
Sinkki	250	<0,005	1650
<b>Klooratut yhdisteet</b>			
1,1,1-Trikloorietaani	666	12	1900
Trikloorietyleeni	561	20	2600
Tetrakloorietyleeni	306	3,3	1300
Kokonaiskloori	1566	76	4170
<b>Muut orgaaniset yhdisteet</b>			
Bentseeni	364	< 0,4	890
Tolueeni	1306	14	5800
Bentsoantrasiini	-	< 0,02	< 1
Bentsopyreeni	-	< 0,02	< 1
Naftaleeni	283	0,7	700
PCB	2,9	0,04	14

Polttomoottorit ovat kehittyneet merkittävästi viimeisen 30 vuoden aikana, kuten myös polttoaineet (lyijyttömyys, bentseenipitoisuuden lasku) ja voiteluöljyjen lisäaineet. Tuolloin lisäainepohja oli suppeampi käytettävien metallien ja muiden yhdisteiden suhteen, myöskään biopohjaisia (esteriyhdisteet) lisäaineita ei ollut. Näin ollen Chicoine *et al.* tulokset antavat vain suuntaa niistä yhdisteistä, mitä veteen voi olla liuenneena.

Samassa tutkimuksessa Chicoine *et al.* analysoivat, että suurin osa metalleista pysyi sitoutuneena öljyfaasiin ennemmin kuin siirtyi vesifaasiin. Näin ollen suhteellisen matala metallipitoisuus vesifaasissa kuvaa sen matalaa öljypitoisuutta. Klooratut ja aromaattiset yhdistepitoisuudet olivat suhteellisen korkeita jätevesissä, mutta eivät juuri eronneet tutkitun käytetyn voiteluöljyn pitoisuuksista. Muiden epäpuhtauksien pitoisuudet olivat vastaavia vesi- ja öljyfaaseissa, joka osoittaa niiden yhtäläisen liukenevuuden faasien välillä.

API julkaisuun 4717 (2002) on kerätty tutkimuksia öljyn- ja kaasunporauksen yhteydessä syntyvistä jätevesistä ja eri yhdisteiden esiintymisistä ja pitoisuuksista. Vaikka kyseessä on raakaöljyn käsittely, eikä jalostetun ja lisäaineistetun perusöljyn, käytetään tässäkin yhteydessä lukuisia kemikaaleja, esimerkiksi korroosion-, hapettumisen ja vaahdonestoon sekä rikkivedyn erotukseen, jotka ovat molekyyli-rakenteeltaan vastaavanlaisia kuin voiteluöljyjen lisäaineet. Lisäksi kyseisissä jätevesissä ilmenneet hiilivetyypitoisuudet antavat osviittaa siitä, mitkä yhdisteet herkimmin liukenevat veteen.

Pieni osa öljyn- ja kaasunporauksen yhteydessä tuotettuun jäteveteen liuenneesta orgaanisesta aineesta (yleensä alle 20 %) on alkaanisia ja aromaattisia hiilivetyjä, joilla on matala molekyyli-paino. Yleisimpiä liuenneita hiilivetyjä ovat aromaattit, kuten bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni ja ksyleenit (BTEX). Näiden yhteenlaskettu pitoisuus vaihtelee 0,07-500 mg/l välillä. Bentseeniä on näistä runsaimmin. Matalamolekyyli-painoisia alkaanisia hiilivetyjä, hiililuvultaan C5-C20, esiintyy pienissä pitoisuuksissa sekä jäämäpitoisuuksissa (alle 2 mg/l) polysyklisiä aromaatteja eli PAH-yhdisteitä. Naftaleenia ja alkyylista naftaleenia ovat näistä runsaimmin. (API 2002)

Fenoliyhdisteitä tuotetuissa jätevesissä on yleensä alle 20 mg/l. Fenoli sekä metyyli-, ja dimetyyli-fenolit (kresoli ja ksylenoli) ovat yleisimpiä. Myös muita liuennetta hiilivetyjä tai hiilivedyn kaltaisia yhdisteitä sisältäen happea, rikkiä tai typpeä esiintyy matalissa pitoisuuksissa. Näiden lisäksi esiintyy vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat vedenkäsittelykemikaaleja, orgaanisia happoja, alkoholeja ja ketoneita. Orgaanisten happojen anionit, jotka ovat syntyneet öljyn hapettumisesta, liukenevat paremmin veteen kuin öljyyn. Metalleista pienissä pitoisuuksissa esiintyy bariumia, kadmiumia, kromia, kuparia, rautaa, lyijyä, nikkeä ja sinkkiä. (API 2002)

Euroopan Komission teettämässä BAT-dokumentissa (BAT EU 2003), koskien öljynjalostamoiden päästöjen hallintaa parhaalla olemassa olevalla tekniikalla, esitetään Euroopan öljynjalostamoiden hapanvesien keskimääräisiä laatuaroja strippauksen jälkeen, taulukon VII mukaisesti.

Taulukko VII Euroopan öljynjalostamoiden keskimääräisiä stripatun prosessiveden laatuaroja. (BAT EU 2003)

<b>Parametri (mg/l)</b>	<b>Keskiarvo</b>	<b>Maksimi</b>
pH (-)	7	10
Lämpötila (°C)	25	45
Öljy	40	100
COD	300	700
BOD5	150	400
Kiintoaine	10-20	75
Fenolit	12	40
Sulfidi	5	15
Kokonaistyyppi	25	50
Fosfaatti	5	20
MTBE	0-3	15
PAH	0,1	0,5
BTEX	5	10
Raskasmetallit	1	2

Raakaöljyn jalostamoilla hapanvettä syntyy vastaavissa yksiköissä kuin Haminan regenerointilaitoksella eli erotuskolonneissa ja vetykäsittelyssä. Hapanvedellä tarkoitetaan nimensä mukaisesti hapanta prosessivettä, joka sisältää suuria pitoisuuksia rikki- ja typpiyhdisteitä sekä hiilivetyjakeita. (Kemmer 2009) Näin ollen taulukon VII arvoja voidaan verrata regenerointilaitoksen stripatun prosessiveden arvoihin ja löytää mahdollisia yhteneväisyyksiä ja eroavaisuuksia.

## 8 Koesuunnitelma

Regenerointiprosessin laadullisen massataseen määrittämiseksi kustakin vesilähteestä analysoidaan kappaleessa 6 esitettyjä parametreja, joiden avulla saadaan kokonaiskuva kunkin lähteen osuudesta kokonaiskuormitukseen. Analyysit teetetään pääosin ulkopuolisessa laboratoriossa, jossa öljyisten vesinäytteiden esikäsittely ja analysointi tehdään hyväksi havaituilla menetelmillä, jotka on esitetty taulukossa V (aiemmin).

Osa analyyseistä tehdään rinnakkaisina L&T Recoilin omassa laboratoriossa. Tämän tarkoituksena on osoittaa käytössä olevien analyysimenetelmien (spektrofotometriset reagenssi- ja kyvettimenetelmät) todellinen soveltuvuus prosessivesien analysointiin. Prosessivesien sisältämät suuret epäpuhtauspitoisuudet sekä emulgoituneista hiilivedyistä aiheutuva sameus häiritsevät väriin perustuvia fotometriisiä reagenssi- ja kyvettimenetelmiä. Tuloksia vertailemalla nähdään onko laboratorion käytössä olevia analysointimenetelmiä tarpeellista kehittää.

### 8.1 Prosessivesilähteiden laatu

Esiselvityksen perusteella vedenerotusvaiheesta (kappale 4.1) kiehutettava neste, joka sisältää vettä, kevyitä hiilivetyjakeita, lisäaineita ja niiden hajoamistuotteita, aiheuttaa suurimman kuormituksen prosessivesien jatkokäsittelyyn. Oletettavasti sieltä erottuu suurin osa vesiliukoisista käytetyn voiteluöljyn komponenteista. Ne komponentit, jotka eivät saavuta kiehumispistettään vedenerotusvaiheen olosuhteissa, päätyvät todennäköisesti kaasuöljykolonnin huipun kautta vakuumiejektorille ja kondensoituvat lauhduttimessa valuen sieltä vakuumilauhteen keräilysäiliöön (Hotwell, kappale 4.2). Nämä prosessivirrat sisältävät todennäköisesti suurimman osan vesiliukoisista lisäaineista, joten myös metallipitoisuudet ovat merkityksellisiä. Ne sisältävät myös hiilivetyjakeita kaikissa olomuodoissaan, lisäainepohjaisia typpi-, rikki ja fenoliyhdisteitä sekä haihtuvia yhdisteitä, kuten polttoaineita (benssiini, diesel, etanoli) ja BTEX-kemikaaleja. Lisäksi polttoaineiden lisäaineet (MTBE, ETBE, jne) päätyvät todennäköisimmin näihin virtoihin. Näiden virtojen voidaan olettaa aiheuttavan suurimman COD-kuormituksen.

Ohutfilmihaihduttimien vakuumilauhteet (jotka päätyvät Hotwelliin) sisältävät öljyä ja mahdollisesti viipymäreaktorissa syntyneitä lisäaineiden vesiliukoisia hajoamistuotteita.

Vakuumijärjestelmän nesterengaspumpuille syötettävään tuoreveteen tai stripattuun prosessiveteen liukenee pieniä määriä hiilivety-yhdisteitä lauhduttimilta tulevista kaasuista.

Takaosan vetykäsittelyssä muodostuu suuret pitoisuudet rikkiyhdisteitä (rikkivety, merkaptaanit), typpiyhdisteitä (ammoniakki, ammonium ja sen suolat), jotka liukenevat kiertokaasun jäähdyttimen pesuveteen (kappale 4.3). Pesuveden ja kiertokaasun erottimeen lauhtuu myös kevyitä hiilivetyjä, jotka osittain liukenevat ja emulgoituvat pesuveteen. Emulsio voi sisältää myös fenoleita polyaromaattien saturoitumisesta.

Jakotislauskolonnin vakuumilauhde puolestaan voi sisältää pieniä pitoisuuksia rikkivetyä ja ammoniakkia, jotka stripataan kolonnihöyryllä huipulle ja sieltä vakuumilauhteeksi. Lauhde voi sisältää myös kevyitä hiilivetyjakeita, jotka ovat syntyneet vetykäsittelyn krakkauskatalyytillä.

Öljy-vesierottimeen johdettavat prosessivedet viiptyvät säiliössä 3 tuntia, jonka aikana vapaa ja osittain emulgoitunut öljy erotetaan vedestä. Näin ollen prosessiveden laatu paranee, kun suurin osa öljystä erotetaan pois. Epäselvää kuitenkin on kuinka suuren osan COD-kuormituksesta saadaan pois öljyn erotuksella. Vaikka öljy erotetaan, veteen lienneet yhdisteet jäävät edelleen luomaan kuormitusta.

Hapanvesistripperi erottaa prosessivedestä höyryn avulla pääasiassa haihtuvia yhdisteitä. Typpi-rikki-erotuksen tapapaino riippuu vallitsevasta pH-tasosta; matalassa pH:ssa rikki on erotettavissa, vastaavasti korkeassa pH:ssa typpi. Fenolit ja muut orgaaniset yhdisteet erottuvat tapauskohtaisesti pH:sta riippuen. Stripattuun veteen jää edelleen rikki-, typpi- ja fenoliyhdisteitä, hiilivetyjakeita sekä lienneitä yhdisteitä.

## 8.2 Analysointisuunnitelma

Vesienkäsittelyn laadullisen massataseen luomiseksi edellä esitetyn perusteella analysoitaviksi prosessivesivirroiksi valitaan öljy-vesierotukseen tulevat virrat, jotka eivät ole kierrätysvirtoja. Analyysit on valittu prosessiteknisen tuntemuksen pohjalta taulukon VIII mukaisesti.

Taulukko VIII Prosessivesien analysointisuunnitelma. 1 = vedenerotus, 2 = vakuumilauhde, keräilyssäiliö (Hotwell), 3 = vetykäsittelyn kiertokaasun pesuvesi, 4 = öljy-vesierottimen vesi, syöttö hapanvesistripperille, 5 = stripattu vesi

<b>Analyysi</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
pH	x	x	x	x	x
Sähkönjohtavuus	x	x	x	x	x
Kiintoaine	x	x	x	x	x
BOD 7-ATU	x	x	x	x	x
CODCr	x	x	x	x	x
Kokonaisrikki	x	x	x	x	x
Metallit	x	x	x	x	x
Kokonaistyyppi	x	x	x	x	x
Ammonium	x	x	x	x	x
Fenoliset yhdisteet	x	x	x	x	x
Hiilivetyjakeet (C10-C40)	x	x	x	x	x
Haihtuvat hiilivedyt	x	x	x	x	x
Bensiinijakeet C5-C10	x	x	x	x	x
Formaldehydi	x	x	x		

L&T Recoilin oma laboratorio mittaa vastaavista prosessivirroista taulukon IX mukaiset analyysit.

Taulukko IX L&T Recoilin omassa laboratoriossa tehtävät analyysit. 1 = vedenerotus, 2 = vakuumilauhde, keräilyssäiliö (Hotwell), 3 = vetykäsittelyn kiertokaasun pesuvesi, 4 = öljy-vesierottimen vesi, syöttö hapanvesistripperille, 5 = stripattu vesi.

<b>Analyysi</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
pH	x	x	x	x	x
Ammonium	x	x	x	x	x
CODCr	x	x	x	x	x
Fenolit	x	x	x	x	x
Formaldehydi	x	x	x		



### **8.3 Muut tarkastelut**

Prosessiveden aiheuttamaa COD-kuormitusta tarkastellaan suodatus- ja adsorptiokokeilla. Suodatuskokeessa määritetään hiilivetyjakeiden (C10-C40) vaikutusta prosessiveden COD-arvoon. Adsorptiokokeessa puolestaan määritetään epäorgaanisten yhdisteiden vaikutusta. Esimerkiksi suolat aiheuttavat kemiallista hapenkulutusta.

#### **8.3.1 Suodatuskokeet**

Vapaan ja emulgoituneen öljyn osuutta COD-kuormitukseen tutkitaan keraamisen mikrosuodattimen avulla, jolla erotetaan öljy prosessivedestä. Suodattimen huokoskoko on 0,1 µm. Näin ollen se erottaa vedestä öljymolekyylit, mutta ei liuenneita orgaanisia yhdisteitä tai ioniyhdisteitä (DOW 2012).

Kokeessa käytetään patruunasuodatinta (30 x 10 cm), jonka sisältää 40 keraamista patruunaa (ulkohalkaisija 5 mm). Prosessivesi johdetaan siirtopumpulta suodattimelle. Permeaatti (suodos) johdetaan näytepulloon ja rejekti viemäriin.

Suodatuskoe tehdään öljypitoisella prosessivedellä hapanvesistripperin jälkeen. Ennen ja jälkeen suodattimen analysoidaan pH, kiintoaine CODCr, BOD 7-ATU, hiilivedyt (C10-C40) ja kokonaistyyppi. Tuloksista voidaan päätellä öljyn osuutta puhdistuslaitoksen kuormituksesta.

#### **8.3.2 Adsorptiokokeet**

Öljy-vesierottimelta poistuvasta prosessivedestä määritetään haihtuvien ja liuenneiden yhdisteiden vaikutusta COD-pitoisuuteen. Prosessivesi esikäsitellään suodattamalla siitä emulgoitunut öljy ja kiintoaineet sekä kiehattamalla tyypeä ja rikkiä pois kahdella pH-alueella. Tämän jälkeen näyte suodatetaan aktiivihilipedin läpi. Kunkin työvaiheen jälkeen käsiteltävästä prosessivedestä otetaan näyte ja analysoidaan pH, COD, ammonium, fenolit ja johtokyky. Rikkiyhdisteiden haihtuminen matalassa pH-arvossa (2-3) tarkastetaan lyijyasetaattipaperilla (indikoi rikkivetyä kaasusta). Typpiyhdisteiden poistuminen varmistetaan riittävän pitkällä

kiehutusjaksolla, kaasumittarilla sekä korkealla pH-arvolla (10-11). Oletettavasti kiehuttaessa suurin osa haihtuvista yhdisteistä erottuu näytteestä tarkoittaen myös fenoleita. Aktiivihiilisuodatuksessa loput fenolit sekä lienneet orgaaniset yhdisteet adsorboituvat hiileen ja samalla COD-pitoisuus laskee.

## 9 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tässä kappaleessa esitetään koesuunnitelman mukaiset analyysitulokset ja niiden tarkastelu.

