



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

89258

(15) Patentti myönnetty
Patent beviljat 10 09 1983

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 02F 9/00, 1/42, 1/70 // C 02F 1/20, 5/12,
B 01D 15/04, 19/04, B 01J 39/00, F 22D 11/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853154
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.08.85
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	11.12.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.08.85
(44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.93
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US84/02046
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
16.12.83 US 562001 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Ecolchem, Inc., 4545 Patent Road, Norfolk, Va. 23502, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Dickerson, Richard C., 1609 Moore's Lane, Virginia Beach, Va. 23455, USA, (US)
2. Miller, William S., 1037 Weathervane Court, Virginia Beach, Va. 23464, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Ruska & Co Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laitteisto hapen poistamiseksi vedestä
Förfarande och anläggning för avlägsnande av syre ur vatten

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DD C 149794 (C 01B 21/16), GB B 869751 (C 02b), US A 3985648 (C 02F 9/00),
US A 3870033 (C 02F 9/00), US A 4383920 (C 02F 9/00), US A 4049548 (B 01D 29/02),
US A 4642203 (G 21F 9/04),
Akol'zin, P.A. et al., Catalytic oxidation of hydrazine with atmospheric oxygen
dissolved in water, Preminenie Gidrazine na Teploenergeticheskikh Ustanovkakh
Elektrostansii, Izd. Energiya, Moskova 1973, pp. 22-31,
Martinola, F.B. et al., Saving Energy by Catalytic Reduction of Oxygen in Feedwater
Proceedings of the 41st International Water Conference, Pittsburgh, Pennsylvania,
Toukokuu 1980, pp. 77-83,
Hassler, Purification of Activated Carbon, Copyright 1974 Chemical Publishing Co. Inc.,
New York, N.Y., p. 51,
Guide to the Design of Secondary Systems and Their Components to Minimize
Oxygen-Induced Corrosion, by Bechtel Group Inc., maaliskuu 1982, pp. 4-28...4-34

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön mukaisessa hapenpoistomenetelmässä liuennutta
happia sisältävään nesteeseen lisätään hydratsiinia, jonka
jälkeen neste johdetaan aktiivihiili-pedin läpi liuenneen
hapen ja hydratsiinin välisen reaktion katalysoimiseksi,
jolloin hiilen epäpuhtauksia joutuu nesteeseen, ja epäpuh-
taudet poistetaan. Eräessä suoritussuorituksessa katalyysista
saatavan nesteen sisältämä reagoimaton hydratsiini poiste-
taan johtamalla neste ioninvaihtohartsin läpi.

Eräessä toisessa suoritussuorituksessa hydratsiinin avulla
tapahtuva ja aktiivihiilellä katalysoitu hapen poisto suo-
ritetaan laitteistossa, joka on sijoitettu liikkuvalla ko-
rokkeelle, ja menetelmään sisältyy lisäksi laitteiston
siirto regenerointipaikalle regeneroitavaksi.

Keksintö käsittää myös menetelmän toteuttamiseksi tar-
vittavan laitteiston.

I ett syreeliminering förfarande enligt uppfinningen tilläts hydrazin i den upplöst syre innehållande vätskan, varefter vätskan ledes igenom en aktivkolbädd för att katalysera reaktionen mellan syre och hydrazin, varvid kolets föroreningar hamnar i vätskan och föroreningarna avlägsnas. I en utföringsform avlägsnas oreagerat hydrazin i den från katalysen erhållna vätskan genom att leda vätskan igenom jonbytestarts.

I en annan utföringsform utföres den med tillhjälp av hydrazin skeende och med aktivkol katalyserade syreelimineringen i en anläggning, som placerats på en rörlig plattform, och till förfarandet hör dessutom anläggningens förflyttning till regenereringsplatsen för regenerering.

Uppfinningen omfattar även en anläggning för förfarandets förverkligande.

Menetelmä ja laitteisto hapen poistamiseksi vedestä

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laitteisto liuenneen hapen poistamiseksi nesteistä.

Menetelmiä liuenneen hapen poistamiseksi tarvitaan monilla eri aloilla. Lukuisilla eri teollisuuden aloilla, kuten virvoitusjuomien valmistuksessa, elektroniikassa, avaruustekniikassa, syväkairausruiskutuksissa ja energiantuotannossa, käytetään vettä suurina määriä, jolloin liuenneen hapen liian suuret pitoisuudet saattavat aiheuttaa monia ongelmia kuten tuotteen laadun huonontumista tai laitteiston vahingoittumista. Esimerkiksi energiantuotantolaitteistoissa ja vastaavissa on kierrätettävän kuuman veden sisältämä liuenut happi pääsyy korroosioon. Valtavien kustannuksien takia, joita syntyy vaihdettaessa energiantuotantolaitteistojen syöpyneitä osia, ei liuenneen hapen epätyydyttäviä pitoisuuksia voida sallia.

