

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Iina Laxman
Suolanpoiston toiminnan optimointi
voimalaitosympäristössä

Insinööritö 5.5.2010

Ohjaajat: laboratoriomestari Tarmo Mansner
asiantuntija Jani Vuorinen

Ohjaava opettaja: yliopettaja Marja-Terttu Huttu

Metropolia Ammattikorkeakoulu Insinöörityön tiivistelmä

Tekijä Otsikko	Ina Laxman Suolanpoiston toiminnan optimointi voimalaitosympäristössä
Sivumäärä Aika	95 sivua 5.5.2010
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Tutkinto	insinööri (AMK)
Ohjaajat Ohjaava opettaja	laboratoriomestari Tarmo Mansner & asiantuntija Jani Vuorinen yliopettaja Marja-Terttu Huttu
<p>Työn tarkoituksena oli kartoittaa Martinlaakson voimalaitokselle marraskuussa 2008 hankitun käänteisosmoosilaitteiston vaikutuksia lisäveden valmistusprosessiin ja laatuun sekä optimoida suolanpoiston toimintaa.</p> <p>Työn teoriaosassa käytiin läpi ioninvaihtohartsien ominaisuuksia, ioninvaihdon toimintaa ja käänteisosmoosiin liittyvää teoriaa. Kokeellisessa osassa selvitettiin raakaveden koostumus kahden raakavesianalyysin perusteella ja suoritettiin kapasiteettiajo sekä muita mittauksia, joiden avulla tutkittiin ioninvaihtosarjan ja hiilidioksidin poistotornin toimintaa käytännössä. Lisäksi arvioitiin käänteisosmoosin vaikutusta suolanpoiston käyttökustannuksiin.</p> <p>Raakavesianalyysien tulosten pohjalta määritettiin tarkasteltavalle ioninvaihtosarjalle laskennalliset jakson pituudet eri vesijakeita käytettäessä. Kapasiteettiajon perusteella saatiin määritettyä sarjalle kokeellinen jakson pituus ilman käänteisosmoosia. Todettiin myös kationinvaihtimen elvytystason olevan riittävä ja anioninvaihtomassojen rajoittavan kokonaisjakson pituutta. Kapasiteettiajon jälkeen kerättiin vertailuarvoja ioninvaihtosarjalta käänteisosmoosin ollessa käytössä ja havaittiin raakaveden johtokyvyn olevan mahdollisesti liian alhainen ioninvaihdon toiminnan kannalta. Todettiin käänteisosmoosin pidentävän jaksoa huomattavasti ja vähentävän ioninvaihtosarjojen elvytystiheyttä. Hiilidioksidin poistotornin toiminnasta ei saatu näyttöä ja sen arveltiin olevan melko hyödytön käänteisosmoosia käytettäessä.</p> <p>Käyttökustannusten todettiin laskeneen merkittävästi ioninvaihtosarjojen harvemman elvytystarpeen myötä ja käänteisosmoosilaitteiston takaisinmaksuajaksi saatiin reilu vuosi.</p>	
Hakusanat	suolanpoisto, ioninvaihto, käänteisosmoosi

Author Title	Iina Laxman Optimizing the performance of deionization in a power plant environment
Number of Pages Date	95 5 May 2010
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructors Supervisor	Tarmo Mansner, Power Plant Chemist & Jani Vuorinen, Specialist Marja-Terttu Huttu, Principal Lecturer
<p>The purpose of this final year project was to examine the effects of the 2008-purchased reverse osmosis facility on the production of supplementary water in Martinlaakso's power plant and to optimize the performance of deionization. The theoretical part of the project report includes theory about ion exchange resins, the performance of ion exchange and reverse osmosis. In the experimental part, the composition of raw water was determined and a capacity test run as well as some other measurements were made. The performance of the carbon dioxide tower and the effects of reverse osmosis on capital costs were also studied.</p> <p>On the basis of the raw water analyses, the period length for ion exchange with different water fractions was determined. By means of the capacity test run an empirical cycle length without reverse osmosis was found for the ion exchange process. The results of the capacity test run showed that the regeneration level of the cation exchange resin was sufficient and that the limiting factor in the total cycle length was anion exchange resins. After the capacity test run some parameters of ion exchange were observed when reverse osmosis was used and it was noticed that the conductivity of the raw water may be too low for efficient performance of ion exchange. In addition, reverse osmosis makes the period length very much longer and reduces the regeneration frequency of ion exchange. The tests did not yield any evidence of the efficiency or necessity of the carbon dioxide tower when reverse osmosis is used. The capital costs of deionization have decreased significantly, thanks to reverse osmosis and the less frequent need for regeneration. The payback period for reverse osmosis was a little over one year.</p>	
Keywords	deionization, ion exchange, reverse osmosis

Sisällys

1	Johdanto.....	8
2	Voimalaitoksen vedenkäsittely	9
2.1	Pehmennys.....	10
2.2	Käänteisosmoosi	11
2.3	Kiintoainesuodatus.....	12
2.4	Ioninvaihto.....	12
2.5	Vedenkäsittelyyn liittyvät altaat ja säiliöt	14
2.5.1	Raakavesiallas.....	14
2.5.2	Neutralointiallas.....	14
2.5.3	Lisävesi- eli tasaussäiliö.....	14
2.5.4	Elvytyskemikaalien varastosäiliöt.....	15
2.5.5	Sekavesiallas.....	15
3	Lisäveden valmistusprosessin seuranta ja ohjaus	16
3.1	Prosessivesien seuranta yleisesti	16
3.2	Ioninvaihto.....	16
3.2.1	Ioninvaihtosarjoille johdettavan veden määrä	16
3.2.2	Ioninvaihtosarjoille johdettavan veden laatu	17
3.2.3	Vuotojen seuranta.....	17
3.2.4	Hiilidioksidin poistotorni	18
3.3	Käänteisosmoosi	18
3.3.1	Käyntiohjaus	18
3.3.2	Toiminnan seuranta	19
3.3.3	Aktiivihili- ja esisuodatin.....	20
4	Ioninvaihtohartsit	21
4.1	Rakenne ja hartsityypit	21
4.1.1	Runko eli matriisi	21
4.1.2	Vahvat kationinvaihtohartsit.....	22
4.1.3	Vahvat anioninvaihtohartsit.....	23
4.1.4	Heikot kationinvaihtohartsit	23
4.1.5	Heikot anioninvaihtohartsit.....	23
4.2	Ominaisuuksia.....	23
4.2.1	Partikkelikoko.....	24
4.2.2	Huokoisuus	25
4.2.3	Ristisilloitusaste.....	25
4.2.4	Tiheys ja tilavuus.....	25
4.2.5	Kosteuspitoisuus.....	26
4.2.6	Suolanpilkkomiskapasiteetti	27
4.3	Käsittelystä	27

4.3.1	Kuljetus ja varastointi	27
4.3.2	Jäätyminen ja kuivuminen	27
4.4	Saastuminen.....	28
4.4.1	Kalsiumsulfaatin muodostuminen.....	28
4.4.2	Raudan aiheuttama saastuminen.....	28
4.4.3	Orgaanisen materiaalin kertyminen.....	28
4.4.4	Bakteerien pesiytyminen.....	29
4.5	Käyttöikä ja stabiilisuus.....	29
4.5.1	Käyttöiän arviointi.....	29
4.5.2	Stabiiliuteen vaikuttavia tekijöitä.....	30
5	Ioninvaihdon toiminta.....	32
5.1	Käyttöjakso.....	32
5.1.1	Systeemin tasapaino.....	33
5.1.2	pH:n vaikutus.....	34
5.1.3	Selektiivisyys.....	34
5.1.4	Kapasiteetti.....	35
5.2	Ehtyminen.....	36
5.3	Elvytysjakso.....	38
5.3.1	Vastavirtahuuhtelu.....	38
5.3.2	Elvytyskemikaalien annostelu.....	38
5.3.3	Huuhtelut.....	39
5.3.4	Elvytystaso.....	39
6	Käänteisosmoosin teoriaa.....	41
6.1	Elementtirakenteet.....	41
6.1.1	Levykehys.....	41
6.1.2	Putki.....	41
6.1.3	Onttokuitu.....	42
6.1.4	Spiraali.....	42
6.2	Membraanimateriaalit.....	43
6.2.1	Selluloosa-asetaatti.....	43
6.2.2	Polyamidi.....	44
6.2.3	Polysulfoni.....	45
6.3	Laitteiston ominaisuuksia.....	46
6.3.1	Kapasiteetti ja koko.....	46
6.3.2	Permeaatin määrä ja saantoaste.....	46
6.3.3	Suolujen pidätyskyky ja kaasut.....	47
6.3.4	Virtausten kulku.....	48
6.3.5	Paineen tuotto.....	48
6.3.6	Nettopaine-ero.....	49
6.3.7	Osmoottinen paine.....	49
6.3.8	Hydraulinen paine-ero.....	50
6.4	Esikäsittely.....	50
6.4.1	Pehmennys.....	51

6.4.2	pH:n säätö	51
6.4.3	Aktiivihiihliuodatus	51
6.4.4	Pelkistävien kemikaalien lisäys	52
6.5	Seurannan parametreja.....	53
6.5.1	Esisuodattimen paine-ero.....	53
6.5.2	Paine pumpun imupuolella	53
6.5.3	Syötön, konsentraatin ja permeaatin paineet	54
6.5.4	Syötön ja permeaatin johtokyky	54
6.5.5	Virtausnopeudet.....	54
6.5.6	Syötön pH	55
6.5.7	Lämpötila	55
6.5.8	Käyttömäärän mittaus	56
6.5.9	Kovuus ja hapettumispotentiaali	56
6.6	Arvojen normalisointi	56
6.6.1	Hydraulinen paine-ero.....	57
6.6.2	Permeaatin virtaus	57
6.7	Kalvojen likaantumisen ennakointi.....	58
6.7.1	Likaantumispotentiaali.....	58
6.7.2	Saostumispotentiaali.....	59
6.8	Kalvojen likaantuminen ja pesu	61
6.8.1	Pesutarpeen arviointi	61
6.8.2	Kalvojen pesu	62
6.9	Käyttöikä ja -kustannukset	63
7	Kokeellinen osio ja tulokset	64
7.1	Raakavesianalyysit.....	64
7.1.1	Raakaveden muodostuminen	64
7.1.2	Raakaveden koostumus.....	65
7.2	Kapasiteettiajo	69
7.2.1	Tutkittavat hartsit.....	69
7.2.2	Laskennalliset kapasiteetit	69
7.2.3	Laskennalliset jakson pituudet.....	71
7.2.4	Kokeellinen kapasiteetti.....	74
7.3	Hiiidioksidin poistotornin toiminnan tutkiminen.....	77
7.4	Käyttökustannusten vertailu	78
7.5	Käytännön toimenpiteet.....	79
8	Johtopäätökset	80
8.1	Hartsien käyttöikä	80
8.2	Käyttökapasiteetti.....	80
8.3	Elvytyskemikaalien määrät ja elvytystasot.....	81
8.4	Raakaveden laatu	81
8.5	Käänteisosmoosin esikäsittely.....	82
8.5.1	Aktiivihiihliuodatus	82
8.5.2	Pehmennyksen merkitys	82

8.6	Hiilidioksidin poistotornin käyttötärpeen arviointi.....	83
9	Yhteenveto.....	84
	Lähteet.....	86
	Liitteet.....	88
	LIITE 1: Raakavesianalyysien tulokset.....	89
	LIITE 2: Asiaa alkaliteetista (p- ja m-luvuista) ja hiilidioksidista.....	90
	LIITE 3: Kapasiteettiajon mittaustuloksia.....	91
	LIITE 4: Mittaustuloksia ioninvaihtosarjalta RO:n kanssa.....	93

1 Johdanto

Tämä insinöörityö on tehty Vantaan Energia Oy:lle Martinlaakson voimalaitoksella Vantaalla 1.6.2009 ja 5.5.2010 välisenä aikana.

Vantaan Energia Oy on yksi Suomen suurimmista kaupunkienergiayhtiöistä, ja sen omistavat Vantaan (60 %) ja Helsingin (40 %) kaupungit. Vantaan Energia Oy tuottaa ja myy sähköä ja kaukolämpöä, minkä lisäksi se tarjoaa maakaasua ja höyryä teollisuuden tarpeisiin. Yhtiö vastaa myös kaukolämpöverkostojen rakentamisesta ja huollosta Vantaan alueella. [1]

Martinlaakson voimalaitos tuottaa noin puolet Vantaan Energian myymästä sähköstä ja suurimman osan kaukolämmöstä. Voimalaitoksen polttoaineina käytetään ympäristöystävällistä maakaasua sekä kivihiihtä. 60 % tuotetusta kokonaisenergiasta saadaan maakaasusta ja loput 40 % kivihiilestä. Kesäaikana noin neljä kuukautta toimitaan pelkällä maakaasulla. [1; 2]

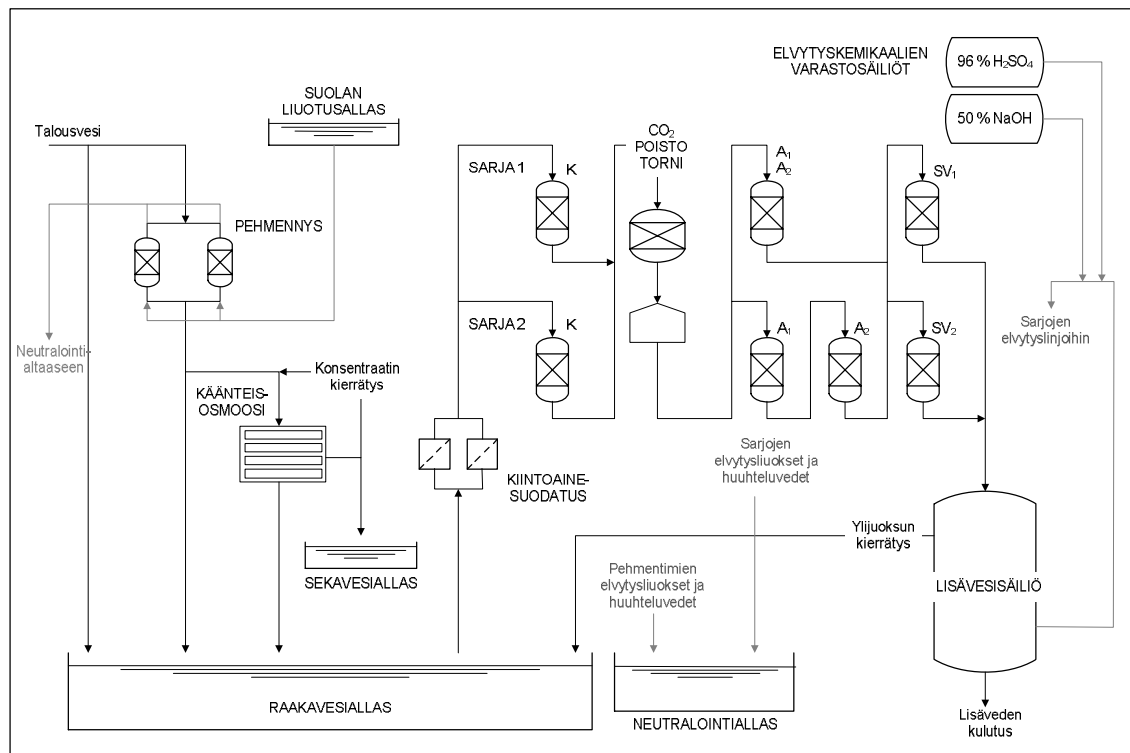
Martinlaakson voimalaitos rakentuu kolmesta osasta: kahdesta höyrykattilan ja turbiinilaitoksen sisältävästä osakokonaisuudesta sekä kaasuturbiinilaitoksesta, johon kuuluu oma lämmöntalteenottokattila. Kaikkien edellä mainittujen yhteenlaskettu sähköteho on noin 195 MW ja lämpöteho 330 MW. Hiilikattiloiden savukaasut puhdistetaan rikinpoistolaitoksella, jossa savukaasuista poistetaan rikkidioksidiä, pääosa raskasmetalleista ja useita muita haitallisia aineita. Vuonna 2008 otettiin käyttöön myös ns. apukattila, jota käytetään esim. käynnistyksissä. Apukattilan lämpöteho on noin 6 MW. [1; 2]

Työn tarkoituksena oli kartoittaa käänteisosmoosilaitteiston hankinnan vaikutuksia voimalaitoksen lisäveden valmistusprosessiin ja laatuun sekä mahdollisesti parantaa lisävesiproessiin liittyvän suolanpoiston toimintaa. Tässä työssä suolanpoistolla tarkoitetaan käänteisosmoosia ja/tai ioninvaihtoa.

2 Voimalaitoksen vedenkäsittely

Martinlaakson voimalaitoksella sähköntuotanto olisi mahdotonta ilman vettä. Korkeissa paineissa ja lämpötiloissa pienetkin pitoisuudet erilaisia epäpuhtauksia voivat aiheuttaa ongelmia, joten laitoksella kiertävien prosessivesien tulee olla erittäin puhtaita. Epäpuhtauksista aiheutuvia ongelmia ovat esimerkiksi kerrostumat lämpöpinnoilla ja turbiinin siivissä sekä korrosio vesi-höyrypiirissä. [2]

Teoriassa voimalaitoksella on suljettu vesikierto eli vettä ei häviä mihinkään eikä sitä synnymistään, mutta käytännössä mm. kattiloiden ulospuhallukset ja erilaiset vuodot aiheuttavat lisäveden tarvetta. Martinlaakson voimalaitoksella lisävedtä valmistetaan kaupungin talousvedestä mm. pehmennyksen, käänteisosmoosin ja suolanpoiston avulla. Lisäveden valmistusprosessi Martinlaakson voimalaitoksella on kuvattu pää piirteittäin kuvassa 1. [2]



Kuva 1. Martinlaakson voimalaitoksen vedenkäsittelykaavio.