### 9.1 Prosessivesilähteet

Regenerointilaitoksen vesivirroista analysoitiin taulukossa VIII esitettyjä parametreja. Näytteet otettiin 12.6.2012. Näytteenottopäivää edeltävällä viikolla prosessin ajo-olosuhteet oli pidetty stabiilina. Etuosan ajokapasiteetista oli käytössä 65 % ja takaosan 75 %. Näytteistä otettu kuva on liitteessä V. Ulkopuolisessa laboratoriossa teetettyjen analyysien kootut tulokset ovat taulukossa X ja täydelliset tulokset liitteessä VI. L&T Recoilin laboratoriossa tehtyjen analyysien tulokset ovat taulukossa XI. Sarakkeiden numerointi noudattaa taulukoissa X-XII seuraavaa:

1 = vedenerotus

2 = vakuumilauhde, keräilyssäiliö (Hotwell)

3 = vetykäsittelyn kiertokaasun pesuvesi

4 = öljy-vesierottimen vesi, syöttö hapanvesistripperille

5 = stripattu vesi

Taulukko X Prosessivesilähteiden analyysitulokset, ulkopuolinen laboratorio.

Analyyssi	Yksikkö	1	2	3	4	5
pH	-	6,9	8	7,7	7,5	8,5
Sähkönjohtavuus	mS/m	210	91	950	460	56
Kiintoaine	mg/l	5	100	96	67	60
BOD 7-ATU	mg/l	77000	6100	4700	13000	6400
CODCr	mg/l	2800000	110000	110000	20000	11000
Kokonaisrikki	mg/l	93	120	450	460	15
Metallit, yht.	mg/l	0,143	0,237	0,73	0,874	0,898
Kokonaistyyppi	mg/l	420	150	1200	610	97
Ammonium	mg/l	390	130	1200	570	84
Fenoliset yhdisteet	mg/l	295	54	128	124	186
Hiilivetyjakeet (C10-C40)	mg/l	3100	8900	43000	270	100
Haihtuvat hiilivedyt	mg/l	6708	2004	7532	1774	ei tod.
Bensiinijakeet (C5-C10)	mg/l	5300	1600	6800	290	<0,5
Formaldehydi	mg/l	0,42	#	#		

# Näytteiden 2 ja 3 formaldehydimääritys ei onnistunut näytematriisista johtuen.

Taulukko XI Prosessivesilähteiden analyysitulokset, L&amp;T Recoilin laboratorio.

Analyysi	Yksikkö	1	2	3	4	5
pH	-	6,5	7,4	7,9	8	8,4
Ammonium	mg/l	165	120	143	138	84
CODCr	mg/l	181200	55500	52700	23300	10800
Fenolit	mg/l	627	281	625	348	222
Formaldehydi	mg/l	1,29	4,63	1,58		

### 9.1.1 Vedenerotus

Vedenerotusvaiheen vesinäytteen (näyte 1) pH-arvo on lähellä neutraalia, 6,9. Toisaalta kokonaistypestä (420 mg/l) 92 % on ammonium muodossa, jonka voisi olettaa nostavan pH-arvon emäksisen puolelle. Näin ollen veden täytyy sisältää myös happamia yhdisteitä (perusöljyn ja lisäaineiden hajoamistuotteita), jotka madaltavat pH-arvoa. Sähkönjohtavuus, 210 mS/m, osoittaa veden sisältävän ionisia yhdisteitä.

Vedenerotusvaiheen tyyppi muodostuu 92 prosenttisesti ammoniumista. Ammoniumioni on hajoamistuote, joka syntyy perusöljyn ja sen lisäaineiden tyyppiä sisältävien yhdisteiden (kuten amiini-, amidi ja pyridiiniyhdisteet) hajoamisesta (voiteluöljyn kulumisesta). (Kramer *et al.* 1999) Loput 8 % veden sisältämästä typestä voi olla kyseisiä yhdisteitä tai niiden välituotteita.

Rikkiä näyte 1 sisälsi 92 mg/l, joka muodostuu perusöljyn sisältämistä rikkiyhdisteistä (esimerkiksi tiofeeni) ja lisäaineista (esimerkiksi detergenttinä käytetyt luontaiset sulfonaatit) sekä näiden hajoamistuotteista.

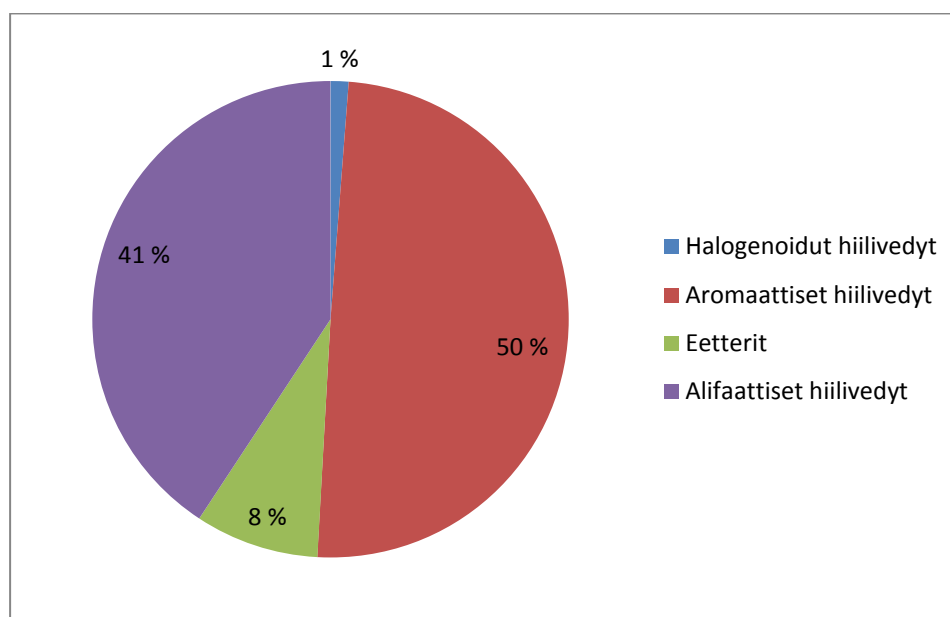
Näyte 1 sisälsi suhteellisen vähän kiintoainetta, 5 mg/l. Tämä on ymmärrettävää, koska kiehuttamisessa partikkelit eivät nouse kaasujen tavoin. Samoin metallipitoisuus on matala (0,143 mg/l), koska lisäainepohjaiset metalliyhdisteet eivät saavuta kiehumispistettään vedenerotusvaiheessa. Alkuaineista määrittämissä ylittävät pitoisuudet saatiin raudasta, mangaanista, seleenistä ja arseenista.

Alkuelvityksen perusteella vedenerotusvaiheesta tulevan veden oletettiin sisältävän suuret pitoisuudet öljyä ja haihtuvia yhdisteitä. Lisäksi epäpuhtauksien suuren

määrän takia COD ja BOD pitoisuuksien oletettiin olevan korkeita. Silmämääräisen tarkastelun perusteella näytteessä oli selvä öljyfaasi pinnalla ja vanha öljyvesiemulsio. COD ja BOD pitoisuudet olivat erittäin korkeat, 2800 g/l ja 77 g/l. Lukemien matala suhdeluku ( $BOD/COD = 0,03$ ) osoittaa sen, että suurin osa COD-kuormituksesta aiheutuu hankalasti biohajoavasta aineesta, joihin voidaan laskea öljyt ja liuottimet.

Hiilivetyjakeita (C10-C40) näyte 1 sisälsi analyysien perusteella 3100 mg/l. Tulosten tarkastelussa tulee kuitenkin ottaa huomioon, että täysin edustavan tuloksen saaminen on hankalaa, koska suurin osa öljystä erottuu veden pinnalle ja täten sen saaminen oikeassa suhteessa analyysin on hankalaa.

Hiilivedyistä raskaita jakeita (C21-C40) oli 370 mg/l ja keskiraskaita (C10-C21) 2800 mg/l. Kevyitä ja haihtuvia bensiinijakeita (C5-10) näyte 1 sisälsi 5300 mg/l. Haihtuvia hiilivetyjä (sisältäen bensiinijakeet) näyte sisälsi 6708 mg/l. Suurimman haihtuvien yhdisteiden ryhmän muodostivat alifaattiset (2732 mg/l) ja aromaattiset (3331 mg/l) hiilivedyt kuvan 15 mukaisesti. Alifaattisia hiilivetyjä esiintyi pentaanista dekaaniin. Pentaania, oktaania ja sykloheksaania oli eniten. Aromaattisista puolestaan ksyleeniä ja tolueenia. Eettereitä haihtuvista yhdisteistä oli 8 % (563 mg/l) ja halogenoituja hiilivetyjä 1 % (81,5 %) Tarkemmat analyysitulokset on esitetty liitteessä VI.



Kuva 15 Vedenerotusvaiheen haihtuvien yhdisteiden jakaantuminen ryhmiin. Haihtuvien yhdisteiden kokonaispitoisuus oli 6708 mg/l.

Fenolisia yhdisteitä näytteessä 1 oli yhteensä 295 mg/l, josta suurin osa (95 %) oli fenolia. Loput yhdisteistä olivat kresoleita (4,8 %) sekä bis- ja dimetyylifenoleita (0,2 %). Vedenerotusvaiheen fenolit voivat olla peräisin esteriyhdisteiden (biopohjaiset ja synteettiset perusöljyt) hydrolyyttisestä hajoamisesta (kpl 3.1.2) tai antioksidanttien ja detergenttien kulumisprosessista (3.2.1, 3.2.2).

### **9.1.2 Vakuumilauhde**

Vakuumikaasujen lauhdevesinäytteen (Hotwell, näyte 2) pH-arvo, 8, osoittaa sen olevan emäksistä ja sisältävän vedenerotusvaiheen näytettä (näyte 1) vähemmän happamia yhdisteitä. Kokonaistypestä (150 mg/l) 87 % on ammonium muodossa. Suhdeluku on lähes sama kuin näytteessä 1. Sähkönjohtavuus, 91 mS/m, osoittaa tässäkin näytteen sisältävän ionisia yhdisteitä.

Näyte 2 sisälsi rikkiä 120 mg/l. Rikki voi olla peräisin raaka-aineesta, kuten näytteessä 1 tai regenerointiprosessin takaosan vetykäsittelyvaiheesta, jossa rikkiä poistetaan vielä jakotislauskolonnissa, jonka vakuumikaasut päätyvät Hotwelliin.

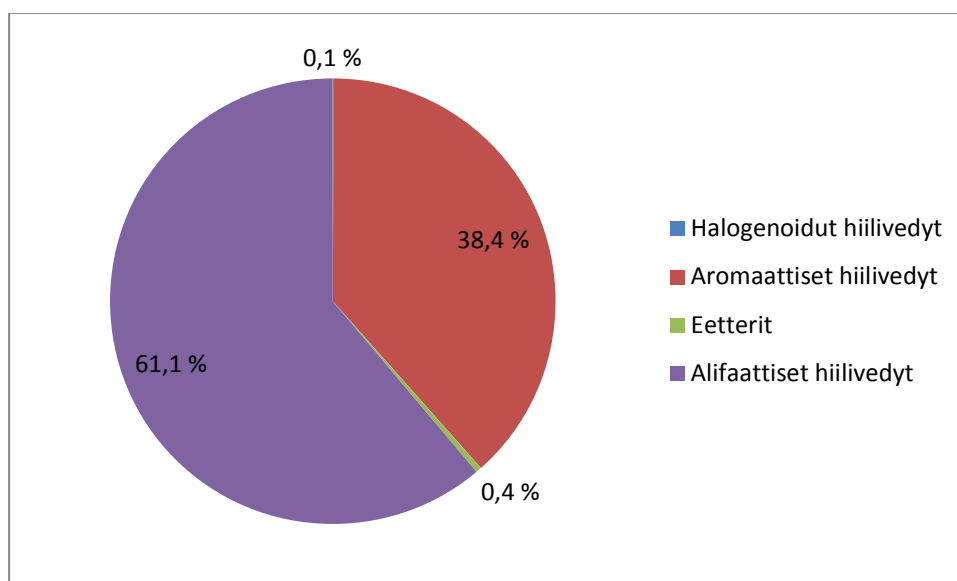
Näyte 2 sisälsi kiintoainetta 100 mg/l. Aiemman tutkimustyön perusteella vakuumilauhteessa oleva kiintoaine on pääosin koksimaista rautasulfidia (FeS). (Engel 2010) Kiintoaine on peräisin ohutfilmihaihduttimilta, jonka vakuumilinjoihin huokoinen materiaali ajautuu. (Pitkänen 2012) Metallipitoisuus on matala (0,237 mg/l). Määrittämissä ylittävät pitoisuudet saatiin raudasta, kromista, mangaanista, nikkelistä ja vanadiinista.

Alkuelvityksessä myös vakuumilauhteen oletettiin sisältävän paljon kontaminanteja. Silmämääräisen tarkastelun perusteella vapaa öljyfaasi pinnalla on pieni, mutta öljy-vesiemulsio on vahva. COD ja BOD pitoisuudet ovat 110 g/l ja 6,1 g/l. Suhdeluku (BOD/COD) on 0,06, joka on samaa luokkaa kuin näytteessä 1.

Hiilivetyjakeita (C10-C40) näyte 2 sisälsi 8900 mg/l. Hiilivedyistä raskaita jakeita (C21-C40) oli 160 mg/l ja keskiraskaita (C10-C21) 8700 mg/l. Kevyitä ja haihtuvia bensiinijakeita (C5-10) näyte sisälsi kuitenkin vain 1600 mg/l. Haihtuvia hiili-

vetyjä (sisältäen bensiinijakeet) näyte sisälsi 2004 mg/l. Tulokset ovat järkeviä, sillä raskaimmat hiilivetyjakeet (C21-C40) eivät kaasuunnu regenerointiprosessin ajoarvoissa (lämpötila, paine) siinä määrin kuin keskitysleet (C10-C21). Haihtuvien yhdisteiden vähäinen määrä selittyy sillä, että vakuumijärjestelmän voimakas alipaine pitää haihtuvat yhdisteet kaasumaisena, jolloin ne päätyvät ennemmin polttokattilalle kuin lauhteeksi.

Haihtuvat yhdisteet koostuivat pääasiassa alifaattisista (61,1 %, 1225 mg/l) ja aromaattisista (38,4 %, 769 mg/l) hiilivedyistä kuvan 16 mukaisesti. Alifaattisia hiilivetyjä esiintyi pentaanista dekaaniin. Selvästi eniten oli oktaania. Aromaattisista hiilivedyistä esiintyi melko tasaisesti kaikkia BTEX-yhdisteitä (bentseeniä, tolueenia ja ksyleeniä). Eettereitä näyte sisälsi vain 0,4 % (8,6 mg/l) haihtuvien kokonaismäärästä. Tarkemmat analyysitulokset on esitetty liitteessä VI.



Kuva 16 Vakuumilauhteen haihtuvien yhdisteiden jakaantuminen ryhmiin. Haihtuvien yhdisteiden kokonaispitoisuus oli 2004 mg/l.

Fenolisia yhdisteitä näytteessä 2 oli yhteensä 54 mg/l, josta suurin osa (81,4 %) oli fenolia. Loput yhdisteistä olivat kresoleita (16 %) sekä dimetyylifenoleita (2 %) kloorijohdannaisia fenoleita (0,6 %).

### 9.1.3 Kiertokaasun pesuvesi

Vetykäsittelyssä kiertävän kaasun pesuveden (näyte 3) pH-arvo oli 7,7. Emäksisyys johtuu vetykäsittelyssä syntyneestä, pesuveteen liuenneesta, ammoniakista. Kokonaistyyppianalyysi osoittaa kaiken tyyppien olevan peräisin ammoniakista (1200 mg/l). Korkea sähkönjohtavuus, 950 mS/m, osoittaa tässäkin näytteen sisältävän ionisia yhdisteitä, jotka ovat pääasiassa ammonium-, sulfidi- ja vetysulfidi-ioneita.

Näytteen 3 rikkipitoisuus oli 450 mg/l. Rikki on muodostunut rikinpoistokatalyytillä vetykäsittelyssä ja on vedessä rikkivetynä (ja sen ioneina).

Näytteen kiintoainepitoisuus oli 96 mg/l. Aiemman tutkimustyön perusteella pesuvedessä oleva kiintoaine on pääosin koksimaista rautasulfidia (FeS). (Engel 2010) Partikkelit syntyvät muodostuvan sulfidin ja öljyn sisältämän raudan reagoitessa. Vain natrium ylitti alkuaineanalyysin määrittämissä tuloksissa tuloksen olleen 0,73 mg/l. Katalyytin yhtenä tehtävänä on sitoa perusöljytisleaseen jääneet metallit, siten ettei metalleja pääse reaktoreista läpi, joten tulos on järkevä.

Silmämääräisen tarkastelun perusteella näytteen 3 pinnalla on selkeä kirkas öljyfaasi. Samoin öljyä on emulgoituneena veteen. COD ja BOD pitoisuudet ovat 110 g/l ja 4,7 g/l. Suhdeluku (BOD/COD) on 0,04, joka on samaa luokkaa kuin näytteessä 1 ja 2.