Tunnetuissa hapenpoistomenetelmissä hydratsiinia on käytetty voimakkaana pelkistäväne aineena estämään syöpymistä ja muita happipitoiseen veteen liittyviä ongelmia. Pieni määrä hydratsiinia lisätään veteen, jolloin se reagoi liuenneen hapen kanssa muodostaen tyypeä ja vettä. Myös energiantuotantolaitteistoissa kierrätettävään veteen, josta on happi poistettu, lisätään pieni määrä hydratsiinia. Kiertävän hydratsiini-vesiseoksen otaksutaan saavan aikaan magnetiitin muodostumisen laitteiston metallipinnoille hydratsiinin reagoiessa raudan kanssa, ja magnetiitti puolestaan suojaa syöpymiseltä. Hydratsiini pelkistää myös punaisen rautaoksidin kerrostumia, joita tyypillisesti muodostuu energiantuotantolaitteistoihin, ja jotka estävät lämmönsiirtoa ja aiheuttavat putkien murtumista. Tämän pelkistysreaktion tuote on magnetiitti, joka laskeutuu vesivirran pohjalle, josta se voidaan tehokkaasti ja taloudellisesti poistaa tuotantolaitteistosta.

Tiedetään, että hydratsiinin reaktiota liuenneen hapen kanssa voidaan katalysoida johtamalla hydratsiinin ja veden seos aktiivihiihilipedin läpi. F.R. Houghton & al "The Use of Activated Carbon with Hydrazine in the Treatment of Boiler Feedwater", International Water Conference, Bournemouth, England (1957) s. 54-58 ovat kuvanneet tällaista hapenpois-

tomenetelmää, jossa keittimen syöttövedeen, joka sisältää 5-7 ppm liuennutta happea, lisätään hydratsiinia 30-70 prosenttia yli liunneen hapen kanssa reagoimaan tarvittavan stökiometrisen määrän. Hydratsiinia sisältävä vesi johdetaan sitten aktiivihilipedin läpi ja sen jälkeen suoraan keittimeen.

Huolimatta eduista, joita alan ammattimies voisi odottaa katalysoidulta hapenpoistomenetelmältä, tunnetun tekniikan tason mukainen aktiivihillen katalysoima hapenpoisto hydratsiinilla on lähes täysin jätetty alalla vaille huomiota, johtuen useista tunnettuihin menetelmiin liittyvistä haitoista.

Ensinnäkin tunnettujen menetelmien mukaisissa katalysoiduissa hapenpoistomenetelmissä joutuu epäpuhtauksia, kuten reagoimatonta hydratsiinia ja hiilen epäpuhtauksia, nesteeseen, josta happi on poistettu. Tunnetuissa menetelmissä poistettaessa liuennutta happea jää nesteeseen sellaiset määrät reagoimatonta hydratsiinia, joita ei voida sallia silloin kun nestettä, kuten vettä, käytetään tietyissä kehittyneemmissä laitteissa tai puhtaiden tuotteiden valmistukseen. Muiden epätoivottujen vaikutusten ohella hydratsiini voi nostaa hapettoman veden johtokyvyn ja pH:n ei-toivotulle tasolle. Tunnetuissa menetelmissä joutuu myös hiilen epäpuhtauksia hapettomaan nesteeseen, joiden läsnäoloa ei myöskään voida sallia silloin, kun hapettomalta nesteeltä vaaditaan suurta puhtautta. Esimerkiksi energiantuotannossa tällaiset epäpuhtaudet tekevät tunnetut menetelmät käyttökelvottomiksi korkeapainelaitteistoissa, ja sen seurauksena hiilikatalysoidun hapenpoistomenetelmän merkittävät edut ovat jääneet hyödyntämättä.

Vaikkakin on toivottavaa, että vesi, josta happi on poistettu, sisältää tietyn määrän reagoimatonta hydratsiinia estämään syöpymistä energiantuotantolaitteistossa kierrätettäessä, ovat tunnetut menetelmät epätyydyttäviä siinä suhteessa, ettei niissä ole esitetty mitään keinoja hapenpoistosta jäävän reagoimattoman hydratsiinin määrän tehokkaaksi säätelemiseksi, jotta saataisiin optimimäärä hydratsiinia kiertoveteen. Täten valittaessa reagoitettavan hydratsiinin määrä hapenpoistovaiheeseen, saattaa jäljelle jäävä hydrat-

siinimäärä olla pienempi tai suurempi kuin kierrätysvaiheen optimimäärä. Mikäli hydratsiinin määrä kierrätysvaiheessa on liian pieni, menetetään hydratsiinin syöpymistä estävä vaikutus. Mikäli hydratsiinin määrä kierrätysvaiheessa on liian suuri, saattavat kiertävän veden johtokyky ja pH nousta epätydyttävän korkeiksi. Eräissä tunnetuissa menetelmissä on yritetty poistaa liian pienen jäljelle jääneen hydratsiinimäärän tuoma haitta lisäämällä laite hydratsiinin lisäämiseksi ennen kierrätystä. Tämän tyyppinen järjestely ei kuitenkaan auta silloin, kun hydratsiinin määrä on liian suuri, eikä silloin ole mahdollista käyttää muuta kuin hydratsiinia syöpymistä estävänä aineena kierrätysvaiheessa.

Eräs tekniikan tason puute on myös se, ettei ole täysin ymmärretty ja otettu huomioon hydratsiiniin liittyviä vaaroja. Hydratsiiniin ei liity ainoastaan merkittävä räjähdysvaara, erityisesti altistettaessa lämmölle tai hapettaville materiaaleille, vaan se on myös hyvin myrkyllinen nieltynä, hengitettynä ja jopa ihon kautta imeytyneenä, ja se ärsyttää voimakkaasti ihoa ja silmiä. Vahvistamattomien raporttien mukaan hydratsiini on yhteydessä syöpään. Tekniikan tasossa ei ole esitetty erityisiä varotoimenpiteitä hydratsiinin käsittelemiseksi hapenpoistomenetelmissä tai hydratsiinia sisältävien materiaalikerrosten käsittelemiseksi.