Kaukolämpövesi kiertää erillisessä putkistossa, joten sen laatu ei vaikuta vesi-höyrykiertoon. Kaukolämpövedettä puhdistetaan kiintoainesuodatuksella sekä pehmennyksellä ja siihen lisätään pyraniinia (väriainetta) mahdollisten vuotojen havaitsemisen helpottamiseksi. Kaukolämpöveden kiintoainesuodatus toteutetaan kynttilä- eli patruunasuodattimella. Pehmennykseen käytetään samanlaista kationinvaihdinta kuin prosessivesienkin käsittelyyn, mutta kaukolämmön pehmennyssuodatin on hieman isompi ja kestää korkeampaa lämpötilaa. Tässä työssä keskitytään jatkossa vain prosessivesien käsittelyyn. [2]

2.1 Pehmennys

Veden pehmennyksellä tarkoitetaan kalsium- ja magnesiumionien eli ns. kovuussuolojen poistamista. Yleensä veden pehennys tapahtuu ioninvaihtomassalla täytetyssä suodattimessa, jossa kovuussuolat vaihtuvat natriumioneihin. Pehmennyssuodattimen toimintaperiaate on sama kuin suolanpoistossa, mutta pehennys ei vaikuta pH-arvoon. [3]

Voimalaitokselle sisään tuleva talousvesi johdetaan ensimmäiseksi pehmennyssuodattimien läpi. Suodattimia on kaksi, ja ne on kytketty rinnakkain toisen ollessa käytössä ja toisen varalla. Jos lisävedettä ei tarvita, suodatin käy minimikierrolla. Muissa tapauksissa pehmennetty vesi ohjataan käänteisosmoosilaitteistolle (tai raakavesialtaaseen). Pehmennyssuodattimet ovat rakenteeltaan ja kokonsa puolesta samanlaisia: 2,7 kuution vetoisia teräksestä valmistettuja kumioituja paineastioita. Suodattimien ehtymistä seurataan päivittäin kovuusmäärittysten avulla. Jos kovuutta on havaittavissa, suodatin on elvytettävä. [2]

Elvytyksessä hartsin läpi johdetaan elvytyskemikaalia, jolloin käytön aikana ioninvaihtohartsiin sitoutuneet kovuussuolat vaihtuvat natriumioneiksi. Elvytyskemikaalina käytetään natriumkloridin eli ruokasuolan kylläistä vesiliuosta noin 10–15-prosenttiseksi laimennettuna. [2; 3]

2.2 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosi eli RO (*Reverse Osmosis*) perustuu käänteiseen osmoosiin. Luonnossa esiintyy paljon ns. puoliläpäiseviä kalvoja, jotka päästävät lävitseen esimerkiksi vettä, mutta eivät siihen liuenneita aineita. Osmosilla tarkoitetaan aineiden liikkumista tällaisen kalvon läpi, missä siirtyminen tapahtuu luonnon lakien mukaiseen suuntaan. Kun kalvon eri puolien välillä vallitsee esim. konsentraatioero, pyrkii kalvo tasaamaan eroa päästämällä liuotinta vahvemman liuoksen puolelle. Tästä aiheutuu hydrostaattista painetta, jota kutsutaan osmoottiseksi paineeksi. Kun painetta nostetaan tarpeeksi vahvemman liuoksen puolella, liuotteen siirtyminen tapahtuu käänteiseen suuntaan eli puhdasta vettä siirtyä laimeammalle puolelle. Käänteisosmoosin käyttöön liittyvää teoriaa käsitellään luvussa 6. [3]



Kuva 2. Käänteisosmoosilaitteisto Martinlaakson voimalaitoksella.

Voimalaitokselle marraskuussa 2008 hankittu käänteisosmoosilaitteisto (kuva 2) käsittelee pehmenyysuodattimilta tulevaa vettä ja sen tuottama permeaatti johdetaan raakavesialta-

seen. Ennen käänteisosmoosin patruunoille ajamista vesi johdetaan aktiivihiili- ja esisuodattimen läpi. Aktiivihiilisuodatuksella poistetaan vedestä aktiivinen kloori, joka voi vahingoittaa kalvoja ja lyhentää niiden käyttöikää. Kloorin poiston lisäksi aktiivihiilisuodatin pitää kiintoainetta, jonka poistamisesta huolehtii myös esisuodatin. Martinlaakson voimalaitoksen käänteisosmoosilaitteistossa on neljä spiraalielementtiä, joiden sisällä on polyamidimembraanit. Laitteisto hankittiin käytettynä, mutta membraanit uusittiin asennuksen yhteydessä. [2; 4]

2.3 Kiintoainesuodatus

Ennen raakavesialtaasta suolanpoistoon pumppaamista vesi johdetaan kahden rinnakkaisen hiekkasuodattimen läpi. Suodattimien tehtävänä on suojella ioninvaihtimia likaantumiselta, mikäli raakavesialtaaseen päätyy kiintoainetta. [2]

2.4 Ioninvaihto

Ioninvaihdolla toteutettavassa suolanpoistossa veden sisältämät ei-toivotut ionit vaihdetaan vety- tai hydroksidi-ioneihin. Ioninvaihto jaetaan kationien (positiivisten ionien) ja anionien (negatiivisten ionien) vaihtoon. Kun halutaan poistaa sekä positiiviset että negatiiviset ionit, toteutetaan täyssuolanpoisto käyttämällä peräkkäin kationien ja anionien vaihtoa. Tällöin eri vaihtotapahtumissa reaktiotuotteina syntyneet vety- ja hydroksidi-ionit muodostavat vettä. Erilaisten ioninvaihtohartsien ominaisuuksia ja ioninvaihdon toimintaa käsitellään luvuissa 4 ja 5. [3]

Martinlaakson voimalaitoksella ioninvaihto koostuu kahdesta sarjasta. Sarja 1 käsittää yhden kationinvaihtimen sekä yhden anioninvaihtimen (kuva 3). Sarjan 1 molempien vaihtimien sisällä on sekä heikkoa että vahvaa ioninvaihtomassaa. Sarja 2 koostuu puolestaan kolmesta vaihtimesta: kationinvaihtimesta, jonka sisällä on sekä heikkoa että vahvaa massaa, heikosta anioninvaihtimesta ja vahvasta anioninvaihtimesta. Tässä työssä keskitytään jatkossa vain sarjaan 1, ellei toisin mainita. [2]



Kuva 3. Ioninvaihtosarja 1 Martinlaakson voimalaitoksella.

Varsinaisten suolanpoistosarjojen 1 ja 2 lisäksi ioninvaihtokokonaisuuteen kuuluu kaksi sekavaihdinta sekä hiilidioksidin poistotorni. Molemmat sekavaihtimet sisältävät vahvaa kationin- ja anioninvaihtohartsia. Yleensä sekavaihdinta 1 käytetään sarjan 1 kanssa ja sekavaihdinta 2 sarjan 2 kanssa, mutta poikkeamatilanteiden varalta myös ristiin ajo on mahdollista. [2]

Sarjat 1 ja 2 käyttävät samaa hiilidioksidin poistotornia, jonka kautta vesi kulkeutuu kationinvaihtimelta anioninvaihtoon. Hiilidioksidin poistotornissa täytekappaleiden pintoja pitkin alaspäin valuvasta vedestä siirtyy kaasumaisia aineita vastavirtaan puhallettavaan ilmavirtaan (strippaus, desorptio). Ilmavirtaus otetaan ympäröivästä ilmasta puhaltimen avulla suodattimen läpi. [2]

2.5 Vedenkäsittelyyn liittyvät altaat ja säiliöt

2.5.1 Raakavesiallas

Raakavesiallas ei nimestään huolimatta sisällä perinteisesti raakavetenä ymmärrettyä Suomen luonnon pinta- tai pohjavettä. Raakavesialtaaseen johdetaan lähinnä pehmenettyä, käänteisosmoosilla käsiteltyä talousvettä ja lisävesisäiliön ylijuoksua. Tarvittaessa raakavesiallasta täytetään myös pehmenetyllä talousvedellä tai jopa talousvedellä sellaisenaan, mikä on kuitenkin harvinaisempaa. Raakavesialtaan tilavuus on 100 m³. Voimalaitoksen jäähdytysjärjestelmä toimii raakavedellä, joten myös kyseinen kierto saattaa vaikuttaa raakaveden laatuun. [2]

2.5.2 Neutralointiallas

Neutralointialtaaseen johdetaan kaikki korkean tai matalan pH:n omaavat jätevedet, kuten esim. ioninvaihtimien elvytysvedet ja laboratorion viemäröinnin kautta tulevat jätevedet (kemikaalit yms.). Neutralointialtaassa vettä sekoitetaan kierrättämällä ja sen pH:ta mitataan. Jos pH ei ole tarpeeksi lähellä neutraalia, voidaan sitä säätää happoa tai emästä lisäämällä. Jos ja kun pH on välillä 7–10, voidaan neutralointialtaan vesi tyhjentää kaupungin jätevesiviemäriin. Neutralointialtaan tilavuus on 100 m³. [2]

2.5.3 Lisävesi- eli tasaussäiliö

Lisävesisäiliöön johdetaan ioninvaihdon tuottamaa puhdasta vettä. Sen tarkoituksena on tasata veden kulutushuippuja, jos lisäveden tarve kasvaa tai sen valmistusprosessissa ilmaantuu häiriöitä. Yleensä kylmän lisäveden säiliö on lähes täynnä. Lisävesisäiliössä on pinnan korkeuden mittausta, jonka perusteella automaatiojärjestelmä ohjaa mm. ioninvaihtoon pumpattavan veden määrää. Säiliön ollessa täynnä käytössä oleva ioninvaihtosarja käy minimivirtauksella ja säiliön ylijouksu kierrätetään takaisin raakavesialtaaseen. Lisävesisäiliön tilavuus on 300 m³ ja se sijaitsee ulkotiloissa. [2]

2.5.4 Elvytyskemikaalien varastosäiliöt

Väkevälle 93 % rikkihapolle ja 50 % natriumhydroksidille on omat 10 m³:n vetoiset varastosäiliönsä, joista kemikaalia pumpataan elvytyksien yhteydessä laimennusveden joukkoon sopiva määrä. Suolahapolle ei ole olemassa laitoksella omaa kiinteää varastosäiliötä. Suolahappoa pumpataan tarvittaessa suoraan pihalle kuljetettavasta kontista elvytyskeskuksen kautta puhdistettaviin kohteisiin. [2]

2.5.5 Sekavesiallas

Sekavesialtaaseen johdetaan käänteisosmoosin konsentraatti ym. keruuvesiä, joita voidaan hyödyntää rikinpoistolaitoksessa. Rikinpoistolaitoksella kulutettavien vesien ei tarvitse olla puhtaita, vaan tietty suolapitoisuus on jopa toivottavaa, koska se parantaa kiertöpölyn koostumusta. [2]

3 Lisäveden valmistusprosessin seuranta ja ohjaus

3.1 Prosessivesien seuranta yleisesti

Prosessivesien laatua seurataan osittain jatkuvatoimisesti analysaattoreiden avulla ja osittain säännöllisesti käsin tehtävien analyysien avulla. Kriittisimpiä, päivittäin tehtäviä analyysijä ovat pehmenneen veden ja raakaveden kovuudet, kattilavesien silikaattipitoisuudet sekä syöttövesien hydratsiinipitoisuudet. Näiden lisäksi mitataan pH syöttö- ja kattilavesistä sekä johtokyvyt kattilavesistä. Voimalaitoksen laboratoriossa on tärkeimpiä voimalaitoksen toimintaa indikoivia mittauksia varten jatkuvatoimiset natrium-, silikaatti- ja happianalysaattorit, jotka on liitetty automaatiojärjestelmään. Myös pH:ta ja johtokykyä mitataan jatkuvatoimisesti useissa kohteissa. [5]

Monista seurattavista kohteista tulee näytteenottolinjat suoraan laboratorion omalle näytepisteelle. Laboratorion näytepisteeltä saa näytteitä kattila-, syöttö- ja lauhdevesien ohella myös mm. kationin- ja vahvojen anionin- sekä sekavaihtimien jälkeen. [5]

Martinlaakson voimalaitoksella on käytössä Metso DNA -automaatiojärjestelmä, jonka avulla prosesseja seurataan ja ohjataan. Tämän työn kannalta oleellinen automaatiikka liittyy ioninvaihdon ja käänteisosmoosin toimintaan. [2]

3.2 Ioninvaihto

3.2.1 Ioninvaihtosarjoille johdettavan veden määrä

Ioninvaihtoon johdetun raakaveden määrää mitataan todellisina ja tehollisina kuutioina. Todellisten kuutioiden määrä perustuu pelkkään virtausmittaukseen, ja tehollisten kuutioiden laskenta ottaa huomioon myös veden laadun johtokykymittauksen perusteella. Johtokyvyn ja massakonsentraation välinen riippuvuus on määritelty automaatiojärjestelmään

standardisarjan avulla. Automaatiojärjestelmä antaa hälytyksen, kun asetettu ajojakso on kulunut loppuun tehollisten kuutioiden perusteella. [2]

Sarjoille johdettavan veden hetkellinen määrä ilmaistaan käyttöliittymässä massavirtauksena, ja se vaihtelee välillä 5,5–10,0 kg/s. Massavirtausta säätelevä pumppu saa ohjauksen automaatiojärjestelmältä lisävesisäiliön pinnan korkeuden mukaan. Kun säiliö on täynnä, ioninvaihto käy minimivirtauksella. [2]

3.2.2 Ioninvaihtosarjoille johdettavan veden laatu

Ioninvaihdon syöttöveden laatua mitataan johtokyvyn ja lämpötilan avulla. Sarjoille syötettävän raakaveden johtokyky on tavallisesti RO:n ollessa käytössä noin 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja noin 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kun RO on ohitettuna (kuva 10). Raakaveden lämpötila on tavallisesti välillä 18–22 °C. Koska ioninvaihtohartsit eivät kestä korkeita lämpötiloja, automaatiojärjestelmä on ohjelmoitu lisäämään sarjoille pumpattavan veden joukkoon viileää talousvettä lämpötilan noustessa yli 22 °C:n. [2]

3.2.3 Vuotojen seuranta

Kationinvaihtimen jälkeen mitataan johtokykyä. Johtokyvyn nousu kationinvaihtimen jälkeen on merkki siitä, että vahva kationinvaihtomassa toimii ja pilkkoo neutraalit suolat. Natriumvuodon suuruus voidaan tarvittaessa määrittää käsinäytteestä. Kationinvaihtimen tavoin muidenkin massojen jälkeen on mahdollista ottaa käsinäyte eli molempien anioninvaihtomassojen ja sekavaihtimen alaosassa on näytteenottolinjat. Heikon kationinvaihtomassan jälkeen ei ole näytteenottolinjaa. [2; 6]

Vahvan anionin ja sekavaihtimen jälkeen mitataan johtokykyä ja silikaattipitoisuutta. Automaatio antaa hälytyksen silikaattipitoisuuden tai johtokyvyn noustessa. Mikäli johtokyky vahvan anionin tai sekavaihtimen jälkeen kasvaa tarpeeksi, automaatiojärjestelmä ajaa sar-

jan automaattisesti alas. Sekavaihtimen jälkeen hälytys- ja alasarajat ovat pienempiä kuin vahvan anioninvaihtimen jälkeen. [2]

Kentällä on painemittarit, joista voidaan seurata kunkin hartsipatjan aiheuttamaa painehäviötä. Painehäviön nouseminen saattaa olla merkki kontaminaatiosta tai rakenteen suurmääräisestä hajoamisesta. Kaikissa vaihtimissa on vähintään 2 näkölasia. [2]

3.2.4 Hiilidioksidin poistotorni

Hiilidioksidin poistotornin ”käytössä olo” perustuu siihen, onko puhallin päällä vai ei. Puhallinta voidaan operoida käyttöliittymän kautta. Oli puhallin päällä tai ei, kationinvaihtimelta tuleva vesi kiertää joka tapauksessa poistotornin kautta. Automaatiossa toimin toimintaan liittyviä mittauksia ei ole, mutta ennen tornia ja sen jälkeen on mahdollisuus ottaa käsinäyte; kationinvaihtimen jälkeen oleva näytteenottolinja edustaa tilannetta ennen tornia, ja hiilidioksidin poistotornin jälkeinen näytelinja sijaitsee anioninvaihtosäiliön yläosassa. [2]

3.3 Käänteisosmoosi

3.3.1 Käyntiohjaus

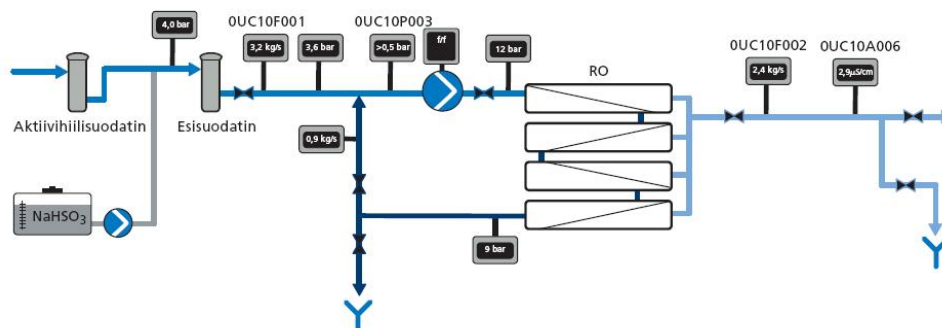
Käänteisosmoosilaitteisto käynnistyy ja sammuu raakavesialtaan pinnan mukaan. Kun raakavesialtaan pinnankorkeus laskee 70 %:iin, RO käynnistyy, ja kun pinta saavuttaa 80 % maksimista, RO sammuu. Prosentuaalisia pinnankorkeuden asetusarvoja voidaan muuttaa tarvittaessa. Mikäli kylmän lisäveden määrä säiliössä laskee alle 288 m³:n, käänteisosmoosi käynnistyy sen perusteella, vaikka raakavesialtaan pinta olisikin yli 80 %. Käänteisosmoosi saa käyntikäskyn myös sarjojen ja pehmenyysuodattimien elvytyksistä. [2; 4]