Hiilivetyjakeita (C10-C40) näyte 3 sisälsi runsainten, 43000 mg/l. Hiilivedyistä raskaita jakeita (C21-C40) oli 20000 mg/l ja keskiraskaita (C10-C21) 23000 mg/l. Kevyitä ja haihtuvia bensinijakeita (C5-10) näyte sisälsi kuitenkin 6800 mg/l. Haihtuvia hiilivetyjä (sisältäen bensinijakeet) näyte sisälsi 7532 mg/l. Tulokset ovat järkeviä, sillä vetykäsittelyssä muodostuvat kevyet hiilivetyjakeet lauhtuvat pesuveden ja kiertokaasun erotussäiliön olosuhteissa (lämpötila ja paine).

Haihtuvat yhdisteet koostuivat alifaattisista (56 %, 4200 mg/l) ja aromaattisista (44 %, 3330 mg/l) hiilivedyistä. Alifaattisia hiilivetyjä esiintyi tasaisesti pentaanista dekaaniin. Aromaattisista hiilivedyistä esiintyi eniten bentseeniä ja ksy-



leeniä, jotka ovat polyaromaattien saturoitumisessa syntyneitä yhdisteitä. Tarkemmat analyysitulokset on esitetty liitteessä VI.

Fenolisia yhdisteitä näytteessä 3 oli yhteensä 128 mg/l, josta suurin osa (86 %) oli fenolia. Loput yhdisteistä olivat kresoleita (14 %).

#### **9.1.4 Öljy-vesierottimen vesi**

Öljy-vesierottimelle johdetaan kaikki regenerointilaitoksen prosessivedet, kuten aikaisemmin on esitetty. Erottimessa prosessivirroista erotetaan öljy ja vesi painovoimaisesti eri virroiksi. Näin ollen kontaminanttien määrä on pienempi.

Prosessivirroista öljy-vesierottimella erotetun vesinäytteen (näyte 4) pH-arvo oli 7,5. Näyte on emäksinen, joka tarkoittaa sitä, että emäksisiä yhdisteitä on enemmän kuin happamia. Kokonaistyyppianalyysin (610 mg/l) perusteella 93 % tyypeistä on ammoniumia (570 mg/l). Loput 7 % ovat veteen liuennutta vedenerotusvaiheesta ja vakuumilauhteesta tullutta orgaanista tyypeä. Sähkönjohtavuus, 460 mS/m, osoittaa tässäkin näytteen sisältävän ionisia yhdisteitä, jotka ovat muun muassa ammonium-, sulfidi- ja vetysulfidi-ioneita.

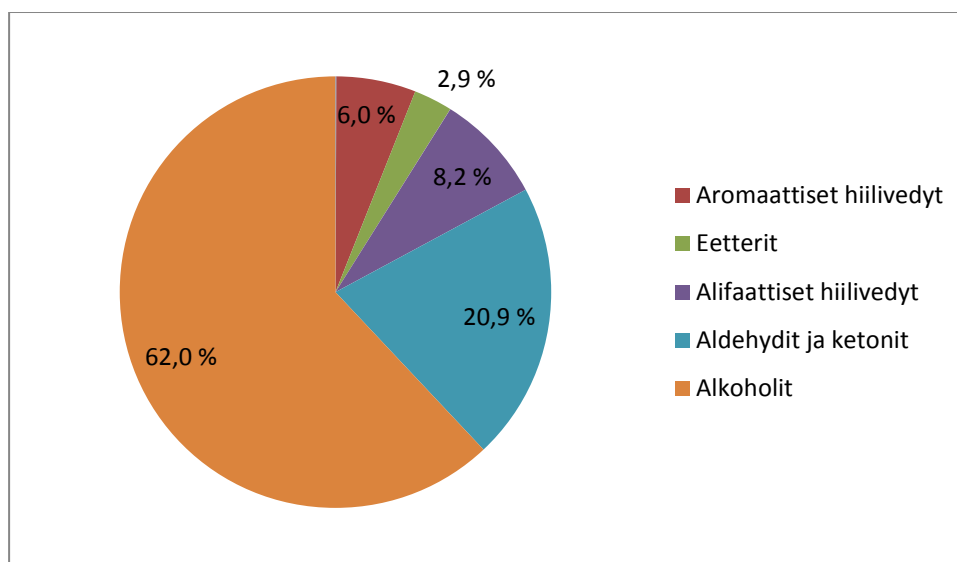
Näytteen 4 rikkipitoisuus oli 460 mg/l, joka muodostuu veteen liuenneista rikkiyhdisteistä (näytteistä 1 ja 2) ja vetykäsittelyn rikinpoiston rikkivedystä (näyte 3).

Näytteen 4 kiintoainepitoisuus oli 67 mg/l, joka on pääasiassa peräisin näytteistä 1 ja 3. Metallipitoisuus oli 0,874 mg/l. Alkuaineista yli määritysrajojen esiintyi natriumia, nikkeliä, rautaa ja seleeniä.

Silmämääräisen tarkastelun perusteella näytteen 4 pinnalla ei ollut vapaata öljyä. Kuitenkin näyte on samea, on osoitus näytteen sisältämästä emulgoituneesta öljystä. COD ja BOD pitoisuudet ovat 20 g/l ja 13 g/l. Suhdeluku (BOD/COD) on 0,65 eli huonosti biohajoavien yhdisteiden (öljy, liuottimet) osuus on laskenut merkittävästi.

Hiilivetyjakeita (C10-C40) näyte 4 sisälsi runsainten, 270 mg/l. Hiilivedyistä raskaita jakeita (C21-C40) oli 59 mg/l ja keskiraskaita (C10-C21) 220 mg/l. Kevyitä ja haihtuvia bensiinijakeita (C5-10) näyte sisälsi 290 mg/l. Haihtuvia hiilivetyjä (sisältäen bensiinijakeet) näyte sisälsi 1774 mg/l. Hiilivetyjen alhaisempi määrä verrattuna näytteisiin 1-3 osoittavat raskaiden ja keskiraskaiden hiilivetyjakeiden erottumista öljy-vesierottimessa. Haihtuvat yhdisteet kuitenkin ovat liuenneena veteen, jolloin ne eivät erotu painovoimaisesti.

Haihtuvat yhdisteet koostuivat alkoholista (tarkemmin 2-butanolista, 62 %, 1100 mg/l), aldehydeistä ja ketoneista (20,9 %, 370 mg/l), alifaattisista (8,2 %, 146 mg/l) ja aromaattisista (6 %, 106 mg/l) hiilivedyistä sekä eettereistä (2,9 %, 51,4 mg/l). Aldehydeistä esiintyi asetonia ja ketoneista metyylietyyliketonia. Alifaattisia hiilivetyjä esiintyi pentaanista dekaaniin, eniten pentaania ja sykoheksaania. Aromaattisista hiilivedyistä esiintyi eniten bentseniä ja tolueenia. Tarkemmat analyysitulokset on esitetty liitteessä VI. Näytteestä ei havaittu metanolia tai etanolia, vaikka aikaisempien tutkimuksen mukaan prosessivedet sisältävät molempia yhdisteitä. Tämä johtuu korkeasta määritysrajasta, joka metanolille oli 10000 mg/l ja etanolille 500 mg/l liitteen IIa mukaisesti.



Kuva 17 Öljy-vesierottimen vesinäytteen haihtuvien yhdisteiden jakaantuminen ryhmiin. Haihtuvien yhdisteiden kokonaispitoisuus oli 1774 mg/l.

Fenolisia yhdisteitä näytteessä 4 oli yhteensä 124 mg/l, josta suurin osa (89 %) oli fenolia. Loput yhdisteistä olivat kresoleita (10 %) ja dimetyylifenolia (1 %).

### 9.1.5 Höyrystrippattu vesi

Hapanvesistripperissä öljy-vesierottimelta tuleva vesi käsitellään tuorehöyryllä, jolloin haihtuvat yhdisteet kaasuuntuvat lämpötilan vaikutuksesta ja siirtyvät kaasufaasiin. Tämän seurauksena haihtuvien yhdisteiden pitoisuus stripatussa vedessä (näyte 5) pienenee.

Tarkastelussa tulee ottaa huomioon, että hapanvesistripperin syöttö lämmitetään lähelle veden kiehumispistettä ja tuorehöyry syötetään stripperiin tulistettuna (lämpötila 250 °C), jolloin myös vettä haihtuu haihtuvien yhdisteiden mukana yläosasta. Näin ollen stripperin pohjalta pumpattavaa vettä on vähemmän kuin syötettävää. Laadullisessa massataseessa (kpl 10) määritetään yhdisteiden todellinen erottumisaste massataseen perusteella.

Höyrystrippaus madalsi rikkipitoisuutta 97 % (arvoon 15 mg/l), vaikka syötön pH oli rikkivedyn poiston kannalta epäedullinen, 7,5. Tasapainokäyrän (kuva 14) mukaan vain 20 % sulfidista on haihtuvassa (H<sub>2</sub>S) muodossa. Tasapainokäyrät kuitenkin edustavat ideaalitulannetta, joten monikomponenttisessä liuoksessa tasapainotiloihin vaikuttavat useat tekijät.

Näytteen 4 pH-arvo oli 8,5. Kokonaistyyppipitoisuus oli 97 mg/l (erotusteho 84 %) ja ammoniumpitoisuus 84 mg/l (85 %). pH-arvon nousu johtuu todennäköisesti rikki- ja tyyppiyhdisteiden suhteen muuttumisena; tyyppiyhdisteitä erottuu vedestä vähemmän. Tasapainokäyrän (kuva 13) mukaisesti pH-alueella 7,5-8,5 typpi olisi vain 5-30 prosenttisesti haihtuvassa (NH<sub>3</sub>) muodossa. Tasapainokäyrien käyttämiin pätee siis samat seikat kuin sulfidin kohdalla; ne ovat vain suuntaa antavia.

Öljyjakeista keskitisleiden (C10-21) määrä alentui höyrystrippauksessa 93 %. Raskaiden jakeiden (C21-40) määrä ei vähentynyt. Haihtuvia yhdisteitä ei näytteessä 5 havaittu ollenkaan. Aikaisempien määritysten mukaan höyrystrippattu vesi on sisältänyt jäämäpitoisuuksia haihtuvia yhdisteitä. Näytteen 5 haihtuvien yhdisteiden määrittäminen ei todennäköisesti onnistunut, koska näytteet 1-5 ajettiin samassa sarjassa kaasukromatografiin, jolloin suuret pitoisuuserot näytteiden 1-4 ja 5 vaikuttivat laitteiston herkkyyteen. Todennäköisesti luotettavampia tuloksia näyt-

teen 5 haihtuvien yhdisteiden osalta olisi saatu, jos se olisi ajettu erillisenä näytteenä. Fenoliyhdisteiden pitoisuus kasvoi arvoon 186 mg/l ja kiintoaineen laski arvoon 60 mg/l. Metallipitoisuus nousi hieman, arvoon 0,898 mg/l, rautapitoisuuden nousun takia.

## 9.2 Laboratorioiden tulosten vertailu

Työn yhtenä tavoitteena on selvittää L&T Recoilin laboratorion käyttämien kyvetimenetelmien (menetelmät lueteltu taulukossa III) soveltuvuus prosessivesien analysointiin. Tätä varten ulkopuoliseen laboratorioon lähetetyt näytteet kahdennettiin ja taulukon IX mukaiset analyysit tehtiin Recoilin laboratoriossa. Ulkopuolisen laboratorion analysointimenetelmät ovat akkreditoituja ja näin ollen niitä voidaan pitää edustavimpina. Tulosten vertailu (taulukot X ja XI) on esitetty alla olevassa taulukossa XII.

Taulukko XII Recoilin oman laboratorion ja ulkopuolisen laboratorion analyysitulosten eroavaisuudet (+ = suurempi Recoilin laboratorion arvoa, - = vastaavasti pienempi).

	<b>Analyysi</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Recoilin laboratorio	pH	6,5	7,4	7,9	8	8,4
Ulk. laboratorio		6,9	8	7,7	7,5	8,5
Ero		+5,8 %	+7,5 %	-2,6 %	-6,7 %	-1,2 %
Recoilin laboratorio	Ammonium, mg/l	165	120	143	138	84
Ulk. laboratorio		390	130	1200	570	84
Ero		+57,7 %	+7,7 %	+88,1 %	+75,8 %	0,0 %
Recoilin laboratorio	CODCr, mg/l	181200	55500	52700	23300	10800
Ulk. laboratorio		2800000	110000	110000	20000	11000
Ero		+93,5 %	+49,5 %	+52,1 %	+16,5 %	+1,8 %
Recoilin laboratorio	Fenolit, mg/l	627	281	625	348	222
Ulk. laboratorio		295	54	128	124	186
Ero		-112,4 %	-419,6 %	-388,7 %	-180,4 %	-19,4 %
Recoilin laboratorio	Formaldehydi, mg/l	0,42				
Ulk. laboratorio		1,29				
Ero		+67,4 %				

Näytteiden 1 ja 2 pH-arvot olivat ulkopuolisen laboratorion mittauksissa 5,8 % ja 7,5 % Recoilin laboratorion mittauksia suurempia ja vastaavasti näytteissä 3-5 1,2–6,7 % pienempiä. Suurimmat erot olivat öljyisissä näytteissä, etenkin vedenerotuksen (1) ja vakuumilauhteen (2) näytteissä. Höyrystripatun näytteen (5) tuloksissa ero oli pienin. Eroavaisuudet voivat johtua pH-anturien herkkyyserois-

ta, joihin erittäin öljyiset vesinäytteet vaikuttavat mittausepä-tarkkuutta nostavasti. Mittausajankohta on myös eri, sillä 12.6.2012 otetuista näytteistä Recoilin laboratorio mittasi pH-arvot 2 tunnin sisään, kun taas ulkopuolinen laboratorio teki mit-taukset noin vuorokauden päästä. On mahdollista, että näytteiden öljyfaaseista on liuennut enemmän yhdisteitä vesifaasiin, josta pH-arvo on mitattu.

Ammoniumanalyysissä eroavaisuudet ovat samansuuntaiset; höyrystripatusta eli puhtaimmasta näytteestä (5) tulokset vastaavat toisiaan, mutta muissa näytteissä (1-4) erot ovat +7,7 – +88,1 %. COD-arvot noudattavat samaa kaavaa, näytteessä 5 ero on vain +1,2 %, kun muissa se on +16,5 – +93,5 %. Fenolianalyyseissä eroavaisuudet noudattavat myös samaa kaavaa, mutta erot ovat kaikkein suurim-mat: näytteessä 5 +19,4 % ja muissa +112,4 – +419,6 %. Fenolianalyysin epä-tarkkuus johtuu menetelmäohjeessa (Hach 2012) ilmoitetusta sulfidi-ionista, joka reagoi reagenssien kanssa samalla tavalla kuin fenoli. Formaldehyditulokset näyt-teessä 1 eroavat 67,4 %. Pikakyvettimenetelmää ei voida pitää soveltuvana öljyi-sille, kellertäville vesille, koska menetelmä perustuu keltaisen värin muodostumi-seen ja intensiteettiin.

Tuloksista voi päätellä, etteivät spektrofotografiaan perustuvat pikakyvettimene-telmät sovellu emulgoitunutta öljyä sisältäville näytteille. Verrattaessa akkreditoi-tuihin menetelmiin, juuri öljystä sameat näytteet (1,2 ja 3) antavat suurimmat vir-heet.

### **9.3 Suodatuskoe**

Höyrystripatusta prosessivedestä erotettiin emulgoitunut öljy keraamisella pat-ruunasuodattimella. Koe toteutettiin 20.3.2012. Kokeen tulokset on esitetty taulu-kossa XIII.

Taulukko XIII Höyrystripatulle prosessivedelle tehdyn suodatuskokeen tulokset.

Analyysi	Yksikkö	Suodattimen syöttö	Suodattimen permeaatti
pH	-	8,8	8,8
Kiintoaine	mg/l	690	3
CODCr	mg/l	18000	12000
BOD 7-ATU	mg/l	8800	7800
Kokonaistyyppi	mg/l	210	190
Öljyhiilivetyjakeet (C10-40)	mg/l	1100	1,3
Keskitysleet (C10-21)	mg/l	310	0,5
Raskaat öljyjakeet (C21-C40)	mg/l	760	0,8

Kiintoainepitoisuus höyrystripatussa näytteessä (suodattimen syöttö) oli normaalia korkeampi, koska näyte otettiin hapanvesistripperin jälkeisestä säiliöstä, jonne on ilmeisesti laskeutunut kiintoainetta, joka päätyi näytteeseen.