Siten on jo kauan ollut tarvetta kehittää parempi hiilikatalysoitu hydratsiinin avulla tapahtuva hapenpoistomenetelmä, jota voidaan käyttää taloudellisesti erilaisissa sovellutuksissa. Ihanteellista olisi, etteivät yllä mainitut haitat estäisi menetelmän käyttöä, vaan että kaikki katalysoidun reaktion tavanomaiset edut voitaisiin hyödyntää. Keksintö täyttää tämän tarpeen ja tuo myös muita etuja, jotka selviävät seuraavassa esitetystä.

Nyt on keksitty patenttivaatimuksissa määritellyt menetelmät ja laitteistot hapen poistamiseksi vedestä.

Keksinnön mukaisessa hapenpoistomenetelmässä hydratsiinia lisätään liuennutta happea sisältävään veteen, liuenneen hapen ja hydratsiinin välisen reaktion katalysoimiseksi, vesi johdetaan aktiivihiihlipeidin läpi, jolloin hiilen epäpuhtauksia joutuu nesteeseen, ja epäpuhtaudet poistetaan. Myös reagoimaton hydratsiini, jota on jäljellä nesteessä katalyyysin

jälkeen, poistetaan johtamalla neste ioninvaihtohartsien läpi. Eräässä suoritusmuodossa aktiivihiilellä katalysoitu, hydratsiinin avulla tapahtuva hapenpoistomenetelmä suoritetaan laitteistossa, joka on asennettu liikkuvalle korokkeelle, jolloin menetelmään kuuluu laitteiston siirto regenerointipaikalle regeneroitavaksi. Keksintö käsittää myös menetelmän toteuttamiseksi tarvittavan laitteiston.

Kuviossa 1 on kaaviomaisesti kuvattu keksinnön mukainen laitteisto.

Kuviossa 2 on kaaviomaisesti kuvattu keksinnön erään toisen sovellutusmuodon mukainen laitteisto, jossa on mahdollista ohjata nestevirtaus kulkemaan yhden tai useamman säiliön ohi.

Kuviossa 3 on kaaviomaisesti kuvattu keksinnön erään kolmannen sovellutusmuodon mukainen laitteisto, jossa keksintöön kuuluu suljettu, liikkuva koroke.

Kuten kuviossa 1 on esitetty keksintö käsittää putken 12, jossa on tuloaukko 14 happea sisältävän nesteen vastaanottamiseksi ja poistoaukko 16 hapettoman nesteen poistamiseksi. Putki on yhdistetty säiliöihin 18, jotka on kytketty rinnan ja jotka sisältävät aktiivihiiltä 20 niin, että putkessa 12 virtaava neste kulkee hiilen läpi, kuten piirroksen nuolet osoittavat. Putki on myös yhdistetty säiliöihin 22, jotka on kytketty rinnan ja jotka sisältävät ioninvaihtohartsia 24 niin, että putkessa virtaava neste kulkee myös ioninvaihtohartsin läpi. Ennenkuin putkessa virtaava neste joutuu kosketukseen aktiivihiilen kanssa, siihen pumpataan hydratsiinia 26 hydratsiinisäiliöstä 28 hydratsiinipumpun 30 avulla.

Neste, joka johdetaan tuloaukkoon 14, on mahdollisesti demineralisoitu, ja siihen voi olla liuenneena happea aina kyllästymispisteeseen asti vallitsevissa lämpötila- ja paineolosuhteissa. Nesteen lämpötila voi vaihdella laajasti aivan nesteen jäätymispisteen yläpuolella olevasta lämpötilasta lämpötilaan, jossa ioninvaihtohartsi ei vielä vahingoitu.

Hydratsiini voidaan lisätä hydratsiinipumpun 30 avulla puhtaana tai vesiliuoksena, mutta liuosta pidetään parempana konsentroidun hydratsiinin käyttöön liittyvien räjähdys- ja tulipalovaarojen vähentämiseksi tai poistamiseksi. Voidaan

käyttää katalysoitua tai katalysoimatonta hydratsiinia tu-
loksellisesti. Mieluummin käytetään katalysoimatonta hydrat-
siinia sen halvemman hinnan vuoksi. Kehittyneemmät energian-
5 tuotantolaitteet, kuten ydinvoimageneraattorit, saattavat
myöskin vahingoittaa katalyyttijäänteistä, kuten koboltista,
joita mahdollisesti jää veteen, josta happi on poistettu
katalysoidun hydratsiinin avulla. Suositeltavassa sovellu-
tusmuodossa käytetään Scav-ox'ia, Olin Chemical Company'n
10 valmistamaa katalysoimattoman hydratsiinin 35-prosenttista
vesiliuosta.

Hydratsiinipumppu 30 on mikä tahansa tavanomainen laite,
jolla voidaan annostella mitattu määrä nestettä. Pumpun si-
säseinämät ja myös putket 32 ja 34, jotka joutuvat kosketuk-
siin hydratsiiniliuoksen kanssa, ovat materiaaleista, jotka
15 kestävät hydratsiinin voimakkaan pelkistävän vaikutuksen,
kuten ruostumattomasta teräksestä.