Laitteistossa on manuaalikytkin, jolla voidaan estää laitteiston käynnistyminen automaatiojärjestelmän käskystä. Kun käänteisosmoosi ohitetaan, kytkin tulee asettaa asentoon ”0”. Kytkimen avulla laitteisto voidaan käynnistää myös ilman automaatiojärjestelmän käynti-

käskyä ja sammuttaa, vaikka käyntikäsky olisi päällä. Jos kytkin jätetään manuaalisen käynnistyksen jälkeen asentoon ”1”, laitteisto siirtyy automaattiajolle ja pysähtyy lopulta automaattisesti käyntikäskyn poistuessa. Laite on suunniteltu käynnistymään automaattisesti sähkökatkoksen jälkeen. [4]

3.3.2 Toiminnan seuranta

Käänteisosmoosilaitteiston toimintaa seurataan tarkkailemalla virtauksia, paineita ja johtokykyä (kuva 4). Laitteistolta automaatiojärjestelmään lähteviä mittauksia ovat syötön ja permeaatin virtaukset sekä permeaatin johtokyky, jonka hälytysraja on $5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Tavallisesti permeaatin johtokyky on välillä $1\text{--}3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Tulovirtaus laitteistolle on suunnilleen $3,5\text{--}4,0 \text{ kg/s}$ ja permeaatin virtaus $2,5\text{--}3,0 \text{ kg/s}$. Permeaatin virtaus aiheuttaa hälytyksen noustessaan yli $4,4 \text{ kg/s}$ tai laskiessaan nolnaan. [7]



Kuva 4. Toiminnan seurantaan liittyvät parametrit käänteisosmoosilaitteistossa. (4)

Pumpun imupuolen paineen laskeminen alle $0,5 \text{ bar}$:iin aiheuttaa hälytystiedon aktivoitumisen automaatiojärjestelmässä ja pumpun pysähtymisen. Myös pumpun käyntitieto näkyy automaatiojärjestelmässä. [4]

Kentältä seurattavia parametreja ovat paineet ennen pumppua, sen jälkeen (syöttöpaine) ja konsentraatissa, pumpun taajuus sekä tuloveden, permeaatin ja konsentraatin kierrätyksen virtaukset. Kentältä on luettavissa myös permeaatin johtokyky ja lämpötila sekä pumpun

taajuus. Suolojen pidätyskyvyn seurannan vuoksi kuukausittain tulisi määrittää natrium-, kloridi- ja silikaattipitoisuudet raakavedestä ja permeaatista. Permeaatin virtausmittarissa on laskuri, jossa näkyy laitteiston kaiken kaikkiaan tuottama permeaatin määrä kymmeninä litroina. Taulukkoon 1 on koottu kentältä luettavia arvoja kahtena eri ajankohtana. [2; 4]

Taulukko 1. Käänteisosmoosilaitteiston toimintaparametrien arvoja Martinlaakson voimalaitoksella joulukuussa 2008 ja huhtikuussa 2010. [8]

Virtaukset (m³/h)	12/2008	4/2010
Syöttö	11,7	12,5
Permeaatti	8,7	8,7
Kierrätys	3,3	1,1
Paineet (bar)		
Ennen esisuodatinta	4,0	3,8
Ennen pumpppua	3,6	3,4
Pumpun jälkeen	12,0	10,9
Konsentraatissa	9,0	8,3
Muut		
Permeaatin lämpötila (°C)	7,8	5,7
Permeaatin johtokyky (µS/cm)	2,9	2,0
Pumpun taajuus (Hz)	38	35

Käänteisosmoosilaitteistossa on hälytysvalo, sen kuittauspainike sekä painikkeet ja merkki-valot venttiileille. Kaikki hälytykset voidaan kuitata vain paikan päältä. Venttiilipainikkeista venttiilit voidaan tarvittaessa avata manuaalisesti, mikäli kytkin on asennossa ”0”. Vihreä valo painikkeessa osoittaa kyseisen venttiilin olevan auki. [4]

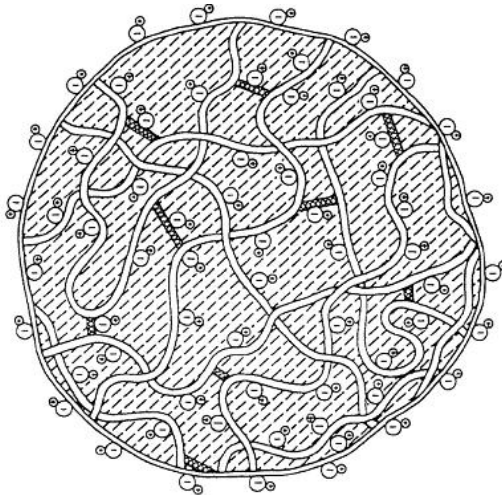
3.3.3 Aktiivihiili- ja esisuodatin

Aktiivihiilisuodattimen toimintaa seurataan käsimääritysten avulla mittaamalla vapaan kloorin määrää. Mikäli vapaan kloorin määrä aktiivihiilisuodatuksen jälkeen on yli 0,1 mg/l, suodatin on ehtynyt ja aktiivihiilipatruunat tulee vaihtaa. Esisuodattimen (patruunasuodatin) kuntoa seurataan sen aiheuttaman painehäviön perusteella. Kentällä on painemittari sekä ennen esisuodatinta että sen jälkeen. Tavallinen painehäviö patruunasuodattimessa on noin 0,5 bar, ja jos se kasvaa yli 1,5 bar:iin, patruunat on vaihdettava. [4]

4 Ioninvaihtohartsit

4.1 Rakenne ja hartsityypit

Ioninvaihtohartsit rakentuvat tukevasta liukenemattomasta rungosta eli matriisista ja siihen liitettävistä toiminnallisista eli funktionaalisista ryhmistä sekä niiden vastaioneista. Myös osmoottinen vesi tai liuotin voidaan ajatella osaksi rakennetta. Kuvassa 5 näkyy kationinvaihtohartsin rakenne. [9, s. 532]



Kuva 5. Kationinvaihtohartsin rakenne. [10]

Isommat, negatiivisesti varautuneet pallot kuvassa 5 kuvaavat funktionaalisia ryhmiä ja pienemmät positiivisesti varautuneet niiden vastaioneja. Vaaleammat nauhat kuvaavat styreenipolymeeriä ja tummemmat pätkät DVB-ristisilloituksia, jotka ovat liittyneet toisiinsa vinyyliryhmien kautta. [10]

4.1.1 Runko eli matriisi

Runkorakenteensa perusteella ioninvaihtohartsit luokitellaan styreeni- ja akryylirunkoisiin hartseihin. Styreenirunkoisia hartseja on valmistettu teollisesti suunnilleen vuodesta 1950

eteenpäin, ja hieman myöhemmin polystyreenirunkoisten hartsien rinnalle kehitettiin myös akryylimatriisista rakentuvia rinnakkaistuotteita. Matriisirakenteen kemialliset ominaisuudet vaikuttavat suuresti lopullisen ioninvaihtohartsin fysikaaliseen ja kemialliseen stabiiliuteen. [9, s. 533; 11]

Yleisin matriisityyppi kaupallisissa vahvoissa ioninvaihtohartseissa on styreeni-divinyylibentseenipolymeeri. Heikoissa hartseissa erilaisia matriisirakenteita on enemmän ja ne ovat monimutkaisempia. Styreeni-DVB-polymeerin valmistuksessa styreeniyksiköt eli monomeerit liitetään toisiinsa vinyyliryhmien kautta pitkiksi ketjuiksi eli polymeereiksi, jotka liitetään toisiinsa eli ristisilloitetaan DVB:n vinyyliryhmien avulla liukenemattomaksi kertamuoviksi. Suspendoitaessa monomeeriseos veteen polymeerit muodostavat erillisiä hartsipalloja. [9, s. 533]

Funktionaaliset ryhmät voidaan lisätä matriisiin yhden tai useamman kemiallisen reaktion avulla, ja heikkojen ioninvaihtohartsien tapauksessa ne voivat olla myös osana monomeeriseosta. Funktionaalisten ryhmien perusteella ioninvaihtohartsit on luokiteltu neljään ryhmään: kationin- ja anioninvaihtohartseihin, joista molemmista on olemassa sekä vahva että heikko versio. Näiden lisäksi vahvoja anioninvaihtohartseja on kahta tyyppiä, jotka ovat tyyppi 1 ja tyyppi 2. [9, s. 533 ja 547]

4.1.2 Vahvat kationinvaihtohartsit

Vahvat kationinvaihtohartsit valmistetaan sulfonoimalla matriisiin sisältämät bentseenirenkaat rikkihapolla, jolloin bentseenirenkasiin liittyy sulfoniryhmiä. Täten funktionaalinen ryhmä vahvoissa kationinvaihtohartseissa on sulfoniryhmä SO_3^- . Yhteen bentseenirenkaaseen kiinnittyy keskimäärin yksi sulfoniryhmä, jonka vahvuus happona on suunnilleen sama kuin kahdenarvoisella rikkihapolla. [9, s. 533–534]

4.1.3 Vahvat anioninvaihtohartsit

Vahvat anioninvaihtohartsit vaativat kaksi reaktiota. Ensin matriisi klorometyloidaan ja sitten aktivoidaan erilaisilla amiineilla hartsityypistä riippuen. Vahvoja anioninvaihtohartseja on kahta eri tyyppiä, joista tyyppin 1 aktivoimiseen käytetään trimetyyliamiinia ja tyyppin 2 aktivoimiseen dimetyylietanoliamiinia. Täten niillä on myös erilaiset funktionaaliset ryhmät, ja esim. tyyppin 1 funktionaalinen ryhmä on $N(CH_3)_3^+$. Tämä pieni rakenteellinen ero vaikuttaa huomattavasti hartsin ominaisuuksiin, kuten suhteellisiin selektiivisyyksiin ja lämpötilan kestoon. Molempien tyyppien vahvuus emäksenä vastaa suunnilleen natriumhydroksidin vahvuutta vesiliuoksessa. [9, s. 533–534]

4.1.4 Heikot kationinvaihtohartsit

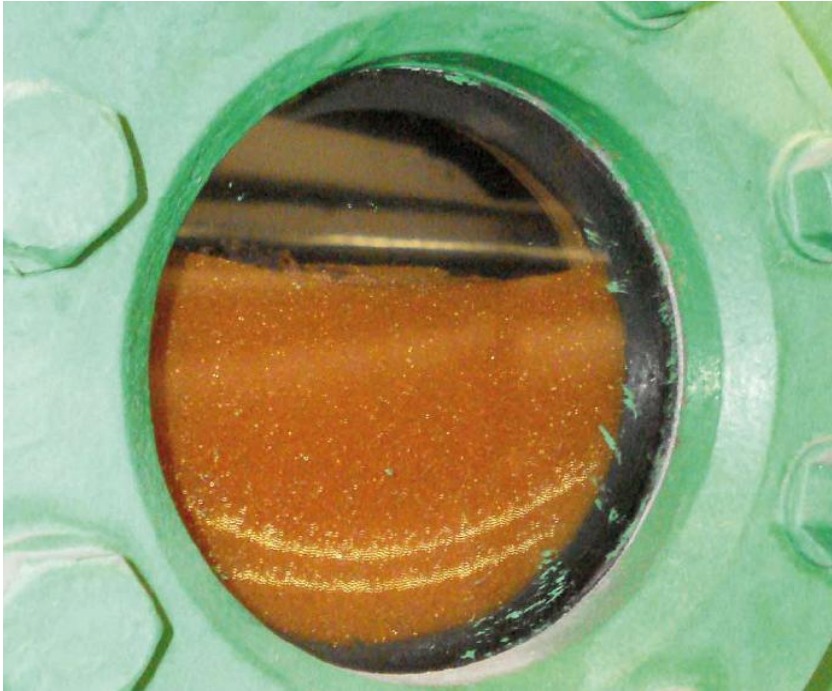
Heikot kationinvaihtohartsit rakentuvat usein divinyylibentseenin ja akryyli- tai metakryylihapon seospolymeereistä, joissa funktionaalisenä ryhmänä on karboksyyliiryhmä COO^- . [9, s. 547–548; 11]

4.1.5 Heikot anioninvaihtohartsit

Heikoissa anioninvaihtohartseissa käytettäviä matriisirakenteita on ainakin neljä, ja kunkin kanssa käytettäviä funktionaalisia ryhmiä saattaa olla useampia. Tyypillinen heikko anioninvaihtohartsit voi rakentua vahvojen hartsien tavoin esim. styreeni-DVB-matriisista, joka on aktivoitu tertiäärisellä dimetyyliamiinilla. [9, s. 548–549]

4.2 Ominaisuuksia

Hartsien toimintaan ja käyttöön vaikuttavia ominaisuuksia ovat partikkelikoko, huokoisuus, ristisilloitusaste, tiheys (tilavuus) ja kosteuspitoisuus. Lähes kaikki ominaisuudet riippuvat enemmän tai vähemmän toisistaan. Visuaalisesti hartsit muistuttavat hieman kalan mätiä (kuva 6). [9]



Kuva 6. Ioninvaihtohartsia näkölasin takana. [12]

Ioninvaihtohartsit ovat usein rusehtavan oransseja ja inerttihartsit valkoisia. Hartseja voidaan värjätä, jotta niiden erottaminen toisistaan olisi helpompaa esim. sekavaihtimissa. Jossain tapauksissa hartsit vaihtavat väriään; rautakontaminaatio voi värjätä hartsimassan punertavaksi ja orgaanisen aineen saastuttama hartsi saattaa tummua lähes mustaksi. [2; 6]

4.2.1 Partikkelikoko

Valmistuksen yhteydessä monomeerien seos suspendoidaan veteen, jossa ne polymerisoituvat muodostaen erillisiä hartsipalloja. Sekoituksen voimakkuus polymerisoinnin yhteydessä vaikuttaa keskimääräiseen partikkelikokoon. Ioninvaihto- ja inerttihartsien partikkelikoko vaihtelee välillä 0,3–4,0 mm. Inerttihartsien partikkelikoko on suurempi kuin varsinaisten ioninvaihtohartsien, jotta hajonneiden hartsien palaset ym. pääsevät kulkeutumaan pois hartsipatjasta. [9, s.533; 13]

4.2.2 Huokoisuus

Huokoisuuden perusteella hartsit luokitellaan mikrohuokoisiin eli geelimäisiin ja makrohuokoisiin hartseihin. Mikrohuokoisten hartsien huokoisuus on pienempi, ja ne ovat läpinäkyviä tai -kuultavia. Huokoisuus vaikuttaa mm. hartsin vedenpidätyskykyyn. [9, s. 560; 11]

Hartsien huokoisuuteen voidaan vaikuttaa valmistuksen yhteydessä monomeeriseokseen liittävä kolmannen komponentin määrällä. Komponentti valitaan siten, että se liukenee monomeeriseokseen, muttei polymeereihin, ja se voidaan tislata polymerisoinnin jälkeen pois. Myös DVB:n määrä vaikuttaa huokoisuuteen; sen määrän tulee olla suurempi, jotta matriisi ei hajoa kolmannen komponentin poiston jälkeen. Suuri DVB:n määrä aiheuttaa puolestaan ongelmia sulfonoinnin ja klorometyloinnin yhteydessä, joten huokoisuus ei voi olla kovin suuri. [9, s. 560; 11]

4.2.3 Ristisilloitusaste

Divinyylibentseenin määrää hartseissa kuvataan ristisilloitusasteella. Partikkelikoon tavoin ristisilloitusaste määräytyy polymerisoinnin alkuvaiheessa. Mitä suurempi ristisilloitusaste, sitä enemmän hartsimatriisi sisältää DVB-yksiköitä ja sitä vähemmän se pidättää/sisältää osmoottista vettä. Vähemmän vettä (enemmän DVB:ä) sisältävät hartsit omaavat suuremman kapasiteetin ja ovat selektiivisempiä eri ioneja kohtaan. Esimerkiksi selektiivisyyksiä ilmoitetaan usein eri ristisilloitusasteilla. [9, s.533 ja 540]

4.2.4 Tiheys ja tilavuus

Ioninvaihtomassan tiheys ja sen viemä tilavuus riippuu siitä, missä muodossa se on. Ehtyneen massan sanotaan olevan suolamuodossa ja elvytetyn massan happo- eli vety-, emäs- eli hydroksidi-, natrium- tai kloridimuodossa käytetystä elvytyskemikaalista riippuen. [6]

Vahvojen ioninvaihtomassojen tilavuus on suurimmillaan elvytetyssä muodossa, ja heikot massat käyttäytyvät päinvastoin eli niiden tilavuus on suurimmillaan ehtyneessä suolamuodossa. Käytännössä tämä merkitsee, että vahvat massat kutistuvat ja heikot massat turpoavat käyttöjakson aikana. Heikot kationinvaihtohartsit turpoavat käytössä tyypillisesti noin 15–20 % ja heikot anioninvaihtohartsit noin 15–25 %. Taulukkoon 2 on koottu erityyppisten hartsien suhteellisia tilavuuden muutoksia. [11; 13]

Taulukko 2. Erityyppisten hartsien suhteellinen turpoaminen. [13; 14]

	Ionimuoto	Turpoaminen
Vahvat kationinvaihtohartsit	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$	5 - 8 %
Heikot kationinvaihtohartsit	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^+$	15 - 20 %
Vahvat anioninvaihtohartsit	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$	15 - 25 %
Heikot anioninvaihtohartsit	$\text{FB} \rightarrow \text{HCl}$	15 - 25 %
Dowex Marathon C (vahva kationi)	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$	8 %
Amberlite IRC86SB (heikko kationi)	$\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$	~ 100%
Dowex Mono A-625 (vahva anioni)	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$	20 %
Dowex Upcore Mono WB-500 (heikko anioni)	$\text{FB} \rightarrow \text{HCl}$	20 %

Taulukossa neljä ensimmäistä ovat suuntaa antavia arvoja ja neljä viimeistä koskevat sarjan 1 sisältämiä ioninvaihtohartseja, joiden arvot ovat peräisin valmistajien tietolomakkeista. Heikon kationinvaihtimen mahdollinen turpoaminen on hyvä esimerkki siitä, että käytännössä arvot saattavat vaihdella suuresti.