Tuloksista huomataan emulgoituneen öljyn ja kiintoaineen vaikutus COD pitoisuuteen: COD laski 6000 mg/l eli noin 30 %, kun suurin osa kiintoaineesta ja öljystä erotettiin vedestä. Tämän perusteella liuenneilla yhdisteillä on merkittävämpi vaikutus COD pitoisuuteen kuin vesien käsittelyssä (hapanvesistripperille saakka) erottumattomalla öljyllä ja kiintoaineella. Tuloksista myös huomataan, että vain pieni osa kokonaistypestä on öljyyn sitoutunutta orgaanista tyyppiä. Suurin osa typestä on ammonium muodossa.

#### 9.4 Adsorptiokoe

Ölly-vesierottimessa erottuvaa vettä (vastaa näytettä 4) käytettiin adsorptiokokeeseen, jossa määritettiin haihtuvan ja liunneen orgaanisen aineen vaikutusta COD-arvoon. Koe suoritettiin 26.–27.6.2012. Vesinäytettä esikäsiteltiin suodattamalla emulgoitunut öljy ja kiintoaine 0,45 µm kalvosuodattimella. Tämän jälkeen näytettä kiehutettiin matalassa ja korkeassa pH:ssa rikkiyhdisteiden (ja fenolin) ja tyyppiyhdisteiden haihduttamiseksi. Kaiken rikin haihtuminen varmistettiin lyijyasettaattipaperilla, ammoniakkin haihtuminen kaasumittarilla.

Tämän jälkeen käsitelty näyte suodatettiin aktiivihiilipedin (Silcarbon S835, pedin korkeus 15 cm, halkaisija 8 cm) läpi ja suodos kerättiin talteen. Näytteestä analysoitiin pH, johtokyky, COD, ammonium ja fenoli jokaisen työvaiheen jälkeen.

Lisäksi aktiivihiilikäsittelystä näytteestä analysoitiin liuenneiden aineiden määrä (TDS), joka kertoo liuenneiden suolojen, mineraalien ja metallien määrän. (SFS-EN 872 1996 1.). TDS-analyysiin päädyttiin, koska aktiivihiilikäsittelyn näytteen COD-pitoisuus oli vielä suhteellisen korkea huolimatta siitä, että se oli väritöntä ja hajutonta. TDS näytteen haihdutusjäännös liuotettiin ionivaihdettuun veteen ja siitä mitattiin vielä COD ja johtokyky.

Adsorptiokokeen vaiheet ja tulokset (taulukko XIV) esikäsittelyineen on esitetty alla

Vaihe 1: Analysoidaan suodatettu lähtönäyte.

Vaihe 2: Madalletaan pH ja kiehutetaan rikkiyhdisteet näytteestä.

Vaihe 3: Nostetaan pH ja kiehutetaan typpiyhdisteet näytteestä.

Vaihe 4: Suodatetaan näyte aktiivihiilipedin läpi.

Vaihe 5: Haihdutetaan näyte.

Vaihe 6: Liuotetaan haihdutusjäännös ionivaihdettuun veteen.

Taulukko XIV Adsorptiokokeen tulokset.

Vaihe	pH	johtokyky (mS/m)	COD (mg/l)	H <sub>2</sub> S ind.	NH <sub>3</sub> ind.	fenoli (mg/l)	ammonium (mg/l)	TDS (mg/l)
1	7,3	274	19214	pos.	pos.	194,4	190,2	-
2	2,6	492	12414	neg.	pos.	73,4	305,6	-
3	11,3	457	13296	-	neg.	58,4	5	-
4	11,3	455	7742	-	-	0	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	5430
6	-	395	3596	-	-	-	-	-

Vaiheen 1 analyysitulosten voidaan olettaa olevan luotettavia, koska lähtönäytteen analyysit tehtiin kirkkaasta kellertävästä näytteestä, joten sameus ei häirinnyt kyvettianalyysijä. Ainoastaan fenolipitoisuus on todennäköisesti epätarkka (liian suuri) johtuen sulfidin läsnäolosta.

Vaiheessa 2 pH on madallettu rikkihapolla, jotta sulfidi on haihtuvassa (H<sub>2</sub>S) muodossa. Näytettä kiehutettiin niin kauan kuin rikkivetyä erottui. Kiehituksen jälkeen ionivaihdettua vettä lisättiin näytteeseen haihtuneen veden verran. Tämän jälkeiset analyysitulokset osoittavat, että COD-pitoisuus laski 35 %. Fenolipitoisuus laski 62 %, mutta koska vaiheen 1 analyysissä oli vielä rikki häiritsemässä analyysiä, ei voida varmuudella sanoa paljonko fenolia todellisuudessa haihtui.

COD-pitoisuuden laskun perusteella haihtuvien yhdisteitä, myös fenoleita, voidaan olettaa haihtuneen. Johtokyky nousi 80 %, mikä kertoo ionitasapainon muutoksesta; matalassa pH esimerkiksi ammoniumtyppi on ionimuodossa lisäten liuoksen johtokykyä. Typen ammonium muodon lisääntyminen ilmenee myös kyvetianalyysissä.

Vaiheessa 3 pH-arvo nostettiin 11, jotta typpi saatiin ammoniakiksi eli haihtuvaan muotoon. Näytettä kiehutettiin niin kauan kuin kaasumittari antoi lukemia ammoniakista. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin ionivaihdettua vettä haihtuneen veden verran. Ammonium laski kyvettimenetelmän mukaan alle määrittysrajan. Lisäksi fenolia haihtui vielä 20 %. COD-arvo nousi hieman. Ero johtuu todennäköisesti mittausepä tarkkuudesta ja tulos voidaan tulkita tarkoittavan, ettei typen haihtuttaminen vaikuttanut COD-arvoon. Tulkinta on perusteltu ottaen huomioon, ettei ammoniumtypen kuulukaan lisätä kemiallista hapenkulutusta. Tämä lisäksi tulos kertoo, ettei korkeassa pH-arvossa haihdu muitakaan COD-arvoa nostavia yhdisteitä. Johtokyky laski ammoniumin poistolla vain 7 %, jonka perusteella se muodostuu pääasiassa muista ioniyhdisteistä. Näyte oli kellertävä ja pistävän hajuisen.

Aktiivihiihliisuodatuksessa (vaihe 4) näytteen kellertävyys poistui, lisäksi näyte oli hajuton. COD-pitoisuus laski 42 % ja fenolipitoisuus tippui nolnaan. Aktiivihiihi toimi oletetulla tavalla eli se adsorboi orgaanisia yhdisteitä. Todennäköisesti BOD-arvon tippui myös lähelle nolaa (mittausta ei ollut saatavilla koetta tehdessä), koska COD-arvon tippuminen vastaa likipitään BOD:n osuutta COD:stä (taulukko X, näyte 5). Kellertävyyden ja pistävän hajun poistuminen viittaa myös orgaanisten, etenkin haihtuvien, yhdisteiden poistumiseen. Näytteen COD-pitoisuus oli typen, rikin ja orgaanisten yhdisteiden poiston jälkeen vielä 7742 mg/l. Aktiivihiihi ei sido kaikkia orgaanisia yhdisteitä. Etenkään alkoholit (metanoli, etanoli ja glykolit) tai vahvat hapot ja emäkset eivät sitoudu hiileen. (Weil 2010) Näiden lisäksi kemiallista hapen kulutusta lisäävät epäorgaaniset yhdisteet, esimerkiksi suolat. Metallianalyysissä tutkittiin kationien määrää, mutta anionien määrää ei tutkittu. Myös korkeana pysynyt johtokyky, 455 mS/m, viittaa ionisiin yhdisteisiin.



Korkean COD tulokset pohjalta hiilikäsittelystä näytteestä mitattiin liuenneiden yhdisteiden määrä (TDS) (vaihe 5). Haihdutusjäännös oli vaaleaa kiintoainetta, joka todennäköisimmin on suolaa. Tulos 5430 mg/l on melko korkea ja antaa osviittaa korkealle COD pitoisuudelle. Haihdutusjäännös vielä liuotettiin määrätilavuuteen ionivaihdettua vettä (vaihe 6). Liuoksen COD-pitoisuus oli 3596 mg/l ja johtokyky 395 mS/m. Epätarkkuutta tähän mittaukseen loi seikka, että haihdutettava näyte kiehui voimakkaasti, jolloin pieni osa näytteestä roiskui pisaroina pois haihdutusmaljasta. Tulokset kuitenkin vahvasti osoittavat anionisten yhdisteiden osuuden kemialliseen hapen kulutukseen.

Höyrystripatun näytteen (näyte 5) voidaan tämän perusteella sanoa sisältävän sekä orgaanista, että epäorgaanista ainetta, jotka aiheuttavat korkean kemiallisen hapenkulutuksen.

## 10 Laadullinen massatase

Laadullinen massatase määritettiin regenerointiprosessin ohjausjärjestelmän mittauksien ja laboratorion analyysitulosten pohjalta (tilanne 12.6.2012). Virtausmäärien selvittämiseen käytettiin virtaus- ja pinnan mittauksia. Kaikkia virtoja ei monitoroida virtausmäärien suhteen, joten ne ovat määritetty laskennallisesti massataseesta.

Vesienkäsittelyn laadullinen massatase laskuvaiheineen on esitetty liitteessä VII. Taulukkoon XV on kerätty tutkittujen prosessivesivirtojen virtaustiedot sisältäen kokonaisvirtauksen, veden ja öljyn virtauksen sekä tutkittujen analyysien perusteella lasketut massavirtaukset esitetyille parametreille.

Taulukon XV numerointi noudattaa aiemmin esitettyä:

- 1 = vedenerotus
- 2 = vakuumilauhde, keräilyssäiliö (Hotwell)
- 3 = vetykäsittelyn kiertokaasun pesuvesi
- 4 = öljy-vesierottimen vesi, syöttö hapanvesistripperille
- 5 = stripattu vesi, syöttö prosessiveden puhdistuslaitokselle

Taulukko XV Vesienkäsittelyn massataseesta poimitut virrat, joille on taseen ja laboratorioanalyysien perusteella laskettu virtaamat COD, BOD, typpi, rikki, kiintoaine, metalli ja fenoli parametreille.

Nro	Kok. virtaus (kg/h)	Vesi (kg/h)	Öljy (kg/h)	COD (kg/h)	BOD (kg/h)	Typpi (kg/h)	Rikki (kg/h)	Kiintoaine (g/h)	Metallit (g/h)	Fenolit (kg/h)
1	278	275	3	778	21	0,12	0,03	1	0,04	0,08
2	1851	1831	20	204	11	0,28	0,22	185	0,44	0,10
3	969	920	49	107	5	1,16	0,44	93	0,71	0,12
4	3700	3692	8	74	48	2,26	1,70	248	3,23	0,46
5	3740	3740	0,4	41	24	0,36	0,06	224	3,36	0,70

### 10.1 Taseen tarkastelu

Vesienkäsittelyyn tulevien prosessivesilähteiden kuormitus jakautuu määrän mukaisesti ja taseen perusteella seuraavasti:

- vakuumilauhde 60 %

- kiertokaasun pesuvesi 31 %
- vedenerotus 9 %

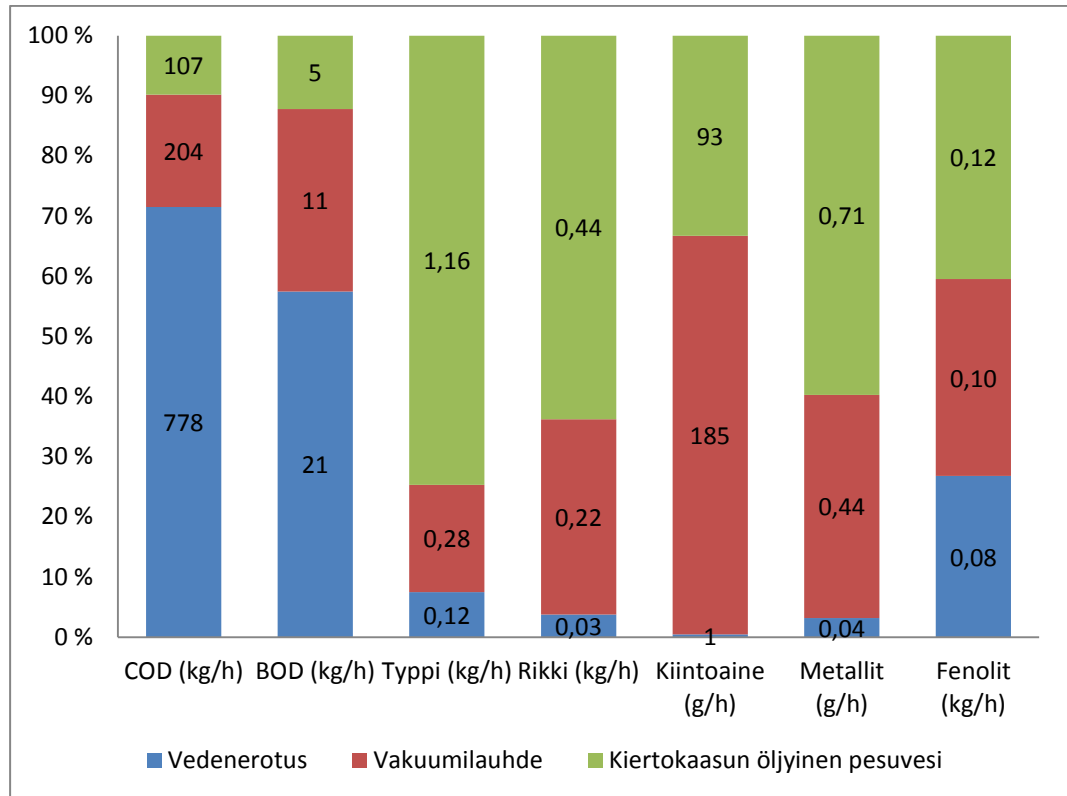
Taulukossa II esitetyt prosessivesilähteet on määritetty mitoituksen perusteella tilanteelle, että laitoksen koko kapasiteetti on käytössä. Mittaustilanteessa, 12.6.2012, laitoksen kapasiteetistä oli käytössä 65–75 %, mutta silti vakuumilauhteen määrä oli mitoitusarvoa (1140 kg/h) 62 % suurempi. Selvästi mitoitusarvot ovat suuntaa-antavia, koska prosessin ajoarvot (lämpötila, paine) olivat myös suunnitteluarvoissaan. Vedenerotusvaiheessa kiehutettava vesi oli vaihteluvälisään. Kiertokaasun pesuvettä syötettiin keskiarvoa, 750 kg/h, enemmän.

Massataseen perusteella hiilivetyjakeita tulee vesienkäsittelyyn eniten (68 %) prosessin takaosasta pesuveden mukana, kun hiilivedyt lauhtuvat kiertokaasun pesun yhteydessä sekä osittain liukenevat pesuveteen. Vedenerotusvaiheesta öljyä erotuu analyysien perusteella vain 4 %, mikä vaikuttaa todellisuutta alhaisemmalle. Jos silmämääräisesti tarkastellaan liitteen V kuvaa 12.6.2012 otetuista näytteistä, nähdään näytteen 1 sisältävän selkeän öljyfaasin. Lisäksi näytteen 1 emulsio on selvästi vahvempi (keltaisempi ja sameampi) kuin näytteen 2, josta analyysien perusteella tulisi 28 % öljystä vesienkäsittelyyn.

Öljypitoisuusanalyysit (hiilivetyjakeet C10-C40, haihtuvat hiilivedyt) on ymmärrettävästi hankala toteuttaa riittävän edustavasti, koska homogeenisen näytteen saaminen kahdesta faasista on hankalaa. Tämän takia myös liitteen VII massataseeseen tuli laskelmien perusteella virhettä öljy-vesierottimelta ylitteenä poistuvan öljyn määrään. Todellisuudessa 188 kg/h:sta öljyä on noin 90 %, kun taseen mukaan sitä on vain 34 %.

Vesilähteiden kuormitus parametreittain jakautuu kuvan 18 mukaisesti.

COD- ja BOD-kuormitusta tulee eniten vedenerotuksesta. Typpi-, rikki- ja metallikuormitusta tulee puolestaan eniten kiertokaasun pesuvedestä. Vakuumilauhteesta tulee eniten kiintoainetta. Fenoleiden määrä jakautuu melko tasaisesti lähteiden kesken.



Kuva 18 Massataseesta määritetyt kuormitukset prosessivesilähteille parametreittain.

## 10.2 Öljy-vesierottimen toiminnan tarkastelu

Öljy-vesierottimen veden (näyte 4) tuloksia tutkimalla nähdään, että suurin osa COD-kuormituksesta siirtyy öljyn mukana erottimen ylitteenä. BOD-kuormitus puolestaan on suurempi näytteessä 4 (48 kg/h) kuin näytteissä 1-3 yhteensä (37 kg/h). Tämä selittyy sillä, että prosessivesilähteiden lisäksi osa (790 kg/h) hapavesistripperin vedestä palautetaan vakuumpumppujen tiivistevetenä takaisin kiertoon. Koska BOD-kuormitus ei laske samalla tavalla öljy-vesierottimella kuin COD-kuormitus, aiheutuu BOD-kuormitus veteen liuenneista yhdisteistä. On myös mahdollista, että osa vakuumpumppujen tiivistenesteen kuormituksesta aiheutuu vakuumikaasujen lauhduttimilla lauhtumattomista yhdisteistä, jotka liukenevat kuitenkin tiivisteveteen. Tällöin tiivistenesteen koostumus ei vastaisi strippattua prosessivettä, jota pidettiin alkuoletuksena.