On tarpeen käyttää vain sellainen määrä hydratsiinia, jo-
ka on riittävä reagoimaan nesteeseen liuenneena olevan hapen
kanssa. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että hydratsiinia
20 tarvitaan vain noin 10-20 prosenttia yli stökiometrisen mää-
rän, jotta reaktio hapen kanssa olisi täydellinen. Kun kek-
sinnön toteuttamiseksi tarvittava hydratsiinin määrä on pie-
nempi kuin tunnetuissa menetelmissä, saavutetaan huomattava
etu siinä, että hydratsiinikustannukset pienenevät, ja koska
25 käsitellään pienempiä hydratsiinin määriä, myös käsittelyyn
liittyvät vaarat pienenevät.

On tärkeätä, ettei kohdan 36, jossa hydratsiini lisätään
putkeen 12, ja aktiivihiilipetien 18 välille ole asennettu
mitään sellaista laitetta, joka poistaisi hydratsiinia.
30 Liuenneen hapen ja hydratsiinin välisen reaktion katalysoi-
miseksi hydratsiinin ja nesteen seos johdetaan aktiivihiilen
20 läpi. Aktiivihiili voi olla mitä tahansa kaupallisesti
saatavaa aktiivihiiltä, ja eräässä suositeltavassa suoritus-
muodossa käytetään WV-G aktiivihiiltä, jota valmistaa Co-
35 vington, Virginia.

Kun neste on sekoitettu hydratsiinin kanssa ja se on kul-
kenut hiilipetien läpi, sisältää hapeton neste, joka poistuu
säiliöistä 18, tavallisesti reagoimatonta hydratsiinia ja
hiilen epäpuhtauksia. Reagoimatonta hydratsiinia on läsnä,

koska reaktioon käytetään edullisesti suurempaa kuin stökiometristä hydratsiinin määrää, kuten edellä on esitetty. Koska käsiteltävässä nesteessä olevan liuenneen hapen määrä saattaa vaihdella, kuten silloin kun neste on varastosäiliöstä tai kunnallistekniikasta peräisin olevaa vettä, vaihtelee reagoimattoman hydratsiinin määrä silloin, kun hydratsiinia lisätään aina tietty kiinteä määrä kohdassa 36 riippumatta liuenneen hapen määrästä.

Hiilen epäpuhtauksia on läsnä, koska niitä huuhtoutuu nesteeseen sen kulkiessa hiilipedin läpi. Hiilen epäpuhtauksina voi olla monia erilaisia aineita, jotka ovat haitallisia silloin, kun vaaditaan korkealaatuista hapetonta nestettä. Monia hiiliperäisiä raaka-aineita, kuten puu, koksi, pähkinänkuoret ja kiviöljykoksi, käytetään aktiivihiilen valmistukseen, ja epäpuhtaudet vaihtelevat käytetystä raaka-aineesta riippuen. Riippumatta siitä, mitä raaka-ainetta käytetään, epäpuhtautena on todennäköisesti myös hiilihiukkasia.

Ioninvaihtohartsiksi 24 valitaan parhaiten sekapetihartsiksi. Sekapetihartsin muodostavat mikä tahansa kaupallisesti saatavissa oleva voimakkaasti hapen kationinvaihtohartsiksi, kuten Ionac C-249, ja voimakkaasti emäksinen anionin-vaihtohartsiksi, kuten Ionac ASB-1. Ionac-hartseja valmistaa Sybron Corporation of Birmingham, New Jersey.

Ioninvaihtohartsiksi 24 ei yleensä suodata kaikkia hapetomassa vedessä olevia hiilihiukkasia. Jotta hiilihiukkaset saataisiin poistetuksi suodatin 38, joka sisältää suodattavaa ainetta 40, asennetaan putken 12 yhteyteen säiliöiden 22 ja ulostuloaukon 16 välille. Suodattavan aineen hiukkaskoko valitaan siten, että hiilihiukkasten kulkeutuminen estyy, ja on havaittu, että tähän tarkoitukseen sopiva hiukkaskoko on 100 mikronia tai sitä pienempi. Suositeltavassa suoritusmuodossa ainakin osa hiilihiukkasista poistetaan myös pesemällä aktiivihiili ennen käyttöä. Aktiivihiili voidaan pestä vedellä, jota ei ole demineralisoitu, mutta hiili absorboi tyypillisesti vedessä olevia mineraaleja, jotka sitten voivat huuhtoutua epäpuhtauksiksi hapenpoistovaiheessa. Tämän ongelman välttämiseksi on suositeltavaa käyttää demineralisoitua vettä pesuun.

Edellä esitetystä ilmenee, että käyttämällä sekapetihartsia sekä reagoimaton hydratsiini että tietyt hiilen epäpuhtaudet saadaan poistetuksi. Siten on edullista käyttää sekapetihartsia. Eräässä toisessa suoritusmuodossa on putken

5 12 yhteyteen, alavirtaan säiliöistä 18 asennettu sarjaan kationihartsisäiliö ja anionihartsisäiliö.