Tilavuuden- ja paineenmuutokset saattavat aiheuttaa painehäviöongelmia vaihtimen toiminnassa ja rasittavat sekä hajottavat hartsia. Ioninvaihtohartsien tiheys vesikylläisessä muodossa on tavallisesti hieman suurempi kuin veden eli vähän päälle 1 kg/l. [13]

4.2.5 Kosteuspitoisuus

Hartsien sisältämän veden määrä riippuu funktionaalisesta ryhmästä, huokoisuudesta ja ristisilloitusasteesta sekä hartsin ionimuodosta. Kosteuden suhteellinen määrä turvonneessa hartsissa vaikuttaa suuresti ioninvaihdon tasapainoon, kinetiikkaan ja hartsin mekaanisiin

ominaisuuksiin. Kosteus voidaan mitata gravimetrisesti kuivaamalla (esim. uunissa) turvonnut hartsi, josta on poistettu ylimääräinen vesi esim. linkoamalla tai suodattamalla. Näin saatu tulos ilmoitetaan usein massaprosentteina turvonneen hartsin massasta, ja esimerkiksi styreeni-DVB-hartseilla se voi vaihdella 20 %:sta jopa yli 99 %:iin. Käytännössä tämä luku on kuitenkin välillä 30–80 %. [9, s. 534]

4.2.6 Suolanpilkkomiskapasiteetti

Vahvat ioninvaihtohartsit pystyvät pilkkomaan neutraaleja suoloja toisin kuin heikot massat, jotka pystyvät vaihtamaan vain vahvoja ioneja. Ioninvaihtohartsien kykyä pilkkoa neutraaleja suoloja mitataan suolanpilkkomiskapasiteetilla (*salt splitting capacity*). [11]

4.3 Käsittelystä

4.3.1 Kuljetus ja varastointi

Ioninvaihtomassat toimitetaan ja niitä kuljetetaan yleensä ”vesikylläisessä”, turvonneessa muodossa. Hartsit tulisi varastoida tiiviissä säiliössä tai muovipussissa, jotta ne eivät pääsisi kuivumaan. Kationinvaihtomassat varastoidaan aina vetymuodossa ja anioninvaihtomassat kloridimuodossa. Käsittelyssä karkaavat ja roiskuvat hartsipartikkelit tulee siivota huolellisesti pois, koska ne ovat erittäin liukkaita päälle astuttaessa. [11; 13]

4.3.2 Jäätyminen ja kuivuminen

Periaatteessa jäätyminen ei vahingoita hartseja, mutta jatkuvaa jäätymistä ja sulamista tulisi välttää. Kuivuessaan hartseista tulee sähköisiä ja kelluvia, minkä lisäksi ne saattavat kutistua jonkin verran. Kun kuivuneet hartsit pääsevät jälleen kosketuksiin veden kanssa, ne turpoavat nopeasti, mutta tästä aiheutuu paljon jännityksiä, joiden seurauksena rakenne saattaa hajota. [13]

Hartsi voidaan kostuttaa kylläisessä suolaliuoksessa. Suolan saa poistettua helposti huuhtelemalla ja dekantoinnalla. Uudelleenkostutuksella ei kuitenkaan saada eliminoitua jo tapahtunutta hajoamista, ja lopuksi on suoritettava normaali elvytysoperaatio, jotta hartsi saadaan haluttuun ionimuotoon. [13]

4.4 Saastuminen

4.4.1 Kalsiumsulfaatin muodostuminen

Rikkihappo on yleinen kationinvaihtimien elvytykemikaali. Mikäli käsiteltävässä vedessä on paljon kalsiumia (kovuutta), voi elvytyksen yhteydessä muodostua hyvin niukkaliukoista kalsiumsulfaattia eli kipsiä, joka suurina määrinä saattaa muodostaa hartsipatjaan ja putkistoon tukoksia. Suolahappoa käytettäessä tätä ongelmaa ei esiinny. Ongelmaa voidaan ehkäistä myös käyttämällä elvytyksessä laimeampaa rikkihappoliuosta ja/tai lisätä elvytykemikaali asteittain. [10; 13]

4.4.2 Raudan aiheuttama saastuminen

Varsinkin pohjavesissä esiintyy suuria määriä liukoista kahdenarvoista rautaa. Tällaisissa tilanteissa tulee kiinnittää huomiota raudan mahdolliseen hapettumiseen esim. ilmastuksen yhteydessä, koska kolmenarvoinen rauta muodostaa hydroksidi-ionien kanssa niukka-liukoista rautahydroksidia, joka kipsin tavoin saastuttaa hartseja. Pehmennyssuodattimien parissa rautakontaminaatio on yleisin hartsin pilaantumisen syy. [10]

4.4.3 Orgaanisen materiaalin kertyminen

Käsittelemättömät luonnonvedet sisältävät paljon kiinteää orgaanista materiaalia, joka aiheuttaa sameutta ym. Orgaaninen aines kertyy helposti pysyvästi useimpiin anioninvaihtimiin, koska se on usein negatiivisesti varautunut. Orgaanisen materiaalin palautumaton adsorboituminen anionihartsiin huonontaa kapasiteettia ja veden laatua, joten esikäsittely

on suotavaa ennen ioninvaihtoa luonnonvesiä käytettäessä. Orgaanista materiaalia voidaan saostaa kemiallisesti esim. alumiini- tai rautasuoloilla, kuten talousveden valmistuksessa on tapana. Orgaanisella aineksella tai raudalla saastunut hartsi voidaan puhdistaa kemiallisesti, mutta harvoin se onnistuu täysin, ja kapasiteetti huononee pysyvästi puhdistuksesta huolimatta. [10]

4.4.4 Bakteerien pesiytyminen

Hartsipatjat eivät suodata bakteereja tai muita mikro-organismeja, jotka usein saattavat yltä kasvamaan orgaanisen materiaalin läsnä ollessa. Kontaminoitunut hartsi voidaan puhdistaa aineilla, kuten formaldehydillä, mutta lämpö ja hapettimet vahingoittavat hartsia. Hartsi itsessään voi myös toimia orgaanisen aineksen lähteenä; paineenvaihtelut ja tilavuuden muutokset hajottavat hartsia, joka verottaa kapasiteettia ja saattaa edesauttaa kontaminaatiota. [10]

4.5 Käyttöikä ja stabiilisuus

4.5.1 Käyttöiän arviointi

Ioninvaihtohartsin elinikä voidaan ilmaista käyttö-elvytysyölkien tai vuosien määrällä, jonka jälkeen hartsin korvaaminen on tarpeen. Käyttöiän arvioimiseen voidaan käyttää apuna käyttökapasiteetin prosentuaalista vähenemistä vuotta kohden. Vuosittaiset kapasiteettihäviöt vaihtelevat suuresti sovelluskohteen ja hartsityypin mukaan, minkä lisäksi monet olosuhdetekijät voivat kasvattaa häviöiden määrää. Tällaisia hartsin stabiiliuteen vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, hapettuminen, saastuminen, osmoottinen shokki, mekaaninen rasitus ja säteily. [13]

Vedenpehmennyksessä vuosittaiset käyttökapasiteetin vähenemät ovat usein alle prosentin, kun taas monissa suolanpoistosovelluksissa häviöt ovat yleensä 2–5 % kationinvaihtohartsien ja 5–25 % anioninvaihtohartsien osalta. Monissa vedenpehmennykskokoonpanoissa

hartsien vaihto ei ole ollut tarpeen edes 15 vuoden jatkuvan käytön jälkeen. Myös suolanpoistosovelluksien osalta on kuultu yli 20 vuoden käytöstä ilman sen suurempia ongelmia. [2; 13]

4.5.2 Stabiiliuteen vaikuttavia tekijöitä

Lämpötila

Monet ioninvaihtohartsien valmistajat antavat hartseilleen maksimikäyttölämpötiloja, mutta niihin ei kannata suhtautua liian yksioikoisesti. Kationinvaihtohartseille maksimilämpötila on suolamuodolle noin 120–150 °C ja happomuodolle pienempi. Anioneille maksimilämpötila on 30–60 °C hydroksidi- tai vapaaemäsmuodolle, ja tässäkin tapauksessa suolamuoto on stabiilimpi. [13]

Hapettuminen

Voimakkaasti hapettavat olosuhteet voivat lyhentää hartsien käyttöikää, ja yleisimmin esiintyvä ioninvaihtohartseja vahingoittava (hapettava) aine on vapaa kloori. Tästä johtuen talousvesi saattaa sellaisenaan olla hartseille vahingollista, koska sitä steriloidaan kloorilla. [13]

Muita hartseja hapettavia yhdisteitä ovat vetyperoksidi sekä typpi-, kromi- ja suolahappo. Liuennut happi ei yleensä yksinään aiheuta merkittävää vahinkoa hartseissa, mutta yhdessä raskasmetallien ja/tai korkeiden lämpötilojen kanssa häviöiden kasvu saattaa olla huomattavaa varsinkin anioninvaihtohartseissa. Typpihappo ja muut voimakkaasti hapettavat kemikaalit saattavat aiheuttaa räjähtävän reaktion orgaanisen materiaalin, kuten ioninvaihtohartsin kanssa. [13]

Vähennemä käyttökapasiteetissa (suolanpilkkomiskyvyssä) ei välttämättä ole havaittavissa, ennen kuin vähintään 25 % vahvasta kapasiteetista on muuntunut heikoksi. Heikot anionin-

vaihtohartsit ovat jossain määrin stabiilimpia vahvoihin verrattuna. Hapettuminen heikossa anionissa voi johtaa heikkojen happoryhmien muodostumiseen. Jos näin pääsee käymään, hartsi pyrkii pidättämään natriumia ja huuhteluaika elvytyksessä pitenee. [13]

Osmoottinen shokki

Käsiteltävän veden suolapitoisuus vaikuttaa hartsiin imeytyvän osmoottisen veden määrään. Kun veden suolapitoisuus vaihtelee paljon jatkuvasti, se aiheuttaa hartsin rakennetta rasittavaa kutistumista ja turpoamista. Tämä voi johtaa rakenteen hajoamiseen, partikkelikoon pientymiseen, funktionaalisten ryhmien irtoamiseen ja kapasiteetin alenemiseen. Partikkelikoon pieneneminen kasvattaa hartsiapatjan aiheuttamaa painehäviötä. Mitä pienempi partikkelikoko, sitä paremmin hartsirakenne yleensä sietää osmoottista paineenvaihtelua. [13]

Mekaaninen rasitus

Mekaanista rasitusta aiheutuu, kun hartsia altistetaan mekaanisille voimille kuten jatkuva-toimisissa systeemeissä siirrettäessä massaa säiliöstä toiseen tai suurilla virtausnopeuksilla korkeissa patjoissa. Samoin kuin osmoottisen shokin tapauksessa, suuret hartsiartikkelit ovat alttiimpia mekaaniselle rasitukselle kuin pienemmät partikkelit. [13]

Säteily

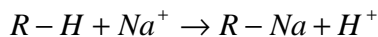
Muovit haurastuvat valon vaikutuksesta, ja säteily saattaa aiheuttaa ristisilloituksen hajoamista. Tavallisesti kationinvaihtohartsit ovat melko stabiileja sovelluksissa, joissa esiintyy radioaktiivisuutta, mutta anioninvaihtohartsit ovat herkempiä säteilylle. [13]

5 Ioninvaihdon toiminta

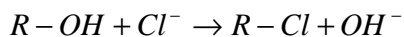
Puhuttiin sitten yksittäisen ioninvaihtomassan tai kokonaisen suolanpoistosarjan toiminnasta, voidaan se jakaa käyttö- ja elvytysvaiheeseen. Käytännössä ioninvaihtosarjan käyttö- ja elvytysvaiheet määräytyvät usein rajoittavan tekijän (kapasiteetin) tai kriittisen vaihtimen perusteella.

5.1 Käyttöjakso

Käyttövaiheessa puhdistettavan veden sisältämät varaukselliset hiukkaset vaihdetaan elvytyskemikaalin mukaiseen ioniin, joka suolanpoistosovelluksissa on vety- tai hydroksidi-ioni. Kationinvaihtimessa positiiviset ionit (esim. natrium) vaihtavat paikkaa toiminnallisten ryhmien sisältämien vetyionien kanssa, jolloin veden pH laskee:



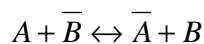
Vastaavasti anioninvaihtimessa negatiiviset ionit (esim. kloridi) vaihtavat paikkaa toiminnallisten ryhmien sisältämien hydroksidi-ionien kanssa, mikä puolestaan nostaa pH-arvoa:



Kun kationin- ja anioninvaihtimet ovat sarjaan kytkettyinä, niiden reaktiotuotteet muodostavat yhdessä vettä. Tällöin toimivan suolanpoistosarjan tuottama vesi on teoriassa neutraalia. Todellisuudessa edellä esitetyt reaktiot tapahtuvat myös vastakkaiseen suuntaan eli kyse on tasapainoreaktioista. Tästä johtuen puhdistettavan veden sisältämien epäpuhtauksien konsentraatiot, veden lämpötila ym. vaikuttavat ioninvaihtotapahtuman toimintaan. [3; 9]

5.1.1 Systeemin tasapaino

Tarkastellaan hartsia ja sen ympäristöä systeeminä, johon sisältyy hartsipalleron rajaama sisäfaasi ja sitä ympäröivä ulkofaasi. Tasapainoreaktiossa ulkofaasissa oleva ioni A vaihtaa paikkaa hartsissa olevan ionin B (yläviiva viittaa sisäfaasiin) kanssa ja päinvastoin:



Kun ioneilla A ja B on sama varaus, ne ovat tasapainotilanteessa jakaantuneet sisä- ja ulkofaaseihin tasapainovakion K_{AB} mukaisesti:

$$K_{AB} = \frac{\overline{c_A} \cdot c_B}{c_B \cdot \overline{c_A}} \quad (1)$$

Tasapainovakio (selektiivisyyskerroin) K_{AB} tietylle vaihdettavalle ionille ei ole vakio, vaan vaihtelee hartsin tyyppin, ionimuodon ja rakenteen mukaan. Myös vaihdettavan ionin ominaisuudet vaikuttavat tasapainoon, joten tasapainovakio on siis kullekin ioniparille tietyssä hartsissa ominainen. Mikäli varaukset ovat eri suuria, tasapainovakion lauseke (1) muuttuu. Jos esimerkiksi ionin A varaus olisi 2 ja ionin B 1, olisi tasapainovakion lauseke seuraava:

$$K_{AB} = \frac{\overline{c_A} \cdot c_B^2}{c_B \cdot \overline{c_A}} \quad (2)$$

Mikäli ioni B muodostaa ulkofaasissa neutraalin molekyylin tai yhdisteen, reaktio on lähes palautumaton ja tapahtuu siis vain oikealle. Mitä enemmän ulkofaasissa on ioneja A, sitä enemmän ne pyrkivät siirtymään sisäfaasiin. Käytännössä tämä tarkoittaa, että ioninvaihto on tehokkaampaa, kun poistettavan ionin konsentraatio ulkofaasissa on suuri, ja että toiminta heikkenee sisäfaasin konsentraation kasvaessa. [9, s. 538–539]

5.1.2 pH:n vaikutus

Koska ioninvaihdossa on kyse tasapainoreaktioista ja vaihtoreaktion tuotteena on pH-arvoon vaikuttavia vety- ja hydroksidi-ioneja, riippuu toiminta myös pH:sta. Vahvat ioninvaihtomassat toimivat periaatteessa kaikilla pH-arvoilla, mutta heikkojen hartsien toiminta riippuu voimakkaasti pH:sta. Karkeasti ilmaistuna heikkojen kationinvaihtohartsien pH-toiminta-alue on 6–14, ja heikot anioninvaihtohartsit toimivat vain pH-alueella 0–7. Toiminnan tehokkuus vaihtelee myös toiminta-alueen sisällä, mutta pääosin heikot ioninvaihtohartsit toimivat sitä paremmin, mitä vähemmän vedessä on niiden tuottamia vety- tai hydroksidi-ioneja. [9, s. 549–550]

5.1.3 Selektiivisyys

Ioninvaihtohartsien sisältämät toiminnalliset ryhmät käyttäytyvät selektiivisesti. Erilaisten ionien taipumusta vaihtaa paikkaa funktionaalisen ryhmän sisältämän ionin kanssa kuvaataan selektiivisyyskertoimilla. Selektiivisyyskertoimet ovat riippuvaisia ristosilloitusasteesta, konsentraatioista ym. Taulukossa 3 on erilaisten kationien suhteellisia selektiivisyyskertoimia eri ristosilloitusasteilla sulfonoidussa polystyreenirunkoisessa kationinvaihtohartsissa. [9, s. 540–542]

Taulukko3. Erilaisten kationien selektiivisyyskertoimia eri ristosilloitusasteilla sulfonoidussa polystyreeni-kationinvaihtohartsissa. [13]

	4 %	8 %	10 %	16 %
Li ⁺	0,76	0,79	0,77	0,68
H ⁺	1,00	1,00	1,00	1,00
Na ⁺	1,20	1,56	1,61	1,62
NH ₄ ⁺	1,44	2,01	2,15	2,27
K ⁺	1,72	2,28	2,54	3,06
Mg ²⁺	2,23	2,59	2,62	2,39
Zn ²⁺	2,37	2,73	2,77	2,57
Cu ²⁺	2,49	3,03	3,15	3,03
Ca ²⁺	3,14	4,06	4,42	4,95