BOD-arvon tapaan typpi- ja rikki-kuormitukset öljy-vesierottimen vedessä ovat suuremmat (2,26 kg/h ja 1,70 kg/h) kuin mitä prosessivesilähteistä tulee

(1,56 kg/h ja 0,68 kg/h). Syynä voi olla ionimuotojen kumuloituminen kiertoon tai edellä esitetty vakuumpumppujen tiivistenesteen kontaminoituminen.

Metalleissa (näytteet 1-3 yht. 1,18 g/h, kun näyte 4 3,23 g/h) ja fenoleissa (näytteet 1-3 yht. 0,31 kg/h, kun näyte 4 0,46 kg/h) on havaittavissa myös kumuloitumista tai vaihtoehtoisesti tulokset osoittavat vakuumpumpun tiivistenesteen kontaminoitumista. On myös mahdollista, että öljy-vesierottimessa muodostuu tasapainotila 3 tunnin viipymääjassa. Tällöin öljyyn liuenneet metalli- ja fenoliyhdisteet siirtyvät öljystä veteen (väkevyysero faasien välillä), jolloin muodostuu tasapainotila.

Vesilähteistä tuleva kiintoainemäärä (yht. 280 g/h) vastaa lähestulkoon öljy-vesierottimen alitteen kiintoaineen määrää (248 g/h). Osa kiintoaineesta on niin huokoista, että se pysyy pinnalla siirtyen ylitteeseen.

### 10.3 Hapanvesistripperin toiminnan tarkastelu

Hapanvesistripperin erotustehokkuutta voidaan tarkastella massataseen pohjalta. Tulokset on koottu taulukkoon XVI.

Taulukko XVI Hapanvesistripperin erotustehokkuuden tarkastelu taseen pohjalta.

Parametri	Öljy-vesierottimen vesi	Stripattu vesi	Erotustehokkuus
Öljy (kg/h)	7,6	0,4	95 %
COD (kg/h)	74	41	44 %
BOD (kg/h)	48	24	50 %
Typpi (kg/h)	2,3	0,4	84 %
Rikki (kg/h)	1,70	0,06	97 %
Kiintoaine (g/h)	248	224	9 %
Metallit (g/h)	3,2	3,4	-4 %
Fenolit (kg/h)	0,5	0,7	-51 %

Tulosten tarkastelu on rikin ja typen osalta toteutettu jo kappaleessa 9.1.5. Stripattuun veteen jäävä öljy, 0,4 kg/h, on pääosin raskaita jakeita (C10-40) analyysitulosten ja kappaleessa 9.1.5 esitetyn pohjalta. Tulos on järkevä, koska hiilivetyketjun pituuden kasvaessa haihtuvuus huononee.

COD-kuormituksesta erottuu 44 %, joka sisältää pääasiassa haihtuvia yhdisteitä sekä öljyä. Haihtumattomat yhdisteet, kuten suolat sekä jäämäpitoisuudet haihtuvia jäävät stripattuun veteen.

Kiintoaineesta menee suurin osa, 81 %, läpi sekä hapanvesistripperistä, että sitä edeltävän 30 µm suodattimen läpi. Tämä osoittaa kiintoaineen olevan partikkelikooltaan pientä, esimerkiksi hiilipohjaista koksia, joka on helposti murenevaa, eikä näin ollen jää suodattimiin.

Metalli- ja fenolikuormitukset kasvavat analyysitulosten perusteella hapanvesistripperissä. Metallien suhteen muutos on 4 %, joka on hyväksyttävissä mittausriviksi. Fenoleiden suhteen määrän kasvu on merkittävämpi, 51 %. Hapanvesistripperin tehtävänä on poistaa haihtuvia yhdisteitä, mukaan lukien fenoleita, joten tulos ei ole nykykäsityksen mukainen. Kyseessä voi olla mittausrivhe, sillä kuten aiemmin on esitetty, näyte 5 erosi muista näytteistä eri analyysien pitoisuusalueilla merkittävästi ja näytteet ajettiin samassa sarjassa. Armstrong *et al.* (1996) mukaan fenoleita voi syntyä höyryn ja syklisten hiilivetyjen reaktiotuotteena. Tämän perusteella stripperiin syötettävän veden bentseeniyhdisteet voisivat muodostaa fenoleita ja vastaavasti tolueeniyhdisteet kresoleita. Sekä fenoleiden, että kresoleiden pitoisuudet nousivat analyysitulosten mukaan strippauksessa.

Hapanvesistripperiin syötettävän prosessiveden pH-arvoa olisi järkevää kontrolloida, sillä muun muassa fenoliset yhdisteet ovat happamissa olosuhteissa haihtuvassa muodossa, kun taas emäksisyyden kasvaessa niiden erottuminen heikkenee.

## 11 Vesienkäsittelyn ajotavat

Regenerointiprosessia voidaan operoida erilaisissa ajotilanteissa. Erilaisilla ajotilanteilla tarkoitetaan prosessin täyden kapasiteetin tai osakapasiteetin käyttöä, raaka-aineesta johtuvia vaihteluita tai prosessin osittaista käyttöä (osa prosessista ei ole käytössä esimerkiksi puhdistustöiden takia). Ajotilannemuutokset vaativat myös muutoksia vesienkäsittelyn operointiin. Vesienkäsittelyyn voidaan vaikuttaa nykytilanteessa vain muutamilla ajoparametreilla, jotka ovat

- prosessivesilähteiden jäähdytys
- öljyvesierottimen ylitteen ulosotto
- hapanvesistripperin syötön lämmitys
- hapanvesistripperin höyryn määrä
- prosessiveden puhdistuslaitoksen kemikalointi

### 11.1 Täyden kapasiteetin operointi

Massataseen määritysajankohtana (12.6.2012) etuosan ajokapasiteetista oli käytössä 65 % ja takaosan 75 %. Kapasiteetin nostaminen lähelle 100 %:ia lisää myös vesienkäsittelyyn tulevan veden määrää. Tämä käytännössä lyhentää viipymäaika öljy-vesierottimessa (neljästä alle kolmeen tuntiin) kasvattaen alitteen hiilivetykuormaa. Näin ollen on hyödyllistä johtaa prosessivesi mahdollisimman lämpimänä erottimeen, koska öljyn ja veden erottuminen nopeutuu lämpötilan noustessa. Luonnollisesti tässäkin tulee raja vastaan, koska jäähdyttämistä (lauhtumista) heikentämällä kaasulinjastoon kertyy enemmän kosteutta. Kosteus nopeuttaa kaasulinjastojen hankalia putkitukoksia.

Korkeampi hiilivetykuorma hapanvesistripperille tarkoittaa höyryn syötön kasvattamista. Nyrkkisääntönä on pidetty 10 % höyryn määrää stripperin syötöstä. Jos hiilivetykuorma kasvaa, tulee myös suhdetta kasvattaa. Tällöin myös stripperin syötön esilämmittäminen lähemmäksi veden kiehumispistettä voi parantaa haihtuvien yhdisteiden erottumista. Prosessista pois johdettavan veden määrä on myös suurempi ja vaatii kemikaloinnin lisäämistä puhdistuslaitoksella.

## **11.2 Osakapasiteetin operointi**

Regenerointiprosessin etu- ja takaosaa voidaan pitää toisistaan riippumatta käynnissä. Näin ollen vesienkäsittelyyn tulevan veden laatu on riippuvaista prosessin ajotilasta.

### **11.2.1 Etuosa käynnissä**

Prosessivedet muodostuvat vedenerotuvaiheen vedestä sekä vakuumilauhteesta. Vakuumilauhteeseen ei tule jakotislauskolonnin ejektorihöyryä, joten lauteen määrä on mitoitustietojen perusteella 160 kg/h matalampi. Kuten tasemäärityksessä selvitettiin, ejektorihöyryä kuluu enemmän kuin mitoitusarvoissa ilmoitetaan. Näin ollen on hankala sanoa paljonko vakuumilauhdetta pelkän etuosan ajotilanteessa tulee eli tase on tarkasteltava aina tapauskohtaisesti. Myös vesikierron (jakotislauskolonnin vakuumipumpun tiivisteneste) määrä vähenee. Prosessiveden määrään vaikuttaa syötettävän raaka-aineen koostumus, paljonko se sisältää vettä ja kevyitä hiilivetykomponentteja.

Etuosan prosessivesissä korostuu liuennan orgaanisen ja epäorgaanisen aineen osuus virroissa. Toisaalta erottumisaikaa öljy-vesierottimessa on enemmän, koska kokonaisvirtaus on suhteellisen matala. Liuenneita yhdisteitä on joka tapauksessa pitoisuudeltaan enemmän, joka tulee huomioida hapavesistripperin säädössä (höyryn määrä ja syötön lämpötila) sekä puhdistuslaitoksen kemikaloinnissa.

### **11.2.2 Takaosa käynnissä**

Prosessivettä tulee merkittävästi vähemmän, noin 1140 kg/h, kuin kahdessa aikaisemmassa tapauksessa. Vesi koostuu kiertokaasun pesuvedestä ja jakotislauskolonnin ejektorihöyrystä. Öljyllä ja vedellä on noin 12 tuntia aikaa erottua öljy-vesierottimessa, jolloin sen alitteen hiilivetykuormitus madaltuu. Vesi on emäksistä, joten pH-säätö matalammaksi tulisi suorittaa, jotta rikkiyhdisteet saataisiin erottumaan hapavesistripperillä. Alhaisen syötön ansiosta myöskään hapavesistripperillä ei tarvita ylikapasiteettia höyrystä. Myös puhdistuslaitoksen kemikalointia voi madaltaa, koska emulgoitunutta öljyä on stripatussa vedessä vähemmän.



## **12 Johtopäätökset**

Työssä esitettyjen tavoitteiden johtopäätökset on esitelty alla olevissa kappaleissa.

### **12.1 Prosessivesivirtojen karakterisointi**

Regenerointiprosessissa muodostuvista prosessivesistä löydettiin lukuisia kirjallisuudessa esitettyjä ja tutkimussuunnitelmaan valittuja epäpuhtauksia. Näistä muodostettiin vesienkäsittelyn laadullinen massatase. Tulokset on esitelty kootusti kuvassa 18 (sivulla 68) ja tarkemmin kappaleissa 9-10. Merkittävimpiä prosessivesien epäpuhtauksia olivat COD- ja BOD-kuormitusta aiheuttavat orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet sekä typpi- ja rikkiyhdisteet. Aromaattisista yhdisteistä BTEX-yhdisteitä sekä fenoleita esiintyi eniten. Kiintoainetta prosessivesien mukana käsittelyyn tulee 6-7 kiloa päivässä. Suodatus- ja adsorptiokokeissa havaittiin, että COD-kuormitusta aiheuttaa orgaanisten yhdisteiden lisäksi epäorgaaniset yhdisteet, todennäköisimmin suolat, joiden laadun määrittäminen ei kuulunut tähän työhön.

Alkoholeista, aldehydeistä ja ketoneista ei saatu mittaustuloksia korkeiden määritysrajojen takia. Varmuudella ainakin metanolia ja etanolia prosessivesistä löytyy, koska niitä käytetään polttoaineiden lisäaineita ja polttoaineita vesistä löydettiin. Todennäköisesti ne ovat peräisin vedenerotusvaiheen vedestä ja vakuumilauhteesta, koska kyseiset yhdisteet haihtuvat niissä olosuhteissa veden kiehutuksen mukana.

### **12.2 Analyysimenetelmien vertailu**

Analyysimenetelmien vertailussa (kappale 9.2, taulukko XII) todettiin, etteivät spektrofotografiaan perustuvat pikakyvettimenetelmät sovellu sameille, emulgoitunutta öljyä sisältäville näytteille tarkkaa pitoisuutta haettaessa. Samoin korkeat sulfidipitoisuudet lisäävät monien kyvettimenetelmien virhettä. Näin ollen Recoililla käytettäviä pikakyvettimenetelmiä voidaan käyttää suuntaa-antavina menetelminä analysoitaessa käsittelemättömiä prosessivesiä. Mikäli menetelmiä halu-

taan käyttää tarkempaan analysointiin, tulee näytteiden esikäsittelyyn kiinnittää huomiota.

### 12.3 Prosessivesien vertailu

Verrattaessa Chicoinen *et al.* (1982) analyysituloksia regenerointiprosessien jätevesistä (kappale 7, taulukko VI) Haminan regenerointilaitoksen vesien analyysituloksiin (taulukko X ja liite VI), löydetään vähän yhteneväisyyksiä metallien osalta. Ainoastaan arseenia havaittiin vedenerotusvaiheen näytteessä 1 0,006 mg/l, kun taulukossa VI alin esitetty pitoisuus on 0,03 mg/l. Klooratut yhdisteet erottuivat vedenerotuksessa ja niitä oli yhteensä 81,5 mg/l, joka on Chicoinen *et al.* tutkimuksessa lähellä alarajaa (76 mg/l). Muista taulukon VI yhdisteistä tunnistettiin bentseeniä, tolueenia ja naftaleenia, mutta pääosin pienempiä pitoisuuksia. Voiteluöljyissä on tapahtunut paljon kehitystä Chicoinen analyysien jälkeen, joka osaltaan selittää tuloksia.

API julkaisussa 4717 profiloidut öljyisten jätevesien vastaavat kvalitatiivisesti regenerointilaitoksen jätevesiä sisältäen alkaanisia hiilivetyjä, BTEX-yhdisteitä (eniten bentseeniä ja tolueenia) sekä fenoleita (fenoleita sekä kresoleita).

BAT-dokumentissa (BAT EU 2003) öljynjalostamoiden päästöjenhallinnasta (taulukko VII) esitetyt tulokset höyrystripattujen hapavesien laadusta on vertailukelpoisin tässä työssä selvitettyihin tuloksiin (taulukko X). Stripatun veden (näyte 5) öljypitoisuus on vertailuarvon ylärajalla, 100 mg/l. COD- ja BOD-arvot (11000 mg/l ja 6400 mg/l) ovat merkittävästi suurempia vertailuarvojen ollessa keskiarvollisesti 300 mg/l ja 150 mg/l sekä maksimissaan 700 mg/l ja 400 mg/l. Tämä eroavaisuus oli syynä tehdyille lisäkokeille (suodatus- ja adsorptiokokeet), joilla pyrittiin selvittämään tarkemmin mistä korkeat pitoisuudet johtuvat. Tulosten pohjalta todettiin, että korkea kemiallinen hapenkulutus johtuu haihtumattomista veteen liuenneista orgaanisista yhdisteistä sekä liuenneista suoloista.

Kiintoainepitoisuus, 60 mg/l, on yli keskimääräisen vertailuarvon (20 mg/l), mutta kuitenkin alle maksimiarvon (70 mg/l). Fenolipitoisuus, 186 mg/l, on merkittävästi suurempi kuin vertailuarvon maksimi (40 mg/l). Kokonaisrikki on vertailuarvon

ylärajalalla, 15 mg/l. Kokonaistyyppi, 97 mg/l, on suurempi kuin vertailuarvon maksimi (50 mg/l).

Höyrystripatun prosessiveden epäpuhtauspitoisuudet ovat vertailuarvoja suurempia kaikilta osin, mutta tulee ottaa huomioon, että virtaamat ovat pieniä. Työssä esitettyjen laskelmien perusteella prosessivettä syntyy vuodessa noin 4000 m<sup>3</sup> enemmän kuin alkuperäisessä mitoitusiedoissa on esitetty. Tällöin viemäriin johdettavan puhdistetun veden vuotuinen kokonaismäärä on 27 000 m<sup>3</sup> eli 0,45 m<sup>3</sup> syötettyä raaka-ainetonna kohden. Verrattuna Euroopan muihin öljynjalostamoihin, joissa jätevettä syntyy 0,1-1,6 m<sup>3</sup> syötettyä raaka-ainetonna kohden, on luku keskiarvon alapuolella.

#### **12.4 Vesienkäsittelyn tulevaisuus**

Vesienkäsittelyn säätömahdollisuudet ovat nykytilanteessa rajalliset. Epäpuhtauksien erottumiseen vaikuttaa muun muassa pH, joka ei ole säädettävissä kuin vasta hapanvesistriippauksen jälkeen (prosessiveden puhdistuslaitoksella). Samoin öljyn erottamisen kontrolloiminen ennen puhdistuslaitosta on hankalaa. Nykyisessä käsitellyssä öljy ja vesi ovat liian pitkään kontaktissa, joka mahdollistaa liiallisen aineensiirron faasien välillä eli orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden siirtymisen öljystä veteen. Tämä puolestaan aiheuttaa merkittävää lisäkuormitusta puhdistuslaitokselle.