Kuviossa 1 kuvatun keksinnön mukaisesti sekä reagoimaton hydratsiini että hiilen epäpuhtaudet poistetaan tehokkaasti ja taloudellisesti. Jopa sellaisissa tapauksissa, joissa on

10 suotavaa, että hapeton neste sisältää ennalta määrätyn määrän hydratsiinia, on keksinnön mukainen hydratsiinin täydellinen poisto hyödyllistä, sillä silloin on mahdollista lisätä haluttu määrä hydratsiinia tarvitsematta jatkuvasti valvoa ja säätää hapenpoistovaiheesta jääneen hydratsiinin

15 määrää. Energiantuotannossa hydratsiinin täydellinen poisto on myös edullista silloin, kun halutaan käyttää jotain muuta ainetta kuin hydratsiinia generaattorilaitteissa kiertävänä korroosionestoaineena.

Kuvio 2 esittää suoritusmuotoa, joka on vaihtoehto sille, että ensin poistetaan kaikki reagoimaton hydratsiini ja sen

20 jälkeen lisätään haluttu määrä hydratsiinia. Tässä suoritusmuodossa hydratsiinia 42 pumpataan pumpulla 44 putkeen 46, missä se sekoittuu liuennutta happea sisältävän veden kanssa. Vesi ja hydratsiini johdetaan aktiivihieltä 50 sisältävien säiliöiden 48 läpi, ja säiliöistä 48 poistuvasta liuoksesta mitataan jäljelle jääneen hydratsiinin määrä kemiallisella analysaattorilla 50. Analysaattori säätelee venttiiliä 52 siten, että kun reagoimattoman hydratsiinin määrä on poistovirrassa toivottua suurempi, venttiili kääntää ainakin osan ohitusputkessa 56 kulkevasta vedestä kulkemaan ionin-

25 vaihtohartsin 54 läpi. Siitä osasta nestevirtaa, joka kulkee hartsin 54 läpi poistuu hydratsiini toisin kuin putkessa 56 kulkevasta nestevirrasta. Säättämällä näitä osavirtauksia voidaan kohdassa 58 poistovirrassa oleva hydratsiinimäärä

30 tilavuusyksikköä kohti säätää tehokkaasti ja tarkasti.

35 Kun analysaattori 50 havaitsee reagoimattoman hydratsiinin määrän pienemmäksi kuin toivottua, analysaattori voi käynnistää toisen hydratsiinipumpun 60 tarvittavan hydratsiinimäärän 62 lisäämiseksi. Kuitenkin mieluummin vältetään

tämä lisäystarve lisäämällä jo aluksi hydratsiinia 42 niin paljon, että analysaattorin 50 havaitsema määrä on aina sama tai suurempi kuin toivottu määrä.

5 Hydratsiiniin liittyviä vaaroja on käsitelty edellä, ja jotkut näistä vaaroista ovat jäljellä silloinkin, kun hydratsiini on laimeina vesiliuoksinaan. Esimerkiksi silloin kun hydratsiiniliuos johdetaan aktiivihilipedin tai ioninvaihtohartsipetien läpi, saattaa peteihin kerääntyä reagoimatonta hydratsiinia. Näiden petien käsitleminen saattaa 10 olla terveydelle vaarallista. Kun käsittelyn suorittavat kokemattomat henkilöt hapettoman nesteen käyttöpaikalla, terveysriskit moninkertaistuvat.

Kuvion 3 mukaisessa suoritusmuodossa vaaroja, jotka liittyvät hydratsiinin käyttöön hapenpoistomenetelmässä, on vähennetty tai ne on kokonaan poistettu. Tässä suoritusmuodossa veden hapenpoistolaitteisto on sijoitettu ympäröidylle 15 liikkuvalla korokkeelle 64.

Liikkuvalla korokkeella oleva laitteisto on samanlainen kuin kuviossa 1. Kuvion 3 mukaiseen laitteistoon kuuluu putki 68, johon tulee happea sisältävä vesi. Putkessa on sisään-tuloaukko 70, joka on irrotettavasti yhdistetty käsiteltävän veden lähteeseen, ja poistoaukko 72, joka on irrotettavasti yhdistetty energiantuotantolaitteistoon 74. Putkessa kulkeva syöttövesi saapuu korokkeen toiseen päähän, ja 25 hydratsiinia 76 pumpataan putkeen 68 pumpulla 78. Veden ja hydratsiinin seos johdetaan sitten aktiivihililtä 82 sisältävän säiliön 80 läpi. Sen jälkeen vesi kulkee säiliöiden 84 läpi, joissa on kationinvaihtohartsipedit 86, ja säiliöiden 88 läpi, joissa on anioninvaihtohartsipedit 90, jotta reagoimaton hydratsiini ja hiilen epäpuhtaudet saadaan poistetuksi ja vesi demineralisoiduksi. Vesi johdetaan sitten säiliön 92 läpi, missä on puhdistin 94. Poistoaukon 72 lähellä voidaan hydratsiinipumpun 100 avulla lisätä syöttö- 35 veteen hydratsiinia 96, jota on toisessa hydratsiinisäiliössä 98. Koska reagoimatonta hydratsiinia ei ole syöttövedessä siinä kohdassa, missä pumpu 100 on yhteydessä putkeen 68, ei tarvita laitteita reagoimattoman hydratsiinin määrän mittaamiseksi, ja koko kierrätysvaiheessa tarvittava optimi-

määrä hydratsiinia voidaan lisätä. Suodatin 108 poistaa ioninvaihtohartsipetien läpi kulkeutuneet hiilihiukkaset.