On huomattava, että taulukon selektiivisyyskertoimet pätevät vain kyseiselle vahvalle kationihartsille. Heikon kationinvaihtimen tapauksessa arvoja voi pitää korkeintaan suuntaa antavina. Taulukossa näkyy myös, että jo pelkän ristisilloitusasteen muuttuessa järjestys saattaa muuttua. Anioninvaihdossa tilanne on monimutkaisempi, ja vaikka joitakin selektiivisyyskertoimia on arvioitu empiirisesti, ne pätevät yleensä vain kyseisessä tarkoin määritellyssä tilanteessa. [6; 9, s. 540–542]

Suhteellisia selektiivisyyskertoimia arvioitaessa voidaan suuntaa hakea parista yleissäännöstä: mitä suurempi valenssi eli varaus, sen suurempi affiniteetti toiminnallista ryhmää kohtaan, ja valenssin ollessa sama suuremman atomipainon omaava ioni on selektiivisempi. [11]

5.1.4 Kapasiteetti

Teoreettinen maksimikapasiteetti kuvaa hartsissa olevien funktionaalisten ryhmien määrää. Tietylle hartsille voidaan laskea teoreettinen maksimikapasiteetti kertomalla valmistajan ilmoittama ekvivalenttikapasiteetti (eq/l) hartsin määrällä (l), mutta useimmiten se on huomattavasti suurempi kuin käytännössä saavutettava kapasiteetti. Teoreettista arvoa suurempaa kapasiteettia ei käytännössä voida saavuttaa. [6]

Tietyn ioninvaihtohartsin käyttökapasiteetti on kahden elvytyksen välillä käytännössä saavutettava kapasiteetti, joka riippuu lähinnä elvytystasosta, -tavasta ja -kemikaalista. Kapasiteetti ilmoitetaan ekvivalenteina yhtä hartsilitraa kohden. Tietyllä hartsimäärällä se voidaan ilmaista myös kuutioina suodatusjaksoa kohden, kun veden laatu tunnetaan. Osa tuotetusta vedestä kuluu huuhteluihin ja elvytyskemikaalien laimentamiseen, ja osa kapasiteetista kuluu käyttöönottohuuhtelussa. Taulukossa 4 on tyypillisiä käyttökapasiteetteja (eg/l) tietyillä elvytyskemikaalimäärillä. [11]

Taulukko 4. Ohjearvoja käyttökapasiteetille tietyillä kemikaalimäärillä hartsilitraa kohden (vastavirtaelvytyksellä). [13]

	Kemikaalin määrä g/l hartsia	Käyttökapasiteetti eq/l
HCl	40-55	0,8-1,2
H ₂ SO ₄	60-80	0,5-0,8
NaOH	30-45	0,4-0,6

Kuivapainoa kohden ilmoitettu kapasiteetti voidaan määrittää titraamalla tietty määrä kuivana punnittua ioninvaihtohartsia vahvalla emäksellä tai hapolla. Tavallisesti kuivapainoa kohden ilmoitettu kapasiteetti vaihtelee välillä 2–5 meq/g. [9, s. 534]

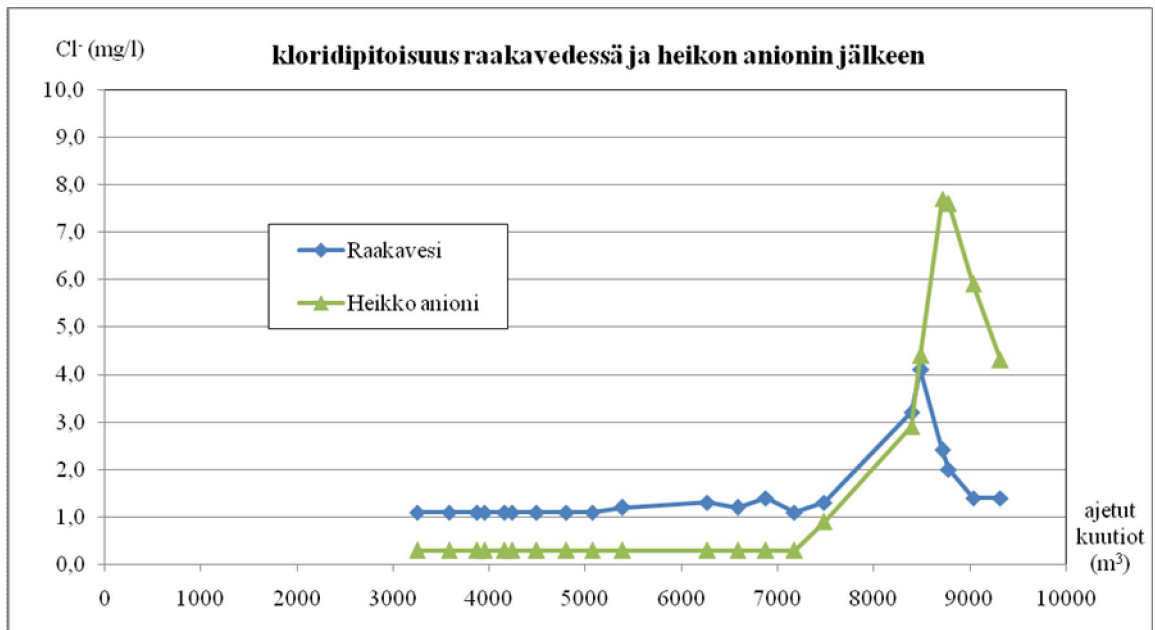
Vahvojen ioninvaihtohartsien kapasiteetti pysyy lähes vakiona kaikissa pH-arvoissa, kun taas heikkojen ioninvaihtomassojen kapasiteetit vaihtelevat lähes mitättömästä hyvinkin suuriin pH:sta riippuen. Heikoilla ioninvaihtohartseilla voi esiintyä myös vahvaa kapasiteettia; useimmat heikot anioninvaihtohartsit pidättävät jonkin verran bikarbonaattia, mutta eivät yhtään boraattia tai silikaattia. Vastaavasti jotkut heikot kationinvaihtohartsit pidättävät jonkin verran esim. ammoniumia ja useimpia alifaattisia amiineja. Heikot ioninvaihtohartsit toimivat sopivissa olosuhteissa useimmiten lähempänä teoreettisia maksimikapasiteetteja kuin ohjearvojen mukaisia käyttökapasiteetteja toisin kuin vahvat. [6; 9, s. 550]

Ioninvaihtimen tai ioninvaihdinsarjan nimellisteholla tarkoitetaan suodatettavan veden määrää aikayksikössä ja sitä käytetään usein mitoituksissa. Nimellisteho määräytyy ominaiskuormituksen ja suodatusnopeuden perusteella. [11]

5.2 Ehtyminen

Ioninvaihtohartsin ehtyessä ulosvirtauksessa on havaittavissa kohonneita pitoisuuksia tiettyjä ioneja. Kun tapahtuu jonkin ionin läpimurto, sen pitoisuus ulosvirtauksessa on huomattavasti suurempi kuin sisään virtaavassa vedessä. Se, mitä ioneja hartsi vuotaa ensimmäisenä, riippuu lähinnä selektiivisyyksistä. Täyssuolanpoistossa kationinvaihtimen ehtyminen näkyy yleensä natriumvuotona, heikon anioninvaihtimen ehtyminen kloridivuotona (kuva 7) ja ehtymäisillään oleva vahva anioninvaihdin vuotaa silikaattia. Silikaatti ei vaikuta joh-

tokykyyn, joten silikaattimittauksella vahvan anionin jälkeen voidaan reagoida sarjan ehtymiseen huomattavasti aikaisemmin kuin johtokykymittauksen perusteella. [3]



Kuva 7. Kloridipitoisuus raakavedessä ja heikon anioninvaihtomassan jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona.

Kationinvaihtimen natriumvuoto vaikuttaa eniten muiden vaihtimien toimintaan sen ollessa sarjassa ensimmäisenä. Natriumin vuotaessa heikolle anioninvaihtimelle muodostuu matkalla natriumkloridia, jota heikko anioninvaihdin ei kykene hajottamaan. Kyseinen natriumkloridi hajoaa vasta vahvassa anioninvaihtimessa, jolloin muodostuu lipeää ja vahva anioninvaihdin elpyy päästään samalla läpi silikaattia. Vaikka sarjan ehtyminen havaittaisiin silikaattivuotona vahvan anionin jälkeen, voi kapasiteettia rajoittavana tekijänä ollakin siis kationinvaihdin tai heikko anioninvaihdin. Samoin heikon anionin ehtyessä sieltä vuotavat anionit kuormittavat vahvaa anionia. [2; 11]

Huomattakoon, että vuoto on aina olemassa vaihtimien toimiessa normaalitakin. Jäännösvuodon suuruus riippuu elvytystasosta ja -tavasta. Yleisesti ottaen vastavirtaelvytys on parempi menetelmä kuin myötävirtaelvytys, koska se kuluttaa vähemmän elvytyskemikaaleja ja sillä saavutetaan pienempi jäännösvuoto. [9; 11]

5.3 Elvytysjakso

Elvytysvaiheessa käyttöjakson yhteydessä esitetyt reaktiot tapahtuvat vastakkaiseen suuntaan ja vetyionit ottavat uudestaan paikkansa hartsissa, jolloin muut ionit poistuvat. Elvytysvaiheeseen kuuluu aina vastavirtahuuhtelu, elvytyskemikaalien annostelu ja huuhtelut. Esimerkiksi Martinlaakson voimalaitoksella yhdestä elvytyksestä syntyy noin 70–80 m³ jätevettä, joka johdetaan neutralointiin. [2; 3]

5.3.1 Vastavirtahuuhtelu

Vastavirtahuuhtelun päätarkoituksena on poistaa mahdollisia kiintoainehiukkasia ja hajoineita hartsin palasia sekä kuohia ajojakson aikana pakkautunutta hartsia. Ensimmäisenä suoritettavassa vastavirtahuuhtelussa käytetään puhdasta lisävetä (ainakin Martinlaakson voimalaitoksella). Vastavirtahuuhtelu suoritetaan aina vastakkaiseen suuntaan käyttövirtaussuuntaan nähden. Vastavirtahuuhtelussa virtausnopeus kationinvaihtimille on noin 10–25 m/h ja anioninvaihtimille noin 3–15 m/h. [3; 13]

5.3.2 Elvytyskemikaalien annostelu

Vastavirtahuuhtelun jälkeen hartsin läpi johdetaan suhteellisen hitaalla virtauksella elvytyskemikaalia, jolloin varsinainen elvytys tapahtuu. Tämä voidaan toteuttaa joko myötä- tai vastavirtaan, joista jälkimmäinen vaihtoehto on usein tehokkaampi. Hartsin läpi johdettavan elvytyskemikaalin kokonaismäärä määräytyy käyttökapasiteetin ja halutun elvytystason perusteella. [3]

Heikot kationinvaihtimet elvytetään suositusten mukaan 0,5–0,8-prosenttisella ja vahvat kationinvaihtohartsit 1–8-prosenttisella rikkihapolla. Mikäli heikko ja vahva anioninvaihtohartsit sijaitsevat samassa säiliössä, rikkihapon vahvuus on käytännössä noin 2–5 %. Kationinvaihtimien elvytykseen voidaan käyttää myös suolahappoa, jolloin saavutetaan suurempi käyttökapasiteetti ja pienempi vuoto. Rikkihappo on kuitenkin halvempaa ja muka-

vampi käsitellä, joten sen käyttö on huomattavasti yleisempää. Esimerkiksi Martinlaakson voimalaitoksella kationinvaihtimet elvytetään suolahapolla suunnilleen kerran vuodessa ja muuten käytetään rikkihappoa. Anioninvaihtimet elvytetään lämpimällä 2–5 % lipeällä. Elvytyskemikaalien laimennukseen käytetään puhdasta vettä ja mahdolliset epäpuhtaudet niin laimennusvedessä kuin elvytyskemikaalissakin huonontavat tulosta. [2; 3; 13]

5.3.3 Huuhtelut

Elvytyskemikaalin annostelun jälkeen suoritetaan kaksivaiheinen huuhtelu. Ensimmäisessä vaiheessa käytetään hidasta virtausta, ja tarkoituksena on syrjäyttää elvytysliuos (syrjäytyshuuhtelu). Virtausnopeus syrjäytyshuuhtelussa on suunnilleen 5–20 m/h vastavirtaelvyytystä käytettäessä. Syrjäytyshuuhtelu toteutetaan samaan suuntaan kuin elvytys. [3; 13]

Toisessa vaiheessa virtausnopeus on suurempi kuin syrjäytyshuuhtelussa, ja tarkoituksena on huuhtoa viimeisetkin poistettavat ionit sekä elvytyskemikaalien jäänteet (käyttöönottohuuhtelu). Virtausnopeus käyttöönottohuuhtelussa on noin 5–60 m/h. Käyttöönottohuuhtelu suoritetaan samaan suuntaan kuin käyttö, ja siihen käytetään raakavettä. [2; 3; 13]

Molempien huuhtelujen etenemistä voidaan seurata esim. johtokyky mittauksella, ja tyypillisesti niihin (vastavirtahuuhtelu mukaan lukien) kuluu vähintään 3–6 hartsilavuutta vastaava määrä vettä. [13]

5.3.4 Elvytystaso

Elvytystaso eli regenerointiaste kuvaa elvytyksen voimakkuutta. Elvytyskemikaalin tarve on käytännössä aina suurempi kuin teoreettinen käyttökapasiteetin vaatima ekvivalenttimäärä. Tarvittava elvytyskemikaalin määrä ilmoitetaan yleensä prosentteina teoreettisesta tarpeesta. Taulukossa 5 on listattuna tyypillisiä elvytystasoja erityyppisille ioninvaihtohartsille. [13]

Taulukko 5. Tyypillisiä elvytystasoja eri hartsityypeille. [13]

	Elvytystapa	Elvytyskemikaali	Elvytystaso (%)
Vahva kationi	Myötävirta	HCl	200 - 250
	Myötävirta	H ₂ SO ₄	250 - 300
	Vastavirta	HCl	120 - 150
	Vastavirta	H ₂ SO ₄	150 - 200
Heikko kationi			105 - 115
Vahva anioni, tyyppi 1	Myötävirta		250 - 300
	Vastavirta		140 - 220
Vahva anioni, tyyppi 2	Myötävirta		150 - 200
	Vastavirta		125 - 140
Heikko anioni			120 - 150

Yleisesti vahvat ioninvaihtomassat vaativat korkeamman elvytystason kuin heikot, joiden tapauksessa regenerointiaste on vähimmillään vain 105 %. Vastaavasti vahvojen massojen tapauksessa lukema on pahimmillaan 300 %. Saavutettu kapasiteetti ei ole suoraan verrannollinen elvytystasoon; elvytystason kasvaessa kapasiteetti käyttäytyy logaritmisesti. [13]

6 Käänteisosmoosin teoriaa

Käänteisosmoosi on melko uusi menetelmä vedenpuhdistuksessa esim. ioninvaihtoon verrattuna, mutta sen suosio on kasvanut mitä erilaisimmissa sovelluksissa. Eniten käänteisosmoositekniikkaa käytetään kuitenkin vedenpuhdistuksessa. Käänteisosmoosilla saadaan erotettua hyvin pieniä komponentteja, kuten ioneja (koko noin 0,1–1 nm). Käänteisosmoosin toimintaperiaate poikkeaa kuitenkin suodatuksesta, eikä kyse ole niinkään partikkelien koosta vaan kemiallisista ominaisuuksista ja diffuusiosta. [15, s. 2]

Käänteisosmoosilaitteiston rakenne on melko yksinkertainen. Laitteisto koostuu putkiston ohella pääosin painepumpusta, kalvoelementeistä sekä useista venttiileistä ja instrumenteista. [15, s. 3]

6.1 Elementtirakenteet

6.1.1 Levykehys

Levykehyslementti rakentuu useammasta suodatuspintalevystä siten, että edellisen levyn konsentraatti johdetaan seuraavalle levyille ja permeaatti kerätään pois levyjen välistä. Levykehysrakenteen käyttö ei ole kovin yleistä, koska se aiheuttaa korkeat käyttökustannukset paineen tuotossa suhteessa suodatuspinta-alaan. Levykehyslementtejä käytetään lähinnä testaus- ja pilottisovelluksissa sekä erittäin likaisilla vesillä, koska levyjen puhdistaminen ja vaihtaminen on helppoa. [15, s. 50]

6.1.2 Putki

Putkielementeissä membraanipolymeeri asennetaan tukiputkien sisäpinnalle ja putket liitetään sarjaan. Permeaatti kerätään putkien sisäosista. Tukiputkien materiaalina voidaan käyttää esim. lasikuitua, muoviva, keraamia, hiiltä tai ruostumatonta terästä, ja sen halkaisija

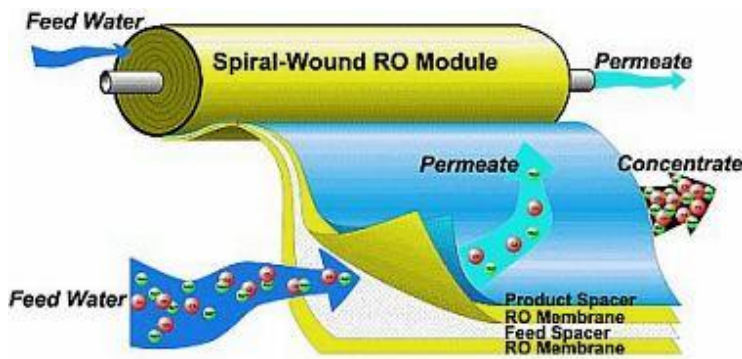
vaihtelee tavallisesti välillä 3,2–25,4 mm. Putkielementeillä on mahdollista käyttää suurta virtausnopeutta, jolloin suspendoituneet kiintoaineet eivät tuki membraania niin helposti. Putkirakenteissa pinta-ala suhteessa käsiteltävän veden määrään on pienehkö, joten putkia pitää liittää sarjaan hyvin monta järkevän kapasiteetin saavuttamiseksi. Kuten levykehysmallisia elementtejä, putkimaisia rakenteita käytetään lähinnä vain erittäin likaisten vesien käsittelyssä. [15, s. 52]