Vesienkäsittelyn tehostaminen vaatii nykyisten yksiköiden säädettävyyden parantamista sekä lisäyksiköitä öljynerotukseen. Kehitysehdotuksia on esitetty kappaleessa 13.

## 13 Kehitysehdotukset

Suodatus- ja adsorptiokokeissa havaittu korkea kemiallinen hapenkulutus vaatii lisäselvitystä, jotta vesienkäsittelyn kehitystyötä voidaan jatkaa kokonaisvaltaisesti. Yhdeksi kuormittajaksi epäiltiin epäorgaanisia suoloja, joita voitaisiin määrittää tutkimalla anioneita kapillaarielektroforeesilla.

Laadullisen massataseen tarkastamiseksi vakuumpumppujen tiivisteneen kontaminoitumista voisi tutkia työssä esitetyillä menetelmillä.

Vesienkäsittelyn erotusyksiköissä havaittiin kehitystarvetta. Öljyinen vesi johdetaan 2-faasierottimista (kaasu-neste) keskipakoispumpuilla öljy-vesierottimeen. Keskipakoispumppu on tietävästi voimakas sekoitin (ACS Industries 2012), jolloin öljyinen vesi sekoittuu muodostaen voimakkaan emulsion. Tällöin myös öljyyn liuenneet yhdisteet (muun muassa fenolit) siirtyvät veteen todennäköisemmin. Näin ollen öljyn ja veden erottaminen toisistaan ennen pumppausta olisi järkevää. Nesteiden siirtoon on olemassa myös vähemmän sekoittumista aiheuttavia pumppuja, niin sanottuja epäkeskopumppuja. Tällaisten käyttäminen öljyisten vesien siirtämiseen vähentää emulgoitumista ja aineensiirtymistä öljystä veteen.

Hapanvesistripperin erotustehossa havaittiin parannusmahdollisuuksia. Weilandin & Hatcherin (2012) mukaan hyvin optimoidulla hapanvesistripperillä voidaan päästä 30-80 ppm tasolle veden typpipitoisuudessa, kun nykyinen taso on 100 ppm luokkaa. Erotustehokkuutta voisi lisätä esimerkiksi haihtuvuutta parantamalla madaltamalla operointipainetta sekä stripperin NaOH-injektioinnilla, jolloin osaan kolonnista luodaan emäksiset olosuhteet. Stripperin syötön pH-arvoa säätämällä happamaksi voitaisiin parantaa fenoleiden ja rikkiyhdisteiden erotustehokkuutta.

## Lähteet

ABB-Environmental. 1990. *Compilation of data on the composition, physical characteristics and water solubility of fuel products*. Prepared for Massachusetts Department of Environmental Protection. Wakefield, Massachusetts.

ACS Industries. 2012. *Liquid-Liquid Coalescer Design Manual*. Houston, Texas. 18 s. Saatavissa: <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/coalesc.pdf>

Armstrong, T., Scott, B., Taylor, K. & Gardner A. 1996. *Refining details: Sour water stripping*. Today's Refining. June 1996.

Arkles, B. 1999. *Silicon Compounds, Silanes*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed by Kirk-Othmer. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-52704-1. s. 4586 – 4590

ASTM Standard D2619. 2009. *Standard Test Method for Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids (Beverage Bottle Method)*. ASTM International. West Conshohocken, PA, USA. DOI: 10.1520/D2619-09. [www.astm.org](http://www.astm.org).

ATSDR. 1995. *Toxicological profile for automotive gasoline*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. NTIS PB95-264206.

Audibert, F. (2006). *Waste Engine Oils - Rerefining and Energy Recovery*. Elsevier. ISBN: 978-0-444-52202-3

Bardasz, E. A. & Lamb G. D. 2009. *Additives for Crankcase Lubricant Applications*. Lubricant Additives Chemistry and Applications. 2nd Ed. Edited by Leslie R. Rudnick. CRC Press, Taylor & Francis Group. Yhdysvallat. s. 457 – 490.

BASF. 2010. *Lubricant Additives: Irganox L 135*. [Esite] Viitattu 2.4.2012.

BAT EU. 2003. *Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries*. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). European Commission.

Bicudo, J., Schmidt, D., Gay, S., Gates, R., Jacobson, L. & Hoff, S. 2002. *Air quality and emissions from livestock and poultry production/waste management systems*. National Center for Manure and Animal Waste Management White Papers, North Carolina State University, Raleigh. 57 sivua.

Braun, J. 2007. *Additives*. Lubricants and Lubrication. 2nd Ed. Edited by Theo Mang and Wilfried Dresel. Wiley-VCH GmbH. Saksa. ISBN: 978-3-527-31497-3. s. 88–117.

Brown, M., Fotheringham, J., Hoyes, T., Mortier, R., Orszulik, S., Randles, S. & Stroud, P. 2010. *Synthetic Base Fluids, Phosphate esters*. Chemistry and Technology of Lubricants. 3th Ed. Edited by Mortier, R., Fox, M. & Orszulik, S. Springer Science+Business Dordrecht Heidelberg London New York. s. 63 – 65, 69 – 71.

Chicoine L.C., Gerdes G. L., Donahue, B.A. 1982. *Reuse of waste oil at Army installations. Technical Report No. N-135*. U.S. Army Corps of engineers, Campaign, Illinois.

DOW. 2012. Water & Process separations: Membrane filtration spectrum.[Viitattu 8.8.2012]. Saatavissa:  
<http://www.dowwaterandprocess.com/products/uf/mfs.htm>

Dresel, W. 2007. *Synthetic Base Oils*. Lubricants and Lubrication. 2nd Ed. Edited by Theo Mang and Wilfried Dresel. Wiley-VCH GmbH. Saksa. ISBN: 978-3-527-31497-3. s. 63 – 87.

Eastcott, L., Shiu, W. & Mackay, D. 1988. *Environmentally relevant physical-chemical properties of hydrocarbons: a review of data and development of simple correlations*. Oil Chem. Pollut. **4**(1998), s. 191 – 216.

Engel, D. & Burns, H. 2010. *Sour water system and hydrocarbon contamination analysis*. Filtration Experts. Sisäinen dokumentti, L&T Recoil Oy.

ExxonMobil. 2009. *Group IV Basestocks: Polyalphaolefins*. [Viitattu 27.3.2012]. Yhdysvallat. Saatavissa:  
[http://utsrus.com/documents/seminary\\_doklady/exxon\\_mobil\\_pao.pdf](http://utsrus.com/documents/seminary_doklady/exxon_mobil_pao.pdf)

GEIR. 2012. *Statistics - Used oil Capacity of European Industries*. European Refining Industry Section of UEIL. [Viitattu 21.6.2012]. Saatavissa:  
[http://www.geir-rerefining.org/GEIR\\_statistics.php](http://www.geir-rerefining.org/GEIR_statistics.php)

Global Industrial Solutions. 2010. *API base oil definitions*. [Viitattu 8.3.2012]. Yhdysvallat. Saatavissa: <http://globalindustrialsolutions.net/base-oil-definition.php>

Goodsell, P., Hafker, W., Poot, B., Quedeville, A. ja Martin, D. 2003. *The IPPC directive BREF, and European refineries – a guidance manual*. Concawe report no. 4/03, Bryssel.

Hach Company. 2012. Phenol determination, LCK 364. 7<sup>th</sup> edition. [Viitattu 21.8.2012]. Saatavissa: <http://www.hach-lange.co.uk/view/product/EU-LCK346/?productCode=EU-LCK346>

Housecroft, C. & Constable, E. 2002. *Chemistry*, 2.painos, Pearson Education Limited, Harlow, Italia, s. 208, 591 – 592, 656 – 664.

Ilmatieteen Laitos. 2012. *Vuositilastot 1981-2010*. [Viitattu 16.4.2012]. Saatavissa: <http://ilmatieteenlaitos.fi/vuositilastot>

Irwin, R. J. 1997. *Environmental contaminants encyclopedia, used motor oil entry*. National Park Service, Water Resources Division. Yhdysvallat. s. 26 – 28

International Organization for Standardization. 1999. *ISO 7027: Water quality -- Determination of turbidity*. Geneva, Switzerland.

Kemikaalihakemus NA/894. 2001. *National Industrial chemicals notification and assessment scheme: ZDDP*. This Assessment has been compiled in accordance with the provisions of the Act 1989 and Regulations. Australia. Saatavissa: <http://www.nicnas.gov.au/publications/car/new/na/nafullr/na0800fr/na894fr.pdf>

Kemmer, F. 2009. *Nalco Water Handbook*. 3. painos. Yhdysvallat. McGraw-Hill. ISBN 978-0-07-154883-0. s. 569 – 578.

Kohl, A., Nielsen R. 1997. *Gas Purification*. 5. painos. Gulf Publishing Company. Houston, Yhdysvallat. ISBN: 978-0884152200. s. 677 – 680

Kramer, D., Ziemer, J., Cheng, M., Fry, C., Reynolds, R., Lok, B., Sztenderowicz, M. & Krug, R. 1999. *Influence of group II & III base oil composition on V.I. and oxidation stability*. 66th NLGI Annual Meeting. Tucson, Arizona. Saatavissa: <http://www.bmwtips.com/tipsntricks/oil/groupiiiioil.pdf>

Lubrizol. 2011a. Polyisobutylene Succinimides in Engine Oil. [Viitattu 2.4.2012]. Yhdysvallat. Saatavilla: <http://www.lubrizol.com/CorporateResponsibility/PolyisobutyleneSuccinimides.html>

Lubrizol. 2011b. *Zinc Dialkyl Dithiophosphate (ZDDP) Lubricant Additives*. [Viitattu 3.4.2012]. Yhdysvallat. Saatavilla: <http://www.lubrizol.com/CorporateResponsibility/ZDDP.html>

Mang, T., Freiler, C. & Hörner, D. 2007. *Metalworking Fluids*. Lubricants and Lubrication. 2nd Ed. Edited by Theo Mang and Wilfried Dresel. Wiley-VCH GmbH. Saksa. ISBN: 978-3-527-31497-3. s. 384 – 386.

Merck. 2009. Polyetyleeniglykoli käyttöturvallisuustiedote. Merck Chemicals, Saksa.

Neste Oil. 2009. Neste-dieseiden käyttöturvallisuustiedote. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: [http://www.neste.fi/doc/ktt/14823\\_fin.pdf](http://www.neste.fi/doc/ktt/14823_fin.pdf)

Neste Oil. 2010. Neste-bensiinien käyttöturvallisuustiedote. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: [http://www.neste.fi/doc/ktt/13866\\_fin.pdf](http://www.neste.fi/doc/ktt/13866_fin.pdf)

Neste Oil. 2011. ETBE käyttöturvallisuustiedote, [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: [http://www.neste.fi/doc/ktt/13839\\_fin.pdf](http://www.neste.fi/doc/ktt/13839_fin.pdf)

Neste Oil. 2012. Neste-dieselit. Internet-sivusto.[Viitattu 10.4.2012]. Saatavissa: <http://www.neste.fi/artikkeli.aspx?path=2589%2c2655%2c2698%2c2707%2c3361>

Nordlund, J. 2012. Prosessivesien analysointiin soveltuvat menetelmät, niiden määrittysraja ja mittausepävarmuudet. Sähköpostiviesti 19.6.2012

OECD SIDS. 1993. *Screening Information Data Set: Diphenyl cresyl phosphate*. UNEP Publications. [Viitattu 2.4.2012]. Saatavissa: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/26444495.pdf>

Opetushallitus. 2012. *Laboratoriomääritykset: Kokonaistypen määrittys jätevedestä*. [Viitattu 21.6.2012]. Saatavissa: [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit\\_kokonaistypen\\_maaritys\\_jatevedesta.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_kokonaistypen_maaritys_jatevedesta.html)

Otzisk, B. & Kempen, H. 2011. *Ammonium salt removal in refinery distillation equipment*. *Hydrocarbon world*. **3**(2011), s. 21 – 22.

OVA. 2012a. OVA-ohje: Heksaani. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/heksaani.pdf>

OVA. 2012b. OVA-ohje: MTBE. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/mtbe.html>

OVA. 2012c. OVA-ohje: TAME. [Viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/tame.html>

Pat. US 5306419. 1994. *Used lubricating oil reclaiming*. Texaco Inc, USA. Harrison, C.W., Gorneau, A.G., Steinberg, R.M, Bond, B.R. Hak. 5.8.1993. Julk. 26.8.1994

Pat. US 4512878. 1985. *Used oil re-refining*. Exxon Research and Engineering Co, USA. Reid, L., Yao, K. & Ryan, D. Hak. 16.2.1983. Julk. 23.4.1985.

Pat-hak. US 20110004001. 2011. *Process for the Preparation of Bis-DMTD*. MLPC International, USA. Coucharriere, C., Aubert, T., Bonhomme, D. & Enlinger, J-Y. Hak. 1.7.2010. Julk 6.1.2011.

Pawlak, Z., Rauckyte, T. & Oloyede, A. 2008. *Oil, grease and used petroleum oil management and environmental economic issues*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **26**(2008), 1, s. 11 – 17.

Petroleum HPV Testing Group. 2003. *Lubricating oil basestocks category*. [Viitattu 8.3.2012]. Yhdysvallat. Saatavissa: [http://www.petroleumhvp.org/docs/lube\\_oils/lubeoils\\_testplan\\_March%2024%20Final%20.pdf](http://www.petroleumhvp.org/docs/lube_oils/lubeoils_testplan_March%2024%20Final%20.pdf)

Pillon, L.Z. 2011. *Surface activity of petroleum derivated lubricants*. CRC Press, Taylor & Francis Group. Yhdysvallat. ISBN: 978-1-4398-0341-7. s. 35 – 44, 89 – 116.

Pitkänen, H. 2012. *Selvitysraportti: Hapanveden suodattaminen*. L&T Recoil Oy:n sisäinen raportti 13.1.2012.



Preis, S. 2006. *Treatment Processes of Industrial Discharges*. Opintomateriaali. Lappeenranta. Lappeenranta University of Technology.

Prince, J. 2010. *Base Oils from Petroleum*. Chemistry and Technology of Lubricants. 3th Ed. Edited by Mortier, R., Fox, M. & Orszulik, S. Springer Science+Business Dordrecht Heidelberg London New York. s. 13 – 15, 26 – 27.

Rautanen, P. L&T Recoil Oy. Suullinen tiedoksianto. 2.3.2012

Rudnick, L. R. & Bartz, W. J. 2006. *Comparison of Synthetic, Mineral Oil, and Bio-Based Lubricant Fluids*. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology. Edited by Leslie R. Rudnick. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA. s. 336 – 338.

Rudnick, L. R. & Sevim, Z. E. 2006. *Natural Oils as Lubricants*. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology. Edited by Leslie R. Rudnick. CRC Press, Taylor & Francis Group. USA. s. 356 – 360.

Sawyer, J. 2008. Surface Waters: Ammonium is Not Ammonia. [Viitattu 18.5.2012] Integrated Crop Management News. Iowa State University Extension. Saatavissa:  
<http://www.extension.iastate.edu/CropNews/2008/0421JohnSawyer.htm>

SFS-EN 872. 1996. *Veden laatu. Kiintoaineen määrittäminen. Suodatus lasikuitusuodattimella*. 1. Painos. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS. 15 s.

Short, T., DePrater, B. & Myers, L. 1974. *Petroleum refining phenolic wastewaters*. Petroleum-Organic Chemicals Wastes Section, Treatment and Control Technology Branch, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma.

Seddon, E., Friend, C. & Roski, J. 2010. *Additives: Detergents and Dispersants*. Chemistry and Technology of Lubricants. 3th Ed. Edited by Mortier, R., Fox, M. & Orszulik, S. Springer Science+Business Dordrecht Heidelberg London New York. s. 219 – 221.

Tikka, J. 2008. *Vesianalyysitulosten tulkinta*. Savolab Oy. [Viitattu 13.6.2012]. Saatavissa: <http://www.savolab.fi/savolab/index.php?id=2>

Toms, A & Toms L. *Oil Analysis and Condition Monitoring: Oil failure modes*. Chemistry and Technology of Lubricants. 3th Ed. Edited by Mortier, R., Fox, M. & Orszulik, S. Springer Science+Business Dordrecht Heidelberg London New York. s. 460 – 467.

U.S. EPA. 1985. *Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants*. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago.

U.S. EPA. 1993. *Method 180.1: Determination of Turbidity by Nephelometry; Revision 2.0*. Environmental Monitoring Systems Laboratory. Cincinnati, Ohio.

U. S. EPA. 1998. *Binational toxics strategy: stockholders forum November 16, 1998*. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago.