Kuvion 3 mukaisesta järjestelystä seuraa lukuisia etuja. Ensinnäkin liikkuva, ympäröity koroke 64 tekee mahdolliseksi pitää hydratsiinin käyttöön liittyvät laitteet erillään energiantuotantolaitteistosta. Tällä tavoin saadaan hydratsiinin käyttöön liittyvät vaarat mahdollisimman pieniksi.

Toinen kuvion 3 mukaisen sovellutusmuodon tärkeä piirre on se, että koroke 64 on liikkuva. Täten, kun hapen poistamiseksi on käsitelty sellainen määrä vettä, että aktiivihiihi ja hartsit täytyy regeneroida tai vaihtaa, voidaan vaunu siirtää regenerointipaikkaan, missä koulutetut työntekijät voivat regeneroida laitteiston erikoisvälinein, jolloin riski on mahdollisimman pieni. Tällä tavoin eivät energiantuotantopaikalla tai muilla paikoilla olevat työntekijät joudu tekemisiin hydratsiinihöyryjen ja aktiivihiiheen sekä muihin hartseihin kerääntyneen hydratsiinin kanssa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat esillä olevan keksinnön sovellutuksia käytäntöön. Keksinnön toteuttamiseksi sopivia säiliöitä, venttiilejä, putkia ja muuta välineistöä kuvataan US-patentissa 4 383 920, joka tässä mainitaan viitteenä.

Esimerkki 1

Kaksivaiheisesta suolanpoistosta saatavasta vesivirrasta, joka sisältää noin 8-10 miljoonasosaa liuennutta happea, poistetaan happi keksinnön mukaisesti. Vesivirtaa johdetaan 416-2044 litraa minuutissa, yleensä nopeudella 1893 dm³/min, laitteistoon, joka käsittää hydratsiinipumpun, kuusi rinnakkain asennettua aktiivihiihisäiliötä ja kuusi rinnakkain asennettua sekapetisäiliötä.

Hydratsiinin 35-prosenttista liuosta lisätään vesivirtaan siten, että virtausnopeuksien suhde on 1,5 litraa tunnissa hydratsiiniliuosta / 378,5 litraa minuutissa vettä. Ensimmäisten 3,5 tunnin aikana saadaan tuotetta, jossa on liuennutta happea vähemmän kuin 0,1 miljoonasosaa. Hydratsiiniliuoksen syöttönopeutta vähennetään sitten asteittain siten, että virtausnopeuksien suhteeksi tulee 0,76 litraa tunnissa hydratsiiniliuosta / 378,5 litraa minuutissa vettä. Kun tällä nopeudella on toimittu menestyksekkäästi 36 tunnin ajan, hydratsiiniliuoksen lisäysnopeutta vähennetään asteit-

tain nopeudeksi 0,57 dm³/min. Tässä esimerkissä on huomattu, että keskimäärin 8,9 miljoonasosan hydratsiinilisäys vesivirtaan on riittävä.

Hydratsiiniliuoksen lisäyksen jälkeen virta johdetaan aktiivihiilisäiliöiden läpi. Jokainen säiliö sisältää 0,17 m³ aktiivihiiltä, yhteensä säiliöt sisältävät siten 1,02 m³ hiiltä. Sen jälkeen virta johdetaan sekapetien läpi, joista jokainen peti sisältää 0,27 m³ sekahartsia, yhteensä siis 1,62 m³.

Esimerkin 1 mukainen tuote, joka on demineralisoitu ja josta on happi poistettu, sisältää vähemmän kuin 10 miljardisosaa liuennutta happea ja vähemmän kuin 1 miljardisosaa hydratsiinia. Kun laitteisto oli ollut pitempään pois käytöstä, oli liunneen hapen määrä suhteellisen korkea käynnistysvaiheessa, jolloin hydratsiinin syöttönopeutta nostettiin väliaikaisesti.

Esimerkki 2

Lauhdutinvedestä tai demineralisoidusta käyttövedestä, joissa on liuennutta happea 0,5 miljardisosaa - 10 miljoonasosaa ja joiden johtokyky on $1\mu\Omega^{-1}$, poistetaan happi keksinnön mukaisesti. Syöttövirtaa käsitellään laitteistossa, johon kuuluu hydratsiinipumppu, kolme rinnakkain asennettua aktiivihiilisäiliötä ja kolme myös rinnakkain asennettua sekapetisäiliötä ja jatkuvatoiminen hapen tarkkailulaite.

Syöttövettä johdetaan laitteistoon nopeudella 492-1779 dm³/min. Syöttöveden happipitoisuus vaihtelee. Demineralisoidun käyttöveden happipitoisuus on korkea (useita miljoonasosia) ja lauhdutinveden happipitoisuus on matala (vähemmän kuin 1 miljoonasosa).

Kun syöttövesi johdetaan laitteistoon, siihen pumpataan hydratsiinin 35-prosenttista liuosta. Ensimmäisen 24 tunnin aikana virtausnopeuksien suhde on 0,76 litraa tunnissa hydratsiiniliuosta / 378,5 litraa minuutissa syöttövettä. Seuraavan 24 tunnin aikana hydratsiinin syöttönopeutta vähennetään asteittain siten, että hydratsiiniliuoksen syöttönopeus on pienimmillään 0,076 dm³/min syöttöveden, joka sisältää 1 miljoonasosaa liuennutta happea, 378,5 dm³/min -suuruista virtausta kohden. Stökiometrinen suhde on 0,06 dm³/min

hydratsiiniliuosta / 378,5 dm³/min vettä, joka sisältää 1 miljoonasosaa liuennutta happea.