6.1.3 Onttokuitu

Onttokuituelementit rakentuvat membraanimateriaalista valmistetuista, hyvin pienistä putkista. Toisin kuin putkirakenteessa, syöttö tapahtuu onttojen kuitujen sisäpuolelle ja permeaatti kerätään kuituputkien ulkopuolelta. Koska kuituputket ovat hyvin pieniä, niillä voidaan saada aikaan suurempi suodatuspinta-ala ja pienemmät käyttökustannukset kuin levykehys- tai putkielementeillä. Toisaalta pienet kuituputket tukkeentuvat helpommin ja niitä on vaikeampi puhdistaa. Ensimmäiset suuren mittakaavan kokoonpanot rakentuivat onttokuituelementeistä, mutta niiden käyttö hiipui spiraalirakenteen tullessa yhä yleisemmäksi, ja viimeinen suuri valmistaja vetäytyi vuonna 1999. [15, s.53]

6.1.4 Spiraali

Spiraali-elementit ovat nykyään yleisimpiä käänteisosmoosilaitteistoissa käytettyjä rakenteita, koska niiden valmistus on suhteellisen halpaa ja ne ovat melko tehokkaita. Spiraali-elementti rakentuu kolmikerroksisesta ”kangasmateriaalista”, joka on kierretty keräysputken ympärille. Uloimmat kerrokset valmistetaan membraanimateriaalista. Keskimäinen kerros on huokoista tukimateriaalia, joka estää suodatuspintoja liimautumasta toisiinsa paineen vaikutuksesta, mutta sallii kuitenkin permeaatin kulkeutumisen keräysputkeen. Kolmikerroksinen kangas liimataan toisesta päädyistä kiinni siten, että se muodostaa taskun. Syöttö tapahtuu kerrosten välitilaan ja permeaatti kerätään taskujen sisäpuolelta johtamalla se keskiössä olevaan keräysputkeen (kuva 8). Putken ympärille kierretty kokonaisuus pakataan yleensä suojakuoreen. [15, s. 53–55]



Kuva 8. Spiraalielementin rakenne. [16]

Perinteisissä spiraalielementeissä suodatuspinta-ala on noin $32,5 \text{ m}^2$ ja uudemmissa jopa $40,9 \text{ m}^2$ elementtiä kohden. Pinta-alaa on saatu kasvatettua ohentamalla kerrosten ja niiden välitilojen paksuutta. Suuremmalla pinta-alalla saavutetaan parempi permeaatin tuotto pienemmillä paineilla, mutta pienemmät kerrokset ja kerrosvälit kasvattavat tukkeentumisen vaaraa. [15, s. 55–57]

6.2 Membraanimateriaalit

6.2.1 Selluloosa-asetatti

Selluloosa-asetatti (CA, *cellulose acetate*) oli ensimmäinen laajalti spiraalielementeissä käytetty materiaali. Myös muissa elementeissä se oli yleisin ennen polyamidin markkinoille tuloa. CA on varaukseton materiaali, koska siinä olevat funktionaaliset ryhmät ovat poolittomia. Tämä ominaisuus estää hieman tukkeentumista, koska materiaali ei vedä puoleensa kontaminanteja niin voimakkaasti. Myös pehmeä kontaktipinta auttaa asiaa. [15, s. 41–42]

CA-materiaaleja käytettäessä lämpötilan ja erityisesti pH:n kontrollointi on hyvin tärkeää, koska ne vaikuttavat paljon rakenteen hajoamiseen. Kyseessä on luonnollinen hajoaminen, jossa funktionaaliset asetyyliryhmät irtoavat polymeeristä ja seurauksena on huonontunut suolojen pidätyskyky. Matalammassa lämpötilassa hajoaminen on hitaampaa ja pH-optimi on noin 4,8. [15, s. 43]

CA-materiaali tarjoaa sopivissa käyttöolosuhteissa tasaisen tuloksen ja kestää korkeita aktiivisen kloorin pitoisuuksia (jopa 1 mg/l). Biologista saastumista estäviä hapettavia komponentteja (esim. klooria tai klooriamiinia) voidaan jopa lisätä syöttöön, kun saastumisen vaara on suuri. CA-kalvot eivät sovellu korkeille paineille, joita esiintyy esimerkiksi meriveden puhdistussovelluksissa. [15, s. 43–44]

6.2.2 Polyamidi

Polyamidi (*PA, polyamide*) on selluloosa-asetattia uudempi käänteisosmoosielementeissä käytetty materiaali. Polyamidia käytettiin ensimmäisenä ontokuituelementeissä. Spirallielementeissä polyamidia käytetään nykyään ohuena kerroksena harvemman polysulfonitukirakenteen pinnalla (ns. ohutkerroskalvot). Materiaalin ristosilloitus on nykyään yleistä ja lisää membraanin sietokykyä hapettavia komponentteja kohtaan. [15, s. 44]

Tyypillisesti PA-kalvot tarjoavat merkittävästi suuremman permeaatin saannon CA-membraaneihin verrattuna. Tästä johtuen niitä voidaan operoida puolet pienemmällä paineella saavuttaen kuitenkin kilpailukykyinen saanto paremmalla suolanpidätyskyvyllä. Pienempi paineentuoton tarve aiheuttaa kustannussäästöjä, ja myös investointikustannukset ovat usein pienemmät. Toisaalta suurempi permeaattivirtaus kalvon läpi kasvattaa likaantumispotentiaalia, ja ylimääräisiä kuluja saattaa syntyä kalvojen puhdistus- ja uusimistomenpiteistä. [15, s. 45]

Polyamidimateriaalit ovat erittäin herkkiä hapettaville aineille, kuten vapaalle kloorille tai jodille, joten ne tulee poistaa huolellisesti pelkistävän kemikaalin (esim. natriumbisulfiitti) lisäyksen tai aktiivihiihliuodatuksen avulla. Tästä johtuen PA-membraanit soveltuvat myös harvemmin biologisesti aktiivisten vesien käsittelyyn, koska bakteereja ei voida eliminoida hapettavilla aineilla. Yleisimmin vedenpuhdistussovelluksissa käytetyt polyamidimateriaalit ovat luonteeltaan negatiivisesti varautuneita, mikä lisää myös kontaminaation vaaraa. Polyamidimateriaaleja on kuitenkin kehitelty, ja suuremmalla ristosilloitusasteella on saavutettu pienempi kontaminoitumispotentiaali. [15, s. 45–46]

PA-membraaneja on sovellettu erityisesti meriveden suolanpoistosovelluksiin suurempien paineiden keston johdosta. Merivesisovelluksiin suunnitelluissa membraaneissa polyamidikerros on paksumpi, mistä johtuen permeaatin saanto on huonompi, mutta suolojen pidätyskyky suurempi. Näitä ominaisuuksia tavoitellaan myös muissa sovelluksissa, joissa halutaan pienentää likaantumista ja/tai parantaa permeaatin laatua. Myös osmoottinen paine on jakautunut tasaisemmin tällaisissa membraaneissa. [15, s. 47]

6.2.3 Polysulfoni

Polysulfoni (*PS, polysulfone*) kestää suurempia klooripitoisuuksia kuin selluloosa-asetaattikalvot ja yhtä hyvin ellei paremmin erilaisia kemikaaleja kuin polyamidimembraanit. Polysulfonimembraanit kestävät jatkuvasti jopa 5 mg/l klooripitoisuuksia ja pesuliuosten matalia sekä korkeita pH-arvoja (2-12). Tästä johtuen PS-membraanit ovat ihanteellisia sovelluksiin, joissa biologinen kontrollointi on tärkeää tai mahdolliset kontaminantit vaikeasti puhdistettavia. Permeaatin saanto PS-materiaaleilla on suunnilleen yhtä hyvä kuin polyamidilla ja suolojen pidätyskyky samaa luokkaa kuin tavallisella selluloosa-asetaatilla. [15, s. 48]

Tavallinen PS-materiaali on hyvin huokoinen ja soveltuu esim. ultrasuodatukseen. Parempi suolojen pidätyskyky saadaan aikaiseksi sulfonoimalla. Sulfonointi voi toisaalta vaikuttaa negatiivisesti toimintaan pidättämällä suuren valenssin omaavia ioneja, jolloin varaus kumoutuu ja suolojen pidätyskyky huononee. Täten useampiarvoiset ionit tulisi poistaa ennen käänteisosmoosiin johtamista esim. pehmennyksellä. Mikäli sulfonoidulle PS-membraanille kuitenkin pääsee useampiarvoisia ioneja ja se ”tukkeentuu”, voidaan se elvyttää suolaliuksella samoin kuin pehmennyssuodattimet. [15, s. 48–50]

6.3 Laitteiston ominaisuuksia

6.3.1 Kapasiteetti ja koko

Käänteisosmoosikokoonpanojen kapasiteetit vaihtelevat suuresti. Pienimpiä kalvopatronoita käytetään mm. laboratorioissa ja kotitalouksissa, jolloin tuotto voi olla esim. 15 l/h. Suurimmilla laitteistoilla voidaan tuottaa jopa 300 000 m³ permeaattia vuorokaudessa, joka vastaa keskimäärin tuottoa 12 500 m³/h. [16; 17]

Tavallisesti esim. spiraalielementtien halkaisija on noin 5–30 cm, pituus noin 30–152 cm ja niiden lukumäärä kokoonpanossa 4–6. Suurissa laitteistoissa tällaisia osakokoonpanoja voi olla useampia. Pidemmillä elementeillä saavutetaan yleensä hieman pienemmät kokonaiskustannukset ja suurempi permeaatin saantoaste. [15, s. 55]

6.3.2 Permeaatin määrä ja saantoaste

Permeaatin virtaus ei sellaisenaan kerro paljoakaan tuoton tehokkuudesta. Havainnollistavampia käsitteitä ovat permeaattivuo ja saantoaste. Permeaattivuo kuvaa permeaatin virtausta aikayksikössä kalvon pinta-alayksikköä kohden, ja se ilmaistaan useimmiten yksiköinä GFD (*gallons per square foot of membrane per day*). [15]

Permeaatin saantoaste (*permeate recovery*) kuvaa permeaatin määrän suhdetta syötön määrään, ja se ilmaistaan yleensä prosentteina. Mitä suurempi saantoaste, sitä suurempi osa syötöstä saadaan ulos permeaattina ja sitä pienempi osa menee hukkaan jätevetenä. Samalla tuotolla tämä tarkoittaa myös pienempiä syötön, mahdollisten apukemikaalien yms. määriä, mikä vähentää käyttökustannuksia. [15, s. 59–60]

Suuremmalla permeaatin saannolla konsentraatti väkevöityy enemmän, jolloin permeaatin laatu heikentyy ja saostumien muodostumispotentiali kasvaa. Jossain tapauksissa perme-

aatin laatu asettaa ylärajan saantoasteelle, mutta suurissa kokoonpanoissa saantoastetta rajoittaa usein suolojen liukoisuus. [15, s. 60]

Pienillä yksiköillä saantoaste voi olla vain 30 % tai vähemmän, koska veden tuhlaaminen tulee halvemmaksi kuin saostumien muodostumista estävät järjestelyt. Merivesisovelluksissa saantoaste on myös alhainen, mutta syynä on korkean suolapitoisuuden aiheuttama osmoottinen paine. Puhtaammilla vesillä saantoasteet vaihtelevat tyypillisesti välillä 50–80 % ja suuremmilla kokoonpanoilla lähes standardimainen saantoaste on 75 %. Tähän asti permeaatin suolapitoisuus nousee hillitysti, mutta tämän jälkeen hyvin nopeasti (eksponentiaalisesti). [15, s. 61]

Saantoasteen parantaminen

Kaksi tavallista permeaatin saantoasteen nostamiseen sovellettua tekniikkaa ovat konsentraatin kierrätys ja erikokoisten elementtien yhdistely. Ensimmäisessä vaihtoehdossa osa konsentraatista palautetaan painepumpun imupuolelle, jolloin saantoastetta saadaan nostettua. Tällöin permeaatin suolapitoisuus kuitenkin nousee, mikä saattaa vaikuttaa huomattavasti esim. jälkikäsitteilynä toimivan ioninvaihtosarjan elvytystiheyteen. Erikokoisten elementtien yhdistely perustuu siihen, että edeltävistä elementeistä saatu konsentraatti johdetaan pienemmille elementille ennen kuin se poistetaan jätevetenä. Tällöin saadaan ”ylimääräistä” permeaattia, joka voidaan yhdistää muuhun permeaattiin tai palauttaa laitteiston alkuun, mutta molemmissa tapauksissa permeaatin laatu huononee kuten kierrätyksessäkin. [15, s. 62–63]

6.3.3 Suolojen pidätyskyky ja kaasut

Suolojen pidätyskyky (*salt rejection*) kuvaa konsentraattiin jäävän suolapitoisuuden prosentuaalista osuutta syötössä olevasta pitoisuudesta. Pidätyskyky riippuu kalvon rakenteesta ja kemiallisista ominaisuuksista, suolojen liukoisuudesta, ionien koosta ja varauksesta sekä olosuhteista. Tyypillisesti suolojen pidätyskyky on vähintään 95 % ja jopa 99,5 %. Pie-

nimmät yksiarvoiset ionit (esim. natrium) pidättyvät yleensä huonommin kuin suuremmat tai useampi-arvoiset ionit. [15, s.12–13]

Käänteisosmoosi ei pidätä veteen liuenneita kaasuja. Kaasujen liukoisuus veteen kasvaa lämpötilan laskiessa. Esimerkiksi hiilidioksidi tuhoaa ioninvaihtopatruneiden kapasiteetin ja aiheuttaa johtokyvyn nousun permeaatissa. Isoissa sovelluksissa liuennan hiilidioksidin määrää voidaan pienentää esikäsitteilyllä, mutta pienemmissä yksiköissä se ei ole kannattavaa. Liuennan hiilidioksidin määrä voidaan mitata TOC-mittarilla, koska permeaatissa ei tulisi olla muita hiiliyhdisteitä. [16]

6.3.4 Virtausten kulku

Elementtejä voidaan asentaa rinnakkain ja sarjaan. Hyvin tavallinen ratkaisu 75 %:n saantoasteella (ilman kierrätystä) on 2-1-virtaus, jossa kahden rinnakkaisen elementin konsentraatit johdetaan yhdelle, kahden edellisen kanssa sarjassa olevalle elementille. Laitteiston koon kasvaessa käytetään yleensä useampia rinnakkaisia elementtejä samassa suhteessa, kuten esim. 4-2- tai 6-3-virtaus. Tällaisissa tilanteissa kumpikin askel tuottaa noin 50 %:n saantoasteen, jolloin saantoaste on kokonaisuudessaan 75 %. Jokaisessa yksittäisessä elementissä konsentraatin määrän suhde permeaatin määrään on tällöin 6. Tämä perusratkaisu ei kuitenkaan ole aina se parhain vaihtoehto, ja erilaisia muunnelmia esiintyy tapauskohtaisesti. [15, s. 108–109]

6.3.5 Paineen tuotto

Paineen tuoton tarkoituksena on aikaansaada nettopaine-ero sekä korvata eri tekijöistä aiheutuvat painehäviöt. Syöttöpaineen tulee olla riittävä huomioiden lämpötilan vaikutus, mahdollinen likaantuminen, osmoottinen paine, hydraulinen paine-ero ja permeaatin vastapaine. Yleensä permeaatin paine on lähellä normaalia ilmanpainetta, ja esimerkiksi spiraalielementin syöttöpuolella paine voi olla jopa 70 bar. [15, s. 56 ja 115]

Painepumppu on tärkeä osa käänteisosmoosilaitteistoa, ja sen tehtävänä on tuottaa tarvittava syöttöpaine sekä jatkuva tasainen virtaus. Yleisin RO-laitteistossa käytetty pumpputyyppejä on keskipakopumppu. Paineen tuottaminen aiheuttaa suuren osan laitteiston käyttökustannuksista, joten sopivan kokoinen ja tehoinen pumppu sekä sen oikeanlainen käyttö on vakavasti otettava seikka. [15, s. 87]

6.3.6 Nettopaine-ero

Nettopaine-ero (*NDP, net driving pressure*) toimii käänteisosmoosin ajavana voimana. Mitä suurempi NDP, sitä suurempi permeaatin virtaus, mutta myös suurempi energian kulutus ja likaantumisen mahdollisuus. Nettopaine-ero saadaan vähentämällä syöttöpaineesta puolet hydraulisesta paine-erosta, osmoottinen paine-ero ja mahdollinen permeaatin vastapaine. Osmoottisen paine-eron tilalla voidaan yleensä käyttää keskimääräistä osmoottista painetta syöttö- ja konsentraattipuolella, koska permeaatin suolapitoisuus on erittäin alhainen. [15, s. 69; 18]

6.3.7 Osmoottinen paine

Osmoottinen paine riippuu liuenneiden suolojen kokonaismäärästä (*TDS, total dissolved solids*) ja niiden luonteesta. Käänteisosmoosissa suuri suolapitoisuus konsentraattipuolella vastustaa permeaatin siirtymistä kalvon läpi. Käytännössä osmoottisen paineen aiheuttama vastus on häviävän pieni suhteellisen puhtaita vesiä (esim. talousvesi) käsiteltäessä, mutta sillä voi olla merkitystä väkevien liuosten (esim. merivesi) tapauksessa. [15, s.116]

Eri ionien aiheuttamat osmoottiset paineet ovat erisuuria. Liuoksen osmoottinen paine saadaan yksittäisten liuenneiden suolojen aiheuttamien paineiden summana. Esimerkiksi liuoksen natriumkloridin aiheuttama osmoottinen paine on noin 76 Pa/ppm ja natriumsulfaatin noin 39 Pa/ppm. Pienemmän varauksen omaavat ionit aiheuttavat yleensä suuremman osmoottisen paineen kuin useampiarvoiset. Orgaanisten molekyylien tapauksessa pienemmät molekyylit aiheuttavat suuremman paineen kuin isommat. [15, s. 354]