Vanterbilt Company. 2011. Lubricant additives brochure. R.T. Vanterbilt Company, Inc. Yhdysvallat. [Viitattu 2.4.2012]. Saatavissa: <http://www.rtvanderbilt.com/petro/p981.pdf>

Viscardi, S. 2011. *Biofuels and the potential impact on the lubricants market*. The 15<sup>th</sup> ICIS world base oils & lubricants conference. 24.-25.2.2011. The Lancaster London, UK.

Wadle, H. 2012. *Novel Efficient Base Oil Production - Overview, Potentials and Challenges*. UNITI Mineral Oil Technology Forum. 19.-20.3.2012. Stuttgart, Germany.

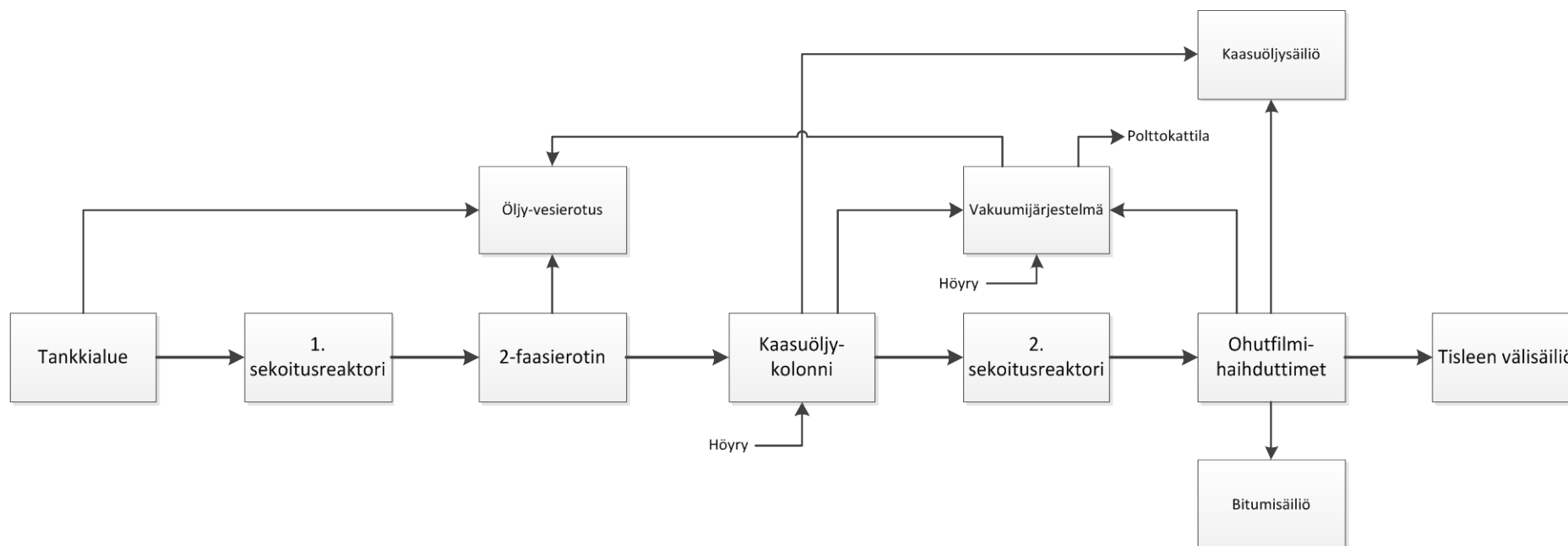
Weil, J. 2010. *The carbon encyclopedia*. Department of Chemistry University of Saskatchewan Saskatoon, SK S7N 5C9, Canada. 46 s.

Weiland, R. & Hatcher, N. 2012. *Sour Water Stripper Exposed*. Laurence Reid Gas Conditioning Conference. Norman, Oklahoma, USA. 15 s. Saatavissa: [http://www.ogtrt.com/files/publications/Stripping\\_Sour\\_Water\\_Manuscript-0.pdf](http://www.ogtrt.com/files/publications/Stripping_Sour_Water_Manuscript-0.pdf)

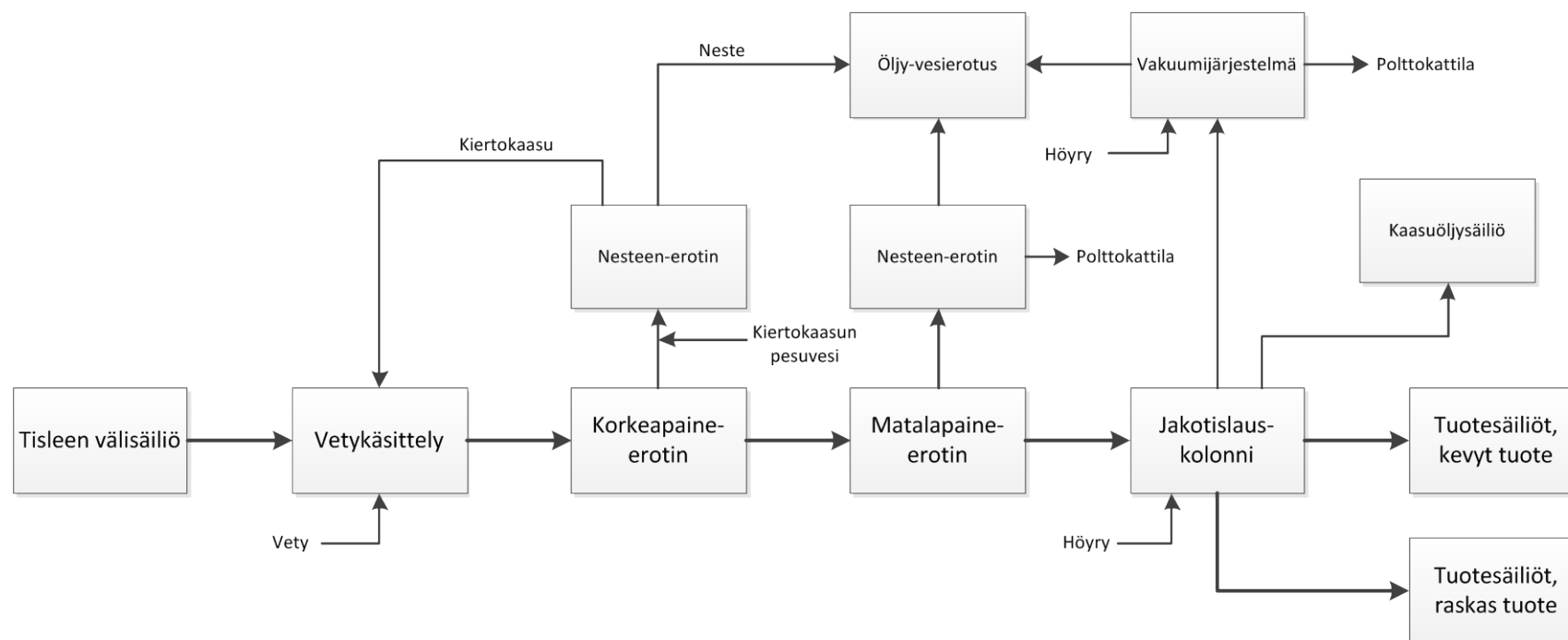
Weiner, E. 2000. *Applications of Environmental Chemistry. A Practical Guide for Environmental Professionals*. [E-dokumentti]. CRC Press LLC. [Viitattu 5.6.2012]. Saatavissa: [http://www.environmentbase.com/ejournals/books/book\\_summary/summary.asp?id=1911](http://www.environmentbase.com/ejournals/books/book_summary/summary.asp?id=1911), salasana vaaditaan

Yan, L., Ma, H., Wang, B., Mao, W. & Chen, Y. 2010. *Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation*. Journal of Hazardous Materials. **178**(2010), 1-3, s. 1120-1124. Elsevier Science B.V., Amsterdam. ISSN: 0304-3

## L&amp;T Recoilin regenerointilaitoksen etuosa



## L&amp;T Recoilin regenerointilaitoksen takaosa



12JJ00981, 12JJ00982

19.01.2011

**RA4050 VOC (haihtuvat orgaaniset yhdisteet) 1+2 \***

## VESINÄYTE, HS-GC/MSD

HALOGENOIDUT HIILIVEDYT	Määrittäysraja µg/l	AROMAATTISET HIILIVEDYT	Määrittäysraja µg/l
1,1-dikloorietaani	5	bentseeni	5
1,2-dikloorietaani	5	tolueeni	10
1,1,1-trikloorietaani	5	m+p-ksyleeni	5
1,1,2-trikloorietaani	5	o-ksyleeni	5
1,1,1,2-tetrakloorietaani	5	etyyliibentseeni	5
1,1,2,2-tetrakloorietaani	10	styreeni	5
vinyylidikloridi	1	n-propyylibentseeni	5
1,1-dikloorieteeni	5	isopropyylibentseeni	5
cis-1,2-dikloorieteeni	5	n-butylibentseeni	5
trans-1,2-dikloorieteeni	5	tert.butylibentseeni	5
trikloorieteeni	5	sec.butylibentseeni	5
tetrakloorieteeni	5	p-isopropyyli-tolueeni	5
dikloorimetaani	10	1,2,3-trimetyyliibentseeni	5
hiilitetrakloridi	10	1,2,4-trimetyyliibentseeni	5
kloroformi	10	1,3,5-trimetyyliibentseeni	5
bromidikloorimetaani	10	1,2,3,5-tetrametyyliibentseeni	10
dibromidikloorimetaani	10	1,2,4,5-tetrametyyliibentseeni	10
bromoformi	10	naftaleeni	10
dibromimetaani	10	bromibentseeni	5
bromidikloorimetaani	10	klooribentseeni	5
1,2-dibromimetaani	10	1,2-diklooribentseeni	3
1,2-diklooripropaani	10	1,3-diklooribentseeni	5
2,2-diklooripropaani	10	1,4-diklooribentseeni	1
1,3-diklooripropaani	10	1,2,3-triklooribentseeni	3
1,2,3-triklooripropaani	50	1,2,4-triklooribentseeni	3
1,1-diklooripropeneeni	10	1,3,5-triklooribentseeni	3
cis-1,3-diklooripropeneeni	10	2-klooritolueeni	5
trans-1,3-diklooripropeneeni	10	4-klooritolueeni	5
1,2-dibromi-3-klooripropaani	50		
heksaklooributadieeni	5		
<b>ALIFAATTISET HIILIVEDYT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>	<b>EETTERIT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>
n-pentaani	1000	MTBE (metyyli-tert.butyliieetteri)	5
n-heksaani	1000	TAME (tert.amyylimetyyliieetteri)	5
n-heptaani	100	ETBE (etyyli-tert.butyliieetteri)	5
n-oktaani	100	etyyliibutyliieetteri	5
n-nonaani	100	TAE (tert.amyylieetteri)	5
n-dekaani	100	DIPE (di-isopropyyliieetteri)	5
sykloheksaani	10		
2-metyylipentaani	50	<b>ALKOHOLIT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>
3-metyylipentaani	50	metanoli	1000
metyyli-syklopentaani	10	etanoli	50
		propanoli	10
		isopropanoli	10
		n-butanoli	10
		2-butanoli	10
		isobutanoli	10
		tert.butanoli	10
		1-pentanol	5
		2-pentanol	5
		3-pentanol	5
		1-etoksi-2-propanoli	40
		3-etoksi-1-propanoli	40
		1-metoksi-2-propanoli	40
		2-etyyli-1-heksanol	1
		2-butoksietanol	100
		<b>TERPEENIT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>
		alfa-pineeni	5
		beta-pineeni	5
		delta-kareeni	5
		limoneeni	5
		<b>ESTERIT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>
		etyyliasettaatti	0,5
		propyyliasettaatti	0,5
		butyyliasettaatti	0,5
		isobutyliasettaatti	0,5
		amyliasettaatti	0,5
		isoamyliasettaatti	0,5
<b>MUUT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>		
riikkihiili	20		
Epikloorihydrini	5000		
<b>MUUT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>		
tetrahydrofuraani	0,5		
1-hekseeni	0,1		
1-okteeni	0,1		

\* akkreditoitu menetelmä, mukautuva pätevyysalue

# RA4050 VOC (haihtuvat orgaaniset yhdisteet) 1+2 \*

## VESINÄYTE, HS-GC/MSD

HALOGENOIDUT HIILIVEDYT	Määrittäysraja µg/l	AROMAATTISET HIILIVEDYT	Määrittäysraja µg/l
1,1-dikloorietaani	50	bentseeni	50
1,2-dikloorietaani	50	tolueeni	100
1,1,1-trikloorietaani	50	m+p-ksyleeni	50
1,1,2-trikloorietaani	50	o-ksyleeni	50
1,1,1,2-tetrakloorietaani	50	etyyliibentseeni	50
1,1,2,2-tetrakloorietaani	100	styreeni	50
vinyylidikloridi	10	propyylibentseeni	50
1,1-dikloorieteeni	50	isopropyylibentseeni	50
cis-1,2-dikloorieteeni	50	n-butylibentseeni	50
trans-1,2-dikloorieteeni	50	tert.butylibentseeni	50
trikloorieteeni	50	sec.butylibentseeni	50
tetrakloorieteeni	50	p-isopropyyliolueeni	50
dikloorimetaani	100	1,2,3-trimetyyliibentseeni	50
hiilitetrakloridi	100	1,2,4-trimetyyliibentseeni	50
kloroformi	100	1,3,5-trimetyyliibentseeni	50
bromidikloorimetaani	100	1,2,3,5-tetrametyyliibentseeni	100
dibromidikloorimetaani	100	1,2,4,5-tetrametyyliibentseeni	100
bromoformi	100	naftaleeni	100
dibromimetaani	100	bromibentseeni	50
bromidikloorimetaani	100	klooribentseeni	50
1,2-dibromietaani	100	1,2-diklooribentseeni	30
1,2-diklooriproopaani	100	1,3-diklooribentseeni	50
2,2-diklooriproopaani	100	1,4-diklooribentseeni	10
1,3-diklooriproopaani	100	1,2,3-triklooribentseeni	30
1,2,3-triklooriproopaani	500	1,2,4-triklooribentseeni	30
1,1-diklooripropeeni	100	1,3,5-triklooribentseeni	30
cis-1,3-diklooripropeeni	100	2-klooritolueeni	50
trans-1,3-diklooripropeeni	100	4-klooritolueeni	50
1,2-dibromi-3-klooriproopaani	500		
heksaklooributadieeni	50		
<b>ALIFAATTISET HIILIVEDYT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>	<b>EETTERIT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>
pentaani	10000	MTBE (metyyli-tert.butyliieetteri)	50
heksaani	10000	TAME (tert.amyylimetyyliieetteri)	50
heptaani	1000	ETBE (etyyli-tert.butyliieetteri)	50
oktaani	1000	etyyliibutyliieetteri	50
nonaani	1000	TAE (tert.amylyietyyliieetteri)	50
dekaani	1000	DIPE (di-isopropyyliieetteri)	50
sykloheksaani	100		
2-metyylipentaani	500	<b>ALKOHOLIT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>
3-metyylipentaani	500	metanoli	10000
metyyli-syklopentaani	100	etanoli	500
		propanoli	100
		isopropanoli	100
		n-butanoli	100
		2-butanoli	100
		isobutanoli	100
		tert.butanoli	100
		1-pentanoli	50
		2-pentanoli	50
		3-pentanoli	50
		1-etoksi-2-propanoli	400
		3-etoksi-1-propanoli	400
		1-metoksi-2-propanoli	400
		2-etyyli-1-heksanoli	10
		2-butoksietanoli (butyyliiglykoli)	1000
<b>ALDEHYDIT JA KETONIT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>	<b>TERPEENIT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>
asetoni	10	alfa-pineeni	50
sykloheksanoni	50	beta-pineeni	50
2-sykloheksen-1-oni	50	delta-kareeni	50
metyylietyyliketoni	10	limoneeni	50
metyyli-isobutyliketoni	10		
bentsaldehydi	10	<b>ESTERIT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>
Propanaali	20	etyyliasettaatti	5
Butanaali	20	propyyliasettaatti	5
Pentanaali	20	butyyliasettaatti	5
Heksanaali	20	isobutyliasettaatti	5
Heptanaali	20	amyliasettaatti	5
Oktanaali	20	isoamyliasettaatti	5
Nonanaali	20		
Dekanaali	20		
<b>MUUT</b>	<b>Määrittäysraja µg/l</b>		
riikkihiili	200		
Epikloorihydrini	50000		
<b>MUUT</b>	<b>Määrittäysraja mg/l</b>		
tetrahydrofuraani	5		
1-hekseeni	1		
1-okteeni	1		