5 Kun hydratsiini on lisätty syöttövedeen, seos johdetaan kolmen aktiivihiiლისäiliön läpi. Jokainen säiliö sisältää 0,17 m³ aktiivihiihtä, yhteensä säiliöt sisältävät siten 0,51 m³ hiiltä. Vesi johdetaan sen jälkeen kolmen sekapedin läpi, joista jokainen sisältää 0,27 m³ sekahartseja, yhteensä siis 0,81 m³. Jatkuvatoiminen liuenneen hapen tarkkailulaite mittaa käsitellyn veden liuenneen hapen pitoisuutta, ja sen jälkeen vesi siirretään varastosäiliöön. Käsitelty 10 vesi sisältää 2-19 miljardisosaa liuennutta happea. Veden johtokyky, joka on 6 μΩ⁻¹ hiilisäiliöiden jälkeen, vähenee alle yhden μΩ⁻¹:n, tyypillisesti 0,2 μΩ⁻¹:iin, veden kuljettua sekapedtien läpi.

15 On selvää, että keksinnön piirissä voidaan tässä yksityiskohtaisesti kuvattuja keksinnön toteuttamistapoja muunnella ja tehdä niihin lisäyksiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hapen poistamiseksi vedestä, jossa menetelmässä ensimmäisessä vaiheessa hydratsiinia ja liuennutta hap-
5 pea sisältävää vettä johdetaan aktiivihiilipedin läpi hydratsiin-
in ja liuenneen hapen välisen reaktion katalysoimiseksi, jolloin veteen joutuu liuennetta hiilen epäpuhtauksia sekä mahdollisesti myös liukenemattomia epäpuhtauksia, **tunnettu**
10 siitä, että toisessa vaiheessa poistetaan ainakin osa mainituista liuenneteistä epäpuhtauksista ja reagoimattomasta hydratsiinista johtamalla vesi voimakkaasti happaman kationin-
vaihtohartsin ja voimakkaasti emäksisen anioninvaihtohartsin läpi, ja että haluttaessa toisessa vaiheessa poistetaan ainakin osa mahdollisista liukenemattomista epäpuhtauksista johtamalla vesi myös suodattimen läpi.
- 15 2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että voimakkaasti hapen kationinvaihtohartsi ja voimakkaasti emäksinen anioninvaihtohartsi muodostavat sekapetihartsin.
3. Vaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hartsi toimii suodattimena.
- 20 4. Jonkin vaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen ensimmäistä vaihetta aktiivihiili pestään hiilen epäpuhtauksien vähentämiseksi.
5. Vaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pesu suoritetaan demineralisoidulla vedellä.
- 25 6. Jonkin vaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisen vaiheen jälkeen vettä, josta happi on poistettu, kierrätetään voimalaitoksessa siten, etteivät epäpuhtaudet ja reagoimaton hydratsiini kierrä mainitussa laitoksessa.
- 30 7. Jonkin vaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hydratsiini on katalysoimatonta hydratsiinia.
8. Jonkin vaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen ensimmäistä vaihetta vettä demineralisoidaan.
- 35 9. Jonkin vaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisen vaiheen jälkeen lisätään veteen ennalta määrätty määrä generaattorilaitteiden syöpymistä estävää ainetta.

10. Jonkin vaatimuksen 1 - 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kun aktiivihiili ja hartsit täytyy regeneroida, siirretään laitteisto, jossa ensimmäinen ja toinen vaihe on suoritettu, regenerointipaikalle, jossa regenerointi suoritetaan.

5

11. Laitteisto hapen poistamiseksi vedestä, joka käsittää putken veden virtausta varten, hydratsiinisäiliön, pumpun hydratsiinin lisäämiseksi säiliöstä putkeen, putkeen yhteydessä olevan pumpun jälkeen sijoitetun aktiivihiilipedin hydratsiinin ja liuenneen hapen välisen reaktion katalysoimiseksi, ja välineistön liuenneden hiilen epäpuhtauksien ja reagoimattoman hydratsiinin poistamiseksi, **tunnettu** siitä, että epäpuhtauksien poistovälineistö käsittää voimakkaasti happaman kationinvaihtohartsin ja voimakkaasti emäksisen anioninvaihtohartsin, jotka on sijoitettu aktiivihiilipedin jälkeen.

10

15

12. Vaatimuksen 11 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että kationinvaihtohartsi ja anioninvaihtohartsi ovat sekape-tihartsin muodossa.

20

13. Vaatimuksen 11 tai 12 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että se käsittää lisäksi suodattimen liukenemattomien hiilen epäpuhtauksien poistamiseksi.

25

14. Jonkin vaatimuksen 11 - 13 mukainen laitteisto, **tunnettu** siitä, että se käsittää lisäksi liikkuvan korokkeen (64), jolle ainakin aktiivihiilipeti ja ioninvaihtohartsit on sijoitettu.