Talousvettä käytettäessä osmoottinen paine voidaan arvioida kertomalla TDS-pitoisuus termillä 69 Pa/ppm. Useimmiten talousvesien TDS on kuitenkin alle 400 ppm ja osmoottinen paine häviävän pieni. [15, s. 355]

6.3.8 Hydraulinen paine-ero

Hydraulisella paine-erolla tarkoitetaan laitteiston alku- ja loppupään välillä syntyvää painehäviötä, joka johtuu virtausvastuksista ja/tai turbulenssista. Toisin ilmaistuna hydraulinen paine-ero tarkoittaa syötön ja konsentraatin välistä paine-eroa. Paine-eron suuruus kertoo paljon laitteiston puhtaudesta. [15, s. 340]

6.4 Esikäsittely

Esikäsittelyn tarkoituksena on suojella laitteistoa haitallisilta tekijöiltä ja täten parantaa sen toimintaa sekä pidentää käyttöikää. Tässä yhteydessä keskitytään vain talousveden mahdollisiin esikäsittelytarpeisiin ennen käänteisosmoosin esisuodattimelle pumppaamista olettaen, että kiintoainepitoisuudet ovat hyvin pieniä. Esimerkiksi luonnonvesiä puhdistettaessa esikäsittelyn tarve on paljon suurempi. [15, s. 141–142]

Tavallisimpia käänteisosmoosilaitteistolle haitallisia tekijöitä ovat niukkaliukoiset suolat (esim. karbonaatit ja sulfaatit), epäsopeva pH ja hapettavat komponentit (esim. kloori ja klooriamiini). Niukkaliukoisten suolojen aiheuttamaa saostumien muodostumista voidaan ehkäistä pehmennyksellä, pH:n säädöllä tai liukoisuutta lisäävien kemikaalien lisäyksellä. pH:n säädöllä rajoitetaan myös CA-membraanien hajoamista. Hapettavia aineita poistetaan yleensä aktiivihiilisuodatuksella tai pelkistäviä kemikaaleja lisäämällä. [15]

6.4.1 Pehmennys

Kahden- ja kolmenarvoiset kationit lisäävät kalvojen tukkeentumisen riskiä, koska ne muodostavat helposti niukkaliukoisia suoloja. Mikäli raakavedessä on paljon kovuutta, pehennys on hyvin suositeltavaa ennen käänteisosmoosille johtamista. Jos pehennystä käytetään estämään muuten hyvin todennäköinen saostumien muodostuminen, kannattaa sen perässä olla varmennus tai käyttöä tulee seurata tarkasti. [15]

6.4.2 pH:n säätö

Talousveden pH on yleensä vähintään 7. Kalvomateriaalista ja syöttöveden laadusta riippuen pH:n säätö (laskeminen) voi olla joko toiminnan perusedellytyksenä tai sillä voidaan pyrkiä ehkäisemään saostumien muodostumista: useimpien suolojen liukoisuus paranee pH:n laskiessa. CA-membraanien tapauksessa pH:n kontrollointi on tärkeää rakenteen hajoamisen kannalta. Muiden kalvomateriaalien tapauksessa pH itsessään ei vahingoita kalvoja, mutta se voi olla tarpeen saostumien ehkäisemiseksi. [15, s. 144]

pH:n laskemiseen käytetään yleensä rikki- tai suolahappoa. Rikkihapon dissosioituessa syntyvät sulfaatti-ionit pidättyvät hyvin kalvon konsentraattipuolelle, jolloin permeaatin laatu ei kärsi hapon lisäyksen johdosta, mutta suolahapon tapauksessa syntyvät kloridi-ionit eivät pidä yhtä hyvin konsentraattiin. Toisaalta sulfaatti-ionit muodostavat niukkaliukoisempia suoloja kuin kloridi-ionit, joten liukoisuuden nostamiseen käytettävä happo kannattaa valita tapauskohtaisesti. Hapon annostelussa tulee ottaa huomioon alkaliteetin vaikutus ja pH:n mahdollinen nousu käänteisosmoosilaitteistossa väkevöitymisen seurauksena. [15, s. 145]

6.4.3 Aktiivihiilisuodatus

Aktiivihiilisuodatus perustuu adsorptioon, ja sen avulla saadaan poistettua aktiivisen kloorin lisäksi sekä liuenneita että suspendoituneita orgaanisia aineita. Se voi täten olla tehokas kontaminanttien poistaja, mutta myös niiden myötävaikuttajana. Aktiivihiili valmistetaan

höyryn ja korkean lämpötilan avulla, mutta sen voi aktivoida myös kemiallisesti. Valmistuksessa kaikki ylimääräiset komponentit poistuvat jättäen jälkeensä hyvin huokoisen rakenteen, jolla on suuri ominaispinta-ala. [15, s. 211–212]

Aktiivihiilisuodatuksella voidaan poistaa pienempiä hiukkasia kuin monilla multimediasuodattimilla. Pienimmät aktiivihiilisuodattimeen pidätyvät hiukkaset ovat suunnilleen 8–10 μm kokoisia. Aktiivihiilisuodatusta ei kuitenkaan suositella suurien kiintoainemäärien poistoon, koska vastavirtahuuhtelutiheys kasvaa. Vastavirtahuuhtelussa rakenteesta saattaa irrota hiukkasia, jotka päätyvät lopulta tuotevirtaan ja käänteisosmoosin kalvoille. Parhaiten aktiivihiilisuodatin pidättää suuren molekyylipainon omaavia orgaanisia yhdisteitä ja huommin hyvin polaarisia komponentteja. [15, s. 212]

Aktiivisen kloorin poistamiseen aktiivihiilisuodatus on melko tehokas, mutta klooriamiinin tapauksessa toiminta on heikompaa. Jotta klooriamiinit saadaan poistettua, veden tulee olla kosketuksissa aktiivihiilen kanssa pidempään kuin pelkkää klooria poistettaessa. [15, s. 213]

6.4.4 Pelkistävien kemikaalien lisäys

Hapettavien aineiden eliminoiminen voidaan toteuttaa aktiivihiilisuodatuksen sijasta myös pelkistäviä kemikaaleja lisäämällä. Käänteisosmoosisovelluksien yhteydessä käytettyjä pelkistimiä ovat mm. natriumsulfaatti (Na_2SO_3) sekä natriumbisulfaatti (NaHSO_3) ja natriummetabisulfaatti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). [15, s. 151]

Natriumbisulfaatti ja -metabisulfaatti ovat käytön kannalta sama kemikaali, mutta ensin mainittu on saatavilla vesiliuoksena ja toinen kuivina rakeina. Kun kiinteä natriummetabisulfaatti liuotetaan veteen, muodostuu natriumbisulfaattia. Liukenemisreaktiossa vapautuu kaasuja, jotka voivat olla hyvin ärsyttäviä. Natriumsulfaatti on myös kiinteä aine, mutta sen liuetessa ei vapaudu ikäviä kaasuja. Natriumsulfaatin huonona puolena on niukkaliukoisuus, minkä johdosta käyttöliuoksen vahvuus on korkeintaan 12 %. Pelkistäviä kemikaale-

ja, kuten natriummetabisulfaattia, käytetään myös kalvojen säilönnässä, kun laitteisto on pitkään käyttämättömänä. [15, s. 152; 18]

Emäksisessä ympäristössä ($\text{pH} > 8$) natriumsulfaatin tai -bisulfaatin ja klooriamiinin reaktiotuotteesta (ammoniumkloridista) muodostuu kaasumaista ammoniakkia, joka läpäisee kalvon muiden kaasujen tapaan. [15, s. 153]

6.5 Seurannan parametreja

6.5.1 Esisuodattimen paine-ero

Koska käänteisosmoosilaitteiston kalvot ovat herkkiä kiintoaineille, esisuodatus kuuluu lähes aina kiinteästi laitteistoon. Esisuodattimen tukkeentuessa sen aiheuttama painehäviö kasvaa, jolloin kallista paineentuottoon kulunutta energiaa menee hukkaan ja patruunat tulee vaihtaa. Tätä paine-eroa voidaan seurata kirjaamalla säännöllisesti paine ennen esisuodatinta ja sen jälkeen. [15, s. 339]

6.5.2 Paine pumpun imupuolella

Nopeilla pyörimisnopeuksilla toimiva keskipakopumppu ei kestä tyhjäkäyntiä ja saattaa vahingoittua hyvinkin nopeasti, mikäli vettä ei ole saatavilla. Liian alhainen paine saattaa johtaa myös rasittavia paineiskuja aiheuttavaan kavitointiin. Useimmissa pumpuissa siivekkeiden materiaali on muovia, joka voi sulaa jo muutamassa sekunnissa pumpun käydessä tyhjiällään. Tästä johtuen imupuolen painetta tulee seurata ja sen laskun tulisi aiheuttaa hälytys sekä automaattinen alasajo paineen laskiessa kriittisen arvon alapuolelle. Laitteisto saattaa tuottaa alasajon jälkeen vielä jonkin verran permeaattia, mutta virtausnopeudet ovat tällöin matalia ja laitteisto on altis likaantumiselle. [4; 15, s. 102 ja 339]

6.5.3 Syötön, konsentraatin ja permeaatin paineet

Syötön ja konsentraatin paineiden erotuksena saadaan laitteiston aiheuttama painehäviö. Permeaatista voidaan mitata painetta, mikäli sillä on suuri merkitys esim. jatkokäsittelylaitteiston kannalta tai se vaihtelee paljon. Liian korkea paine permeaatissa saattaa olla spiraalielementtien rakenteelle tuhoisa. Jos virtaussuunta muuttuu, taskujen reunakiinnitykset voivat revetä. Jossain kokoonpanoissa käytetään automaattista alasajoa permeaatin paineen noustessa ja joissain turvaudutaan varoventtiiliin. [15, s. 105]

Muutokset paineissa voivat olla merkki pesutarpeesta, rakenteen hajoamisesta tms. Tulkinasta on puhuttu tarkemmin likaantumista koskevassa kappaleessa. [15]

6.5.4 Syötön ja permeaatin johtokyky

Syötön ja permeaatin koostumusta voidaan mitata johtokyvyn lisäksi myös yksittäisten ionien konsentraatioilla tai TDS-arvolla. Näiden arvojen perusteella voidaan arvioida suolajen pidätyskykyä. Permeaatin laatu vaihtelee sovelluksesta riippuen, ja sen heikentyminen voi olla merkki esim. kalvon rakenteen hajoamisesta. Permeaatin laatua mitataan useimmiten johtokyky mittauksella, ja arvon nousun tulisi aiheuttaa hälytys. [15, s. 348]

Permeaatissa ei pitäisi olla orgaanisia yhdisteitä. Vedessä saattaa olla jonkin verran poolittomia orgaanisia molekyyliä, mutta ne ovat peräisin käänteisosmoosilaitteiston kalvoista tai putkistosta. Täten orgaanisten molekyylien määrä permeaatissa kertoo paljon laitteiston kunnosta. Orgaanisten molekyylien määrää voidaan mitata esim. kaliumpermanganaattikulutuksella tai TOC-määrittelyksellä. [16]

6.5.5 Virtausnopeudet

Virtausnopeudet vaikuttavat laitteiston erotuskykyyn ja tukkeentumisalttiuteen. Suurempi kohtisuora virtausnopeus pienentää tukkeentumisen vaaraa ja parantaa erotuskykyä. Kon-

sentraatin virtaukselle on olemassa suositeltu minimiarvo likaantumisen ja permeaatin laadun puolesta. Permeaatin ja mahdollisen kierrätyksen virtauksille on yleensä vastaavasti suositellut maksimiarvot. Lämpötilalla on suuri vaikutus virtauksiin ja korkeammilla lämpötiloilla virtausmittarit näyttävät suurempaa lukemaa veden laajenemisen johdosta. Jos käsiteltävän veden laatu tai lämpötila muuttuu niin, että virtaukset muuttuvat asetetuista arvoista enemmän kuin 10 %, virtauksia voidaan korjata säätöventtiilien ja pumpun taajuussäädön avulla. [4; 15]

6.5.6 Syötön pH

pH:n jatkuva mittaus ja siihen liittyvät hälytykset ovat tärkeitä tilanteissa, joissa syöttöön injektoidaan happoa saostumien ehkäisemiseksi tai CA-membraanien suojaamiseksi. Ei ole kuitenkaan suositeltavaa asettaa laitteistoa sammumaan automaattisesti pH:n muuttuessa, jotta epäsojivan pH:n omaava vesi ei jää kosketuksiin kalvojen kanssa. pH:ta mitattaessa tulee ottaa huomioon, ettei pH konsentraatissa tai permeaatissa ole välttämättä sama kuin syötössä. [15, s. 103 ja 340]

6.5.7 Lämpötila

Lämpötila vaikuttaa virtausten lisäksi myös suolojen pidätyskykyyn ja liukoisuuteen. Kalvomateriaalit eivät kestä korkeita lämpötiloja ja 45 °C:n lämpötilaa ei tulisi ylittää materiaalien keston kannalta. Erityisesti CA-membraaneilla lämpötila vaikuttaa merkittävästi kalvomateriaalin hajoamiseen; mitä kylmempää vettä, sen parempi. [15, s. 103–104; 16]

Riskitilanteita lämpötilan nousun kannalta ovat käynnistys- ja sammutus- sekä pesutilanteet, joissa vesi ei välttämättä pääse vaihtumaan niin nopeasti ja kerkeää lämmitä esim. pumpun synnyttämän lämmön johdosta. Prosesseissa, joissa syöttöä lämmitetään lämmönvaihtimella, riski on tietenkin suurempi ja erilaiset häiriötilanteet tulee ottaa huomioon. Jos lämpötilan liiallinen nouseminen on mahdollista, sitä tulisi mitata ja sen nousun tulisi aiheuttaa hälytys. Lämpötila kannattaa mitata permeaatista tai konsentraatista, jotta pumpun

lämmittävä vaikutus tulisi otettua huomioon. Kuten pH:n tapauksessa, ei ole kuitenkaan suositeltavaa asettaa laitteistoa ajautumaan automaattisesti alas lämpötilan noustessa. [15, s. 103–104 ja 340]

6.5.8 Käyttömäärän mittaus

Kaikissa käänteisosmoosilaitteistoissa tulisi olla jonkinlainen mittari sille, kuinka paljon laitteisto on ollut käytössä, käsitellyt vettä tai tuottanut permeaattia. Tällaisen mittarin avulla voidaan arvioida käänteisosmoosilaitteiston käyttöastetta, kulumista yms. [15, s. 340]

6.5.9 Kovuus ja hapettumispotentiaali

Jos saostumien muodostumista ehkäistään pehmennyksellä, kovuuden mittaus pehmennyksen jälkeen on suotavaa. Tämä koskee varsinkin CA-kalvoja, joissa kalsiumkarbonaattisaostumat voivat aiheuttaa myös rakenteen hajoamista. Vastaavasti kun kalvoja suojellaan pelkistävien aineiden avulla, voi hapettumispotentiaalin mittaaminen olla järkevää. [15, s. 104]

6.6 Arvojen normalisointi

Tärkeimpiä kalvojen kunnosta kertovia parametreja ovat hydraulinen paine-ero ja permeaattin virtaus. Mikäli lämpötila, virtaukset ym. vaihtelevat käytön aikana, kannattaa tärkeimmät laitteiston kunnosta kertovat parametrit normalisoida eli sovittaa referenssitilaan, jotta ne olisivat keskenään vertailukelpoisia. Referenssinä voivat olla esim. käyttöönoton yhteydessä kirjatut, alkuperäiset arvot tai vaikka laskentaohjelman antamat suunnitteluarvot. [15, s. 348; 18]

6.6.1 Hydraulinen paine-ero

Hydraulinen paine-ero kuvaa elementtien aiheuttamaa painehäviötä (virtausvastusta), ja se riippuu permeaatin ja konsentraatin virtausnopeuksista. Virtausnopeudet riippuvat puolestaan lämpötilasta ym. tekijöistä ja saattavat vaihdella, jolloin myös paine-erossa näkyy vaihtelua. Useimpien spiraalielementtien tapauksessa paine-ero voidaan normalisoida permeaatin ja konsentraatin virtausten suhteen seuraavasti:

$$\Delta p_n = \Delta p \cdot \frac{(2 \cdot Q_{c,r} + Q_{p,r})^{1,5}}{(2 \cdot Q_c + Q_p)^{1,5}} \quad (3)$$

Kaavassa 3 Q tarkoittaa tilavuusvirtausta ja Δp hydraulista paine-eroa. Alaindeksi p viittaa permeaattiin ja c konsentraattiin. Alaindeksillä r viitataan puolestaan referenssitilan mukaiseen arvoon. Yksiköillä ei ole väliä, koska ne supistuvat jakolaskussa. [15, s. 352]

6.6.2 Permeaatin virtaus

Permeaatin virtaus kuvaa saantoa eli perimmäistä päämäärää. Normalisoitu permeaatin virtaus ottaa huomioon lämpötilan ja nettopaine-eron vaihtelut, ja se lasketaan seuraavasti:

$$Q_{p,n} = Q_p \cdot \left(\frac{NDP_r}{NDP} \right) \cdot \left(\frac{TCF_r}{TCF} \right) \quad (4)$$

Kaavassa 4 NDP on laitteiston keskimääräinen nettopaine-ero ja TCF lämpötilan huomioiva korjauskerroin. Korjauskerroin TCF vaihtelee mm. eri valmistajien välillä. Lämpötilan korjauskertoimella saadaan tilannetta vastaava virtaus 25 °C:ssa, eli jos lämpötila on suurempi kuin 25 °C, on TCF pienempi kuin yksi ja päinvastoin. Kuten kaavassa 3, alaindeksi p viittaa permeaattiin ja r referenssitilaan. [15, s. 355; 18]