## RA4007 FENOLISET YHDISTEET \*

Kaasukromatografinen menetelmä, GC/MSD

### VESINÄYTE

	Määrittysraja
	µg/l
2-kloorifenoli	6,0
3-kloorifenoli	6,0
4-kloorifenoli	6,0
2,3-dikloorifenoli	6,0
2,4-dikloorifenoli	6,0
2,5-dikloorifenoli	6,0
2,6-dikloorifenoli	6,0
3,4-dikloorifenoli	6,0
3,5-dikloorifenoli	6,0
2,3,4-trikloorifenoli	6,0
2,3,5-trikloorifenoli	6,0
2,3,6-trikloorifenoli	6,0
2,4,5-trikloorifenoli	6,0
2,4,6-trikloorifenoli	6,0
3,4,5-trikloorifenoli	6,0
2,3,4,5-tetrakloorifenoli	6,0
2,3,4,6-tetrakloorifenoli	6,0
pentakloorifenoli	6,0
4-kloori-2-metyylifenoli	30
4-kloori-3-metyylifenoli	30
fenoli	150
3-metyylifenoli (m-kresoli)	150
4-metyylifenoli (p-kresoli)	150
2-metyylifenoli (o-kresoli)	150
bisfenoli A	15
2,4-dimetyylifenoli	3,0
resorsinoli	60
Dinoseb (2-(1-metyylipropyli)-4,6-dinitrofenoli)	1500

\* akkreditoitu menetelmä, mukautuva pätevyysalue

18.6.2009

**RA3000 ALKUAINHEET**

VESINÄYTE, ICP-MS,

ALKUAINNE	Määrittysraja (µg/l)	Mittausepävarmuus määrittysrajalla (%)
Alumiini *	10 µg/l	25 %
Antimoni *	0,5 µg/l	25 %
Arseeni *	1 µg/l	20 %
Barium *	1 µg/l	25 %
Beryllium	0,2 µg/l	25 %
Boori *	20 µg/l	30 %
Bromi	10 µg/l	25 %
Elohopea *	0,2 µg/l	30 %
Hopea	1 µg/l	20 %
Kadmium *	0,2 µg/l	20 %
Kalium *	100 µg/l	25 %
Kalsium *	100 µg/l	25 %
Koboltti *	1 µg/l	20 %
Kromi *	1 µg/l	20 %
Kupari *	10 µg/l	25 %
Lyijy *	1 µg/l	25 %
Magnesium *	50 µg/l	25 %
Mangaani *	5 µg/l	20 %
Molybdeeni *	2 µg/l	25 %
Natrium *	100 µg/l	25 %
Nikkeli *	2 µg/l	25 %
Rauta *	10 µg/l	30 %
Seleenini *	1 µg/l	25 %
Sinkki *	5 µg/l	25 %
Tallium	1 µg/l	20 %
Tina *	1 µg/l	20 %
Titaani	1 µg/l	20 %
Vanadiini *	1 µg/l	27 %
Uraani *	1 µg/l	20 %

**RA3001 ALKUAINHEET**

VESINÄYTE, ICP-OES

ALKUAINNE	Määrittysraja (µg/l)	Mittausepävarmuus määrittysrajalla (%)
Alumiini *	20 µg/l	25 %
Fosfori *	100 µg/l	20 %
Kadmium *	5 µg/l	20 %
Kalium *	150 µg/l	20 %
Kalsium *	100 µg/l	25 %
Koboltti *	5 µg/l	20 %
Kromi *	5 µg/l	20 %
Kupari *	20 µg/l	20 %
Lyijy *	20 µg/l	25 %
Magnesium *	50 µg/l	25 %
Mangaani *	5 µg/l	20 %
Natrium *	150 µg/l	20 %
Nikkeli *	10 µg/l	20 %
Rauta *	10 µg/l	28 %
Rikki	200 µg/l	18 %
Sinkki *	20 µg/l	20 %

\* akkreditoitu menetelmä





Näyte 1,  
vedenerotus vakuumilauhde

Näyte 2,  
öljy-vesierottimen  
vesi

Näyte 4,  
stripattu  
vesi

Näyte 5,  
stripattu  
vesi

Näyte 3,  
kierokaasun  
pesuvesi

**Prosessivesien analyysitulokset**

	Näytteen nimi	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5
	Ottopaikka Ottopäivä	Vedenerotus 12.6.2012	Hotwell 12.6.2012	KP-erotus 12.6.2012	Öljy- vesierotus 12.6.2012	Stripperi 12.6.2012
pH, kenttämittari		6,9	8	7,7	7,5	8,5
Sähkönjohtavuus, kenttämittari	mS/m	210	91	950	460	56
Kiintoaine	mg/l	5	100	96	67	60
BOD 7-ATU	mg/l	77000	6100	4700	13000	6400
CODCr	mg/l	2800000	110000	110000	20000	11000
Typpi (N), kokonais-	mg/l	420	150	1200	610	97
Ammoniumtyppi (NH <sub>4</sub> -N)	mg/l	390	130	1200	570	84
Alumiini (Al)	mg/l	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Arseeni (As)	mg/l	0,006	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Barium (Ba)	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Kadmium (Cd)	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Kalium (K)	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Kalsium (Ca)	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Koboltti (Co)	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Kromi (Cr)	mg/l	<0,005	0,015	<0,005	<0,005	<0,005
Kupari (Cu)	mg/l	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Lyijy (Pb)	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Magnesium (Mg)	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Mangaani (Mn)	mg/l	0,014	0,007	<0,005	<0,005	<0,005
Molybdeeni (Mo)	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Natrium (Na)	mg/l	<0,5	<0,5	0,73	0,59	0,58
Nikkeli (Ni)	mg/l	<0,010	0,01	<0,010	0,025	0,02
Rauta (Fe)	mg/l	0,11	0,2	<0,050	0,25	0,29
Rikki (S)	mg/l	93	120	450	460	15
Seleeni (Se)	mg/l	0,013	<0,002	<0,002	0,009	0,008
Sinkki (Zn)	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Tallium (Tl)	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Uraani (U)	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Vanadiini (V)	mg/l	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Öljyhiilivetyjakeet (C10-C40)	mg/l	3100	8900	43000	270	100
Keskitisleet (C10-C21)	mg/l	2800	8700	23000	220	16
Raskaat öljyjakeet (C21-C40)	mg/l	370	160	20000	59	89
Haihtuvat hiilivedyt, paketti 1+2	µg/l, mg/l	tod.	tod.	tod.	tod.	ei tod.
<b>Halogenoidut hiilivedyt</b>						
1,2-dikloorietaani	µg/l	7800	930	1200		
1,1,1,2-tetrakloorietaani	µg/l	5100				
Trikloorieteeni	µg/l	65000	510		760	
Tetrakloorieteeni	µg/l	3500				
Dikloorimetaani	µg/l				520	
Hiilitetrakloridi	µg/l	80				
Kloroformi	µg/l				<100	
Bromidikloorimetaani	µg/l				<100	
Yhteensä	mg/l	81,5	1,4	1,2	1,3	
<b>Aromaattiset hiilivedyt</b>						
Bentseeni	µg/l	74000	45000	110000	42000	

Tolueeni	µg/l	850000	57000	130000	32000	
Etyylibentseeni	µg/l	240000	39000	570000	4500	
m+p-ksyleeni	µg/l	780000	92000	960000	10000	
o-ksyleeni	µg/l	310000	63000	750000	6300	
n-Propyylibentseeni	µg/l	89000	30000	67000	1200	
Isopropyylibentseeni	µg/l	230000	27000	6900	400	
n-butylibentseeni	µg/l	32000	47000	5700	290	
Tert.butylibentseeni	µg/l	5800	7900	1800		
Sec.butylibentseeni	µg/l	8400	12000	1500	100	
p-isopropyyliolueeni	µg/l	22000	6200	1100		
1,2,3-trimetyylibentseeni	µg/l	110000	41000	69000	1600	
1,2,4-trimetyylibentseeni	µg/l	380000	94000	620000	4700	
1,3,5-trimetyylibentseeni	µg/l	95000	59000	24000	930	
1,2,3,5-tetrametyylibentseeni	µg/l	46000	79000	7000	640	
1,2,4,5-tetrametyylibentseeni	µg/l	30000	70000	6400	560	
Naftaleeni	µg/l	29000			370	
Yhteensä	mg/l	3331	769	3330	106	
<b>Eetterit</b>						
MTBE (metyyli-tert.butyylieetteri)	µg/l	210000	1800		28000	
TAME (tert.amyylimetyylieetteri)	µg/l	63000	590		2500	
TAAE (tert.amyylieetteri)	µg/l	140000	4500		6900	
ETBE (etyyli-tert.butyylieetteri)	µg/l	150000	1700		14000	
Yhteensä	mg/l	563,0	8,6		51,4	
<b>Alifaattiset hiilivedyt</b>						
Pentaani	µg/l	530000	110000	310000	80000	
2-metyylipentaani	µg/l	78000	33000	130000	1900	
3-metyylipentaani	µg/l	50000	38000	190000	2000	
Metyyli-syklopentaani	µg/l	64000	20000	70000	5700	
Heksaani	µg/l	200000	34000	170000	2000	
Sykloheksaani	µg/l	490000	140000	880000	37000	
Heptaani	µg/l	410000	110000	850000	4000	
Oktaani	µg/l	530000	380000	800000	2000	
Nonaani	µg/l	210000	170000	490000	3000	
Dekaani	µg/l	170000	190000	310000	8000	
Yhteensä	mg/l	2732	1225	4200	146	
<b>Aldehydit ja ketonit</b>						
Asetoni	mg/l				190	
Metyylietyyliketoni	mg/l				180	
Yhteensä	mg/l				370	
<b>Alkoholit</b>						
2-butanoli	mg/l				1100	
Yhteensä	mg/l				1100	
Bensiinijakeet C5-C10	mg/l	5300	1600	6800	290	<0,5
<b>Fenoliset yhdisteet</b>						
3,4-dikloorifenoli	µg/l	tod.	tod.	tod.	tod.	tod.
4-kloori-2-metyylifenoli	µg/l		21			
Fenoli	µg/l		230			44
o-kresoli	µg/l	280000	44000	110000	110000	170000
m-kresoli	µg/l	6800	5600	13000	7900	8600
p-kresoli	µg/l	4400	1500	1500	2300	3300
bisfenoli A	µg/l	3100	1700	2400	2300	3400
2,4-dimetyylifenoli	µg/l	107	27		19	22
Yhteensä	µg/l	860	1000	1000	1600	630
Yhteensä	mg/l	295	54	128	124	186
Formaldehydi, vesi	mg/l	0,42	-	-		

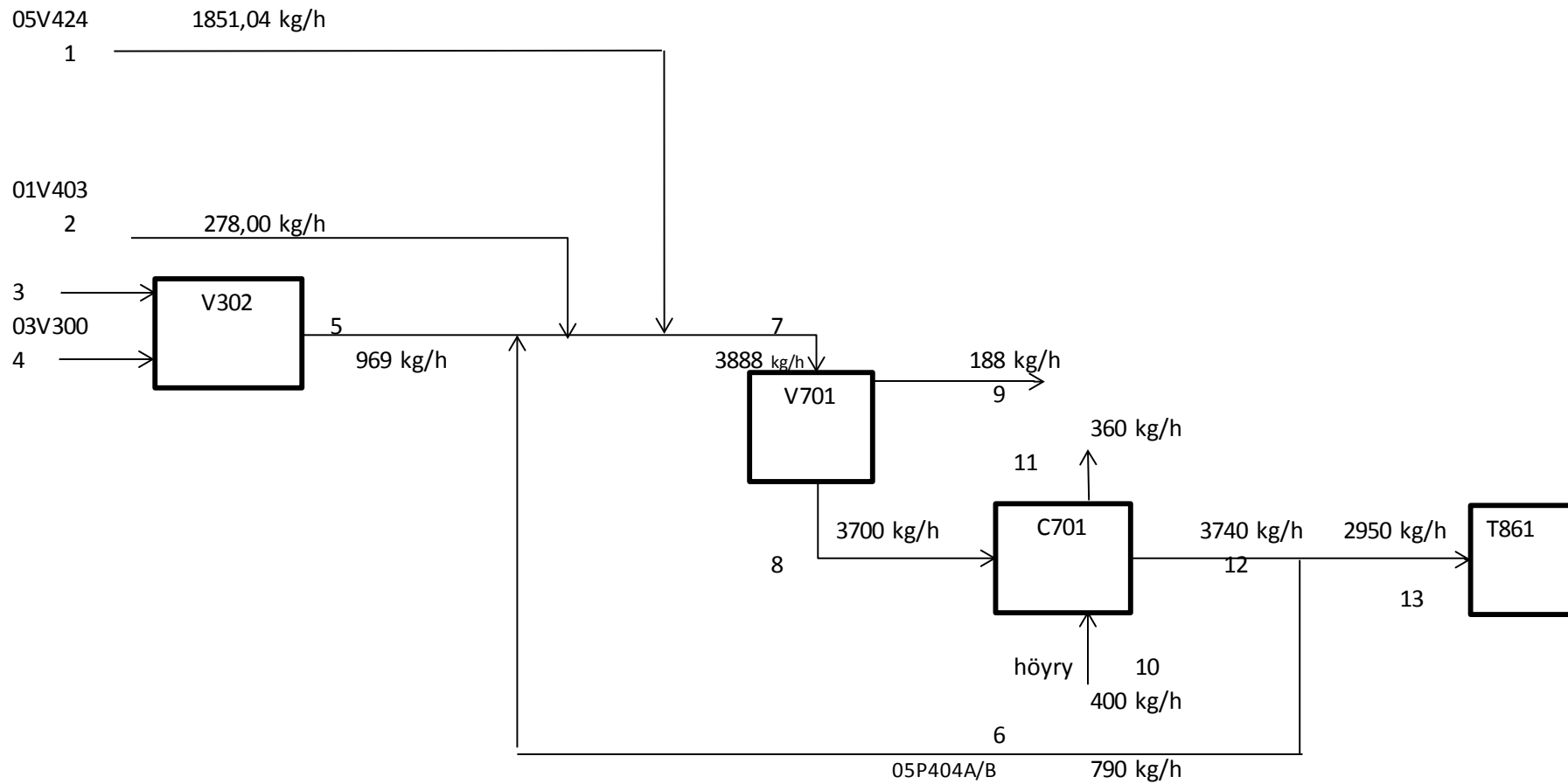
## Vesienkäsittelyn massatase

Alla olevassa taulukossa on esitetty regenerointiprosessin vesienkäsittelyn massatase kokonaisvirtauksena sekä öljyn ja veden virtauksena.

## Prosessin massatase 12.6.2012

Tiedossa olevat virtaukset	Määrittystapa	Nro	Kokonaisvirtaus (kg/h)	Vesivirtaus (kg/h)	Öljyvirtaus (kg/h)	Laskukaava ( $m_x$ = kokonaisvirtaus, $m_{\text{öx}}$ = öljyvirtaus)	Laskujärjestys
Vakuumilauhde	Tase	1	1851	1831	20	kokonaisvirtaus: $m_8+m_9-m_2-m_5-m_6$ öljyvirtaus: $(8900+2004)/1000000*m_1$	4
Vedenerotus	Virtaus	2	278	275	3	öljyvirtaus: $(3100+6708)/1000000*m_2$	1
Kiertokaasun pesuvesi	Virtaus	3	920	920	0		1
Kiertokaasun lauhtuva öljy	Tase	4	49	0	49	kokonaisvirtaus: $m_5-m_3$	3
Kiertokaasun öljyinen pesuvesi	Tase	5	969	920	49	kokonaisvirtaus: $m_3/((1000000-(43000+7532))/1000000)$	2
Vakuumijärjestelmän pumput	Tase	6	790	790	0	$m_{12}-m_{13}$	3
Öljy-vesierottimen syöttö	Tase	7	3888	3816	72	$m_8+m_9$	3
Öljy-vesierottimen alite (vesi)	Virtaus	8	3700	3692	8		1
Öljy-vesierottimen ylite (öljy)	Pinta, tase	9	188	124	64	$m_7-m_8$ , öljy: $m_{67}-m_{68}$	2, 4
Höyry stripperille	Virtaus	10	400	400	0		1
Stripperin huippu	Simulointi	11	360	360	0	$0,9*m_{10}$	2
Vesi stripperin pohja	Tase	12	3740	3740	0,4	kokonaisvirtaus: $m_8+0,1*m_{10}$ öljyvirtaus: $100/1000000*m_{12}$	3
Virtaus jätevedenkäsittelyyn	Virtaus&Pinta	13	2950	2950	0,3	öljyvirtaus: $100/1000000*m_{13}$	1, 2

## Vesienkäsittelyn massatase



05V424 = vakuumilauhdesäiliö

04V403 = vedenerotusäiliö

03V300 = korkeapaine-erotin

05P404A/B = vakuumpumput

V302 = kiertokaasun ja pesuveden erotin

V701 = öljy-vesierotin

C701 = hapanvesistripperi

T861 = jätevesilaitoksen syöttösäiliö