Patentkrav

1. Förfarande för borttagning av syre ur vatten, i vilket förfarande i ett första steg vattnet, som innehåller löst syre och hydrazin, bringas i kontakt med en bädd av aktivt kol för att katalysera en reaktion mellan hydrazin och det lösta syret, vilket resulterar i ett vatten, som innehåller lösta kolföreningar och eventuellt också olösliga föreningar, **kännetecknat** av, att i ett andra steg åtminstone en del av lösta föreningar och oreagerat hydrazin borttages genom att leda vattnet genom ett starkt surt katjonbytarharts och ett starkt basiskt anjonbytarharts, och att vid önskan i det andra steget åtminstone en del av de eventuella olösliga föreningarna borttages genom att leda vattnet också genom ett filter.
2. Förfarande enligt krav 1, **kännetecknat** av, att det starkt sura katjonbytarhartset och det starkt basiska anjonbytarhartset bildar en bädd av blandat harts.
3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, **kännetecknat** av, att hartset fungerar som filtret.
4. Förfarande enligt något av kraven 1 - 3, **kännetecknat** av, att före det första steget backtvättas det aktiva kolet för att reducera mängden kolföreningar.
5. Förfarande enligt krav 5, **kännetecknat** av, att backtvättningen utföres med avsaltat vatten.
6. Förfarande enligt något av kraven 1 - 5, **kännetecknat** av, att efter det andra steget det från syre befriade vattnet cirkuleras i ett kraftverk på sådant sätt, att föreningarna och det oreagerade hydrazinet inte cirkuleras i nämnda verk.
7. Förfarande enligt något av kraven 1 - 6, **kännetecknat** av, att hydrazinet utgöres av icke-katalyserat hydrazin.
8. Förfarande enligt något av kraven 1 - 7, **kännetecknat** av, att före det första steget vattnet avsaltas.
9. Förfarande enligt något av kraven 1 - 8, **kännetecknat** av, att efter det andra steget en i förväg bestämd mängd av en korrosionsinhiberande substans tillsättes till vattnet.
10. Förfarande enligt något av kraven 1 - 9, **kännetecknat** av, att när det aktiva kolet och hartsen bös regenereras, apparaturen, i vilken det första steget och det andra steget

har utförts, transporteras till en regenereringsstation där regenereringen utföres.

5 11. Syreborttagningsapparat för borttagning av syre ur vatten, vilken innefattar en ledning för transporter av vattnet, en hydrazinbehållare, en pump, avpassad för att 10 pumpa hydrazin från behållaren till ledningen, en bädd av aktivt kol i förbindelse med ledningen nedströms pumpen, för att katalysera en reaktion mellan hydrazinet och löst syre, och ett medel för borttagning av lösta kolföreningar och oreagerat hydrazin, **kännetecknad** av, att medlet för borttagning av oföreningar omfattar ett starkt surt katjonbytarharts och ett starkt basiskt anjonbytarharts som har placerats nedströms bädden med aktivt kol.

15 12. Apparat enligt krav 11, **kännetecknad** av, att katjonbytarhartset och anjonbytarhartset föreligger i form av en bädd med blandat harts.

13. Apparat enligt krav 11 eller 12, **kännetecknad** av, att den vidare omfattar ett filter för borttagning av olösta kolföreningar.

20 14. Apparat enligt något av krav 11 - 13, **kännetecknad** av, att den vidare innefattar en rörlig plattform (64), på vilken är placerad åtminstone bädden av aktivt kol och nämnda jonbytarhartsen.

FIG. 1.

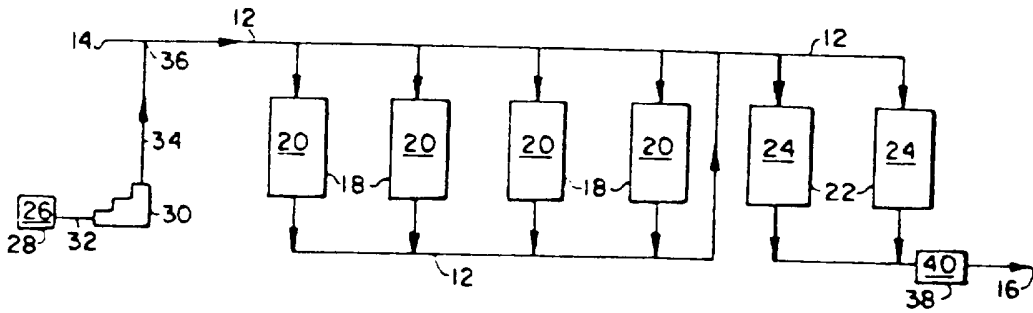


FIG. 2.

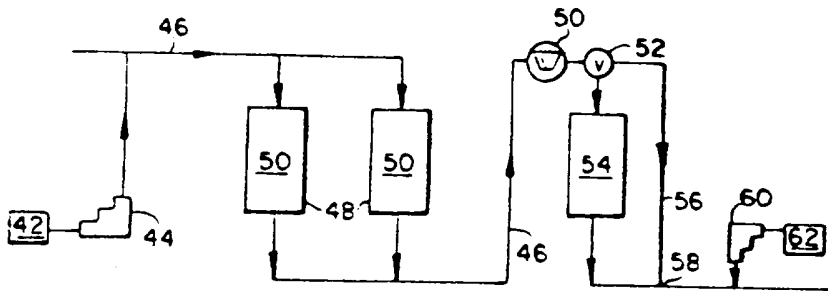


FIG. 3.