6.7 Kalvojen likaantumisen ennakointi

6.7.1 Likaantumispotentiaali

Käänteisosmoosikalvojen likaantumispotentiaalia kuvaavia indikaattoreita ovat syöttöveden likaantumisindeksi SDI (*silt density index*) ja sameus, jotka molemmat kuvaavat suspendoituneen ja/tai kolloidisen kiintoaineen määrää. Näillä indikaattoreilla voidaan esim. seurata esikäsittelyn toimintaa tai arvioida raakaveden laatua, mutta korkeat arvot eivät välttämättä tarkoita, että kalvo tukkeentuu. [15, s. 24–26]

SDI määritetään suodattamalla vesi kalvon (0,45 µm) läpi vakiopaineessa. Ensin mitataan ensimmäisen 500 ml:n suodattumiseen kuluva aika (t_0) ja annetaan suodatuksen jatkoa 15 minuutin ajan, minkä jälkeen mitataan 500 ml:n suodattumiseen kuluva aika uudestaan (t_{15}). Likaantumisindeksi lasketaan kuluneiden suodatusaikojen avulla kaavalla 5.

$$SDI = \frac{(1 - \frac{t_0}{t_{15}}) \cdot 100}{15} \quad (5)$$

Suosituksen mukaan käänteisosmoosilla käsiteltävän veden SDI:n tulisi olla alle 5, ja muissa tapauksissa koagulanttien lisääminen tms. esikäsittely kiintoaineen poistamiseksi voi olla tarpeen. Talousveden likaantumisindeksi on yleensä 3–5 ja kiintoainepitoisille pintavesille yli 6. Maksimiarvo SDI:lle on 6,67. [18]

Sameus määritetään nefelometrisesti eli valon sirontaan perustuen, ja se ilmaistaan usein yksiköissä NTU (*nephelometric turbidity units*). Jotkin käänteisosmoosikalvoja likaavat komponentit eivät ole havaittavissa sameutta mittaamalla, koska ne läpäisevät valoa. [15, s. 26]

6.7.2 Saostumispotentiaali

Saostumien muodostumispotentiaalia voidaan arvioida syötön koostumuksen ja saantoasteen perusteella. Mitä enemmän liuotinta poistuu konsentraattipuolelta, sitä väkevämpää liuos on. Laitteiston loppupäässä niukkaliukoisimpien suolojen pitoisuus saattaa ylittää liukoisuusrajan, jolloin ne muodostavat saostumia. Saostumien muodostuminen huonontaa laitteiston suorituskykyä ja saattaa aiheuttaa tukoksia. Tällöin laitteisto voidaan pestä, mutta joidenkin saostumien poistaminen voi olla hankalaa. Pitoisuuksien lisäksi myös lämpötila ja pH vaikuttavat suolojen liukoisuuteen. [15, s.157]

Pitoisuudet ja pH konsentraatissa

Jonkin liuenneen suolan pitoisuus konsentraatissa voidaan laskea jakamalla syötön pitoisuus termillä $1 - \text{saantoaste}$ [”yksi miinus saantoaste”]. Esimerkiksi 75 %:n saantoasteella pitoisuudet konsentraatissa ovat suunnilleen nelinkertaisia syöttöön verrattuna. Todellisuudessa pitoisuus kalvon pinnassa voi olla tätäkin suurempi riippuen pidättyvien ionien siirtymisestä takaisin päävirtaukseen. Tätä ilmiötä nimitetään konsentraation polarisaatioksi, ja sen suuruus riippuu lähinnä turbulenssista. Puhtaalla standardispiraalielementillä pitoisuuden kalvon pinnassa on arvioitu olevan noin 13–20 % suurempi kuin päävirrassa. Täten polarisaation vaikutus voidaan huomioida kertomalla pitoisuus konsentraatissa polarisaatioskertoimella 1,13–1,20. Kaasujen pitoisuus konsentraatissa on suurin piirtein sama kuin syötössä, koska kaasut läpäisevät kalvon. [15, s. 158–159]

pH:n muutos syötön ja konsentraatin välillä riippuu m-luvusta ja liuenneen hiilidioksidin määrästä, kun pH on alle 8,2. Konsentraatin pH voidaan tällöin laskea seuraavasti:

$$pH = \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \right) + 6,3 \quad (6)$$

Kaavassa 6 vetykarbonaatin määrä (m-luku) konsentraatissa voidaan laskea samoin kuin muutkin pitoisuudet, mutta yllä olevassa kaavassa se tulee ilmaista CaCO_3 -ekvivalentteina yksiköissä mg/l. Hiilidioksidin määrä konsentraatissa (mg/l) on suunnilleen sama kuin syötössä, ja syötön hiilidioksidipitoisuus saadaan m-luvun ja pH:n avulla esim. kuvaajasta luekemalla tai kaavan 6 kautta. [15, s. 161]

Langelierin kylläisyysindeksi LSI

Kalsiumkarbonaatti on hyvin yleisesti niin luonnonvesissä kuin talousvedessäkin esiintyvä suola. Kovuussuolojen saostuminen on yleisimpiä likaantumissyitä käänteisosmoosilaitteistoissa, ja kalsiumkarbonaatin aiheuttamia saostumia esiintyy useimmiten talousvettä käytävissä käänteisosmoosilaitteistoissa. Vesilaitoksilla pH:ta nostetaan usein esim. kalkkiveä lisäämällä, mistä johtuen vesijohtoveden pH ja kovuus ovat korkeita. Kalsiumkarbonaatti on erittäin niukkaliukoinen, joten saostumien ilmaantuessa se on todennäköisesti ensimmäisenä saostuvien suolojen joukossa. [15, s. 159; 18]

Langelierin kylläisyysindeksi (LSI) kuvaa kalsiumkarbonaatin aiheuttamien saostumien muodostumispotentiaalia, mutta sitä voidaan käyttää myös korroosiopotentiaalın arvioimiseen. Langelierin kylläisyysindeksi lasketaan seuraavasti:

$$LSI = pH - pH_s \quad (7)$$

Kaavassa 7 pH tarkoittaa konsentraatin pH:ta ja alaindeksi s viittaa pH-arvoon, jossa tarkasteltava vesi on kylläinen kalsiumkarbonaatista. Jos LSI on negatiivinen, konsentraatin pH on tarpeeksi alhainen ja saostumien muodostuminen on epätodennäköistä. Mitä negatiivisempi arvo on, sitä suurempi on veden korrodoivuus. Jos arvo on positiivinen eli konsentraatin pH on korkeampi kuin saostumispisteen mukainen pH, saostumien muodostuminen on mahdollista. Indeksın avulla voidaan laskea myös maksimipitoisuus, jolla saostumia ei muodostu. [15, s. 159–160]

Tarkasteltavan veden saostumispiste (pH_s) riippuu liuenneiden suolojen kokonaismäärästä, lämpötilasta, kalsiumpitoisuudesta ja alkaliteetista. Saostumispisteen ja kylläisyysindeksin laskemista ei tässä yhteydessä nähty tarpeen esitellä tämän enempää, mutta sen laskenta on esitetty kirjallisuudessa. [15, s.160]

Langelierin kylläisyysindeksin pätevyys laskee liuenneiden suolojen kokonaismäärän kasvassa. Kun TDS on suurempi kuin 4000 mg/l, Stiff & Davisin stabiilisuusindeksi kuvaa tilannetta Langelierin versiota paremmin. Stiff & Davisin stabiilisuusindeksi kuvaa Langierin kylläisyysindeksin tavoin saostumien muodostumispotentiaalia, mutta ottaa huomioon myös muiden liuenneiden suolojen vaikutuksen niiden ionivahvuuksien kautta. [15, s. 163–164]

6.8 Kalvojen likaantuminen ja pesu

6.8.1 Pesutarpeen arviointi

Kalvojen likaantuminen ilmenee normalisoidun hydraulisen paine-eron kasvamisena tai normalisoidun permeaatin virtauksen pienentymisenä. Huonontunut suolojen pidätyskyky voi johtua niin likaantumisesta kuin rakenteen hajoamisestakin. Permeaatin virtauksen kasvaminen voi olla merkki kalvon rakenteen hajoamisesta tai vuodosta. [15, s. 361]

Käyttöönoton yhteydessä yksittäisten ionien pidättyminen kannattaa selvittää, koska permeaatin laadun huonontuessa kyseisten arvojen perusteella voidaan arvioida, onko kyseessä kalvon rakenteen hajoaminen vai vuoto. Vuototapauksissa sekä yksi- että kahdenarvoisten ionien pidätyskyky laskee yhtäläillä, kun taas rakenteen hajotessa yksiarvoisten ionien pidätyskyvyn lasku on huomattavasti suurempi kuin kahdenarvoisten. [15, s. 350–351]

Ohjearvojen mukaan kalvot tulisi pestä viimeistään, kun hydraulinen paine-ero nousee tai permeaatin virtaus laskee 10–15 %. Suolojen pidätyskyvyn laskiessa vastaava raja-arvo on noin 1–2 %. Prosentuaaliset muutokset lasketaan suhteessa alkuperäisiin, ensimmäisen

käynnistyksen yhteydessä mitattuihin toiminta-arvoihin. Joidenkin kontaminanttien (mm. sulfaatti- tai silikaattisaostumat) poistaminen voi olla vaikeampaa, jolloin ajoituksella on suuri merkitys ja pesu tulisi suorittaa, ennen kuin likaantuminen aiheuttaa merkittävää haittaa toiminnalle. Pesu voi vaikeutua myös esim. tukoksien myötä, jos pesuliuosta ei saada kunnolla kosketuksiin kontaminanttien kanssa, joten pesu tulisi suorittaa mieluummin ajoissa kuin liian myöhään. [15, s. 366–367]

Joillain käänteisosmoosilaitteistoilla sopiva pesuväli voi olla muutaman kuukauden, kun taas joissain kokoonpanoissa kalvot pestään enintään kerran vuodessa. Useimmat muutokset ilmenevät pitkällä aikavälillä, joten alkuperäisiin arvoihin kannattaa kiinnittää huomiota ja tuloksien graafinen esittäminen ajan suhteen on yleensä hyvin havainnollistavaa. Pesutarpeen ohella kattavien seurantatulosten perusteella on helpompi arvioida, milloin membraanit kannattaa vaihtaa. [15, s. 361; 18]

6.8.2 Kalvojen pesu

Useimmiten kontaminantit saadaan poistettua melko hyvin tavallisilla pesutoimenpiteillä. Riippuen likaantumisen aiheuttajasta kalvojen puhdistamiseen käytetään erilaisia pesukemikaaleja. Yleisimmät pesuliuokset ovat happamia, emäksisiä ja/tai sisältävät pintaaktiivisia aineita. Usein pesuliuokset lämmitetään ennen pesua toiminnan tehostamiseksi, ja pesun aikana seurataan yleensä pH:ta ja/tai lämpötilaa. Pesun jälkeen kalvot tulee huuhtoa huolellisesti ja toimintaparametrit kirjata. [15, s. 366–367; 18]

Esimerkiksi karbonaatti- tai sulfaattisaostumat saadaan yleensä liukenemaan matalassa pH:ssa. CA-membraaneilla kalsiumkarbonaatin liukeneminen saattaa aiheuttaa rakenteen hydrolysoitumisen, joten saostumia epäiltäessä pesu kannattaa suorittaa mahdollisimman pian. Tämä johtuu siitä, että kalsiumkarbonaatin liukeneminen alhaisessa pH:ssa voi nostaa pH:ta paikallisesti hyvin korkeaksi. Sulfaattien poistamiseen käytetään joskus myös pesuliuosta, joka sisältää suuren määrän vetykarbonaatteja ja EDTA:ta. Pahasti bariumsulfaattisaostumista kärsivät elementit on todennäköisesti vaihdettava. [15, s. 388–389]

Muita tavallisia kontaminantteja ovat silikaatit, öljyt ja rasvat, polymeerit, rikki ja sulfidit sekä rauta. Orgaanisten ja biologisten kontaminanttien puhdistamiseen käytetään usein alkalista pesuliuosta, jossa on pinta-aktiivisia aineita. [15, s. 390–397]

6.9 Käyttöikä ja -kustannukset

Syitä kalvojen käyttöiän päättymiselle ovat rakenteen hajoaminen ja vaikea likaantuminen tai tukkeentuminen. Likaantunut kalvo saadaan mahdollisesti pestyä, mutta rakenteen hajoamiselle on vaikeampi tehdä mitään. Jossain tapauksissa myös kalvojen vähäinen hajoaminen voidaan korjata väliaikaisesti pintakäsittelyllä, mutta se lienee harvinaisempaa. Kuntulos on huono, ei paineentuottoon ym. kannata tuhjata enää rahaa tai aikaa. [15, s. 417]

Hyvälaatuisella vedellä kuten talousvedellä kalvojen käyttöikä on arvion mukaan vähintään noin 5, jopa 10 vuotta. Vaikka CA-membraanit ovat erittäin herkkiä epäsopiville lämpötiloille ja pH-arvoille, käytännössä vähintään kolmen vuoden käyttöikä voidaan saavuttaa pitämällä pH 6,5:n alapuolella. [6; 15, s. 43]

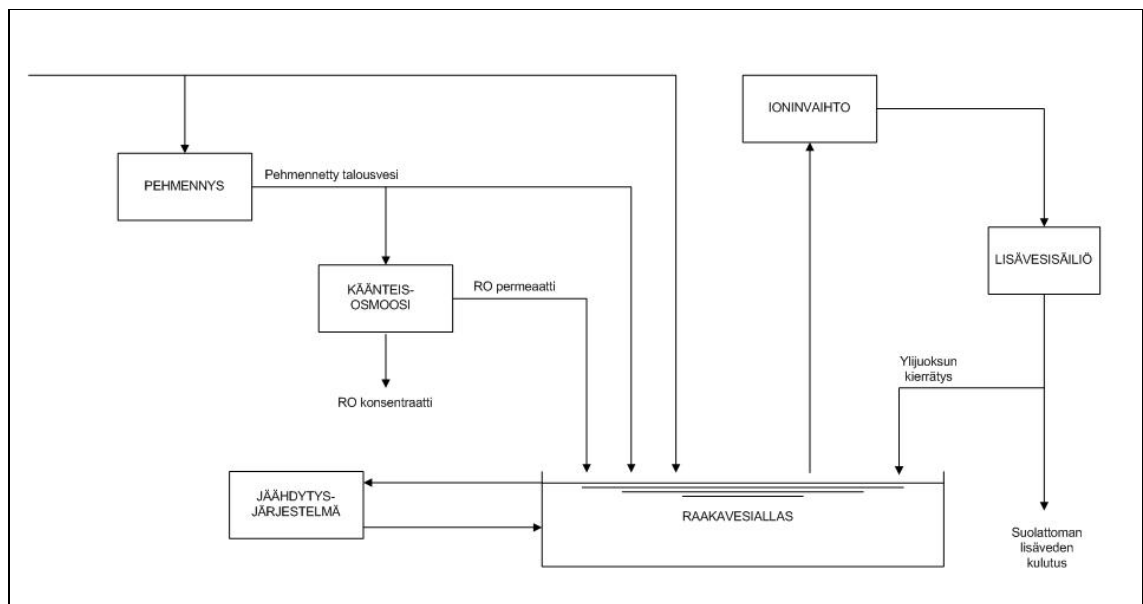
Käänteisosmoosin käyttökustannukset koostuvat paineentuottoon kuluvasta energiasta, apukemikaaleista ym. esikäsittelystä, membraanien puhdistus- ja uusimiskustannuksista, vesi- ja jätemaksuista sekä työvoimakustannuksista. Mikäli esikäsittely- tai kalvojen puhdistus- ja uusimistarve ei ole erityisen suuri (kuten yleensä talousvettä raakavetenään käytävissä kokoonpanoissa), suurin osa käyttökustannuksista koostuu paineen tuotosta ja työvoimasta. Yhden lähteen mukaan käänteisosmoosi kuluttaa noin 4–6 kWh energiaa tuotettua permeaattikuutiota kohden. [15, s. 131–136; 17]

7 Kokeellinen osio ja tulokset

7.1 Raakavesianalyysit

7.1.1 Raakaveden muodostuminen

Suolanpoistoon menevä vesi otetaan raakavesialtaasta hiekkasuodattimien kautta. Raakavesialtaaseen johdetaan tilanteesta riippuen kolme erilaista vesijaetta, ja niiden määriä voidaan muuttaa säätöventtiilien ja/tai pumppujen avulla. Nämä kolme vesijaetta ovat talousvesi, pehmenetty talousvesi ja käänteisosmoosin permeaatti (kuva 9).



Kuva 9. Raakavesialtaaseen menevät ja sieltä poistuvat materiaalivirrat.

Länsi-Vantaan alueella käytettävä talousvesi on Pitkäkoscella puhdistettua Päijänne-järven vettä. Päijänteen veden tasaisesta laadusta johtuen myös talousveden laadun vaihtelut ovat vähäisiä. Talousvettä voidaan johtaa raakavesialtaaseen sellaisenaan, mutta tämä koskee lähinnä poikkeustilanteita. Talousveden koostumusta sekä ominaisuuksia on lueteltu raakavesianalyysien tuloksien yhteydessä taulukoissa 11 ja 12 (LIITE 1).

Pehmennyksessä talousveden sisältämät kovuussuolat ovat vaihtuneet Na^+ -ioneihin. Tämä nostaa sähkönjohtokykyä, muttei vaikuta pH-arvoon, joten ominaisuuksiltaan vesi on lähes samanlaista kuin talousvesi. Pehmennettyä vettä voidaan johtaa raakavesialtaaseen suoraan tai käänteisosmoosin kautta. Ensin mainittu vaihtoehto koskee lähinnä poikkeustilanteita kuten talousvedenkin tapauksessa. Pehmennyssuodattimilta lähtee käänteisosmoosille suunnilleen 3,5–4,0 kg/s vettä, kun käyntikäsky on aktivoituneena. Pehmennyksen maksimituotto on 12,0 kg/s [7].

Käänteisosmoosi pidättää suurimman osan kaikista veteen liuenneista ioneista ja kaikki orgaaniset hiiliyhdisteet, joten permeaatti on erittäin puhdasta. Permeaatin virtaus on noin 2,5–3,0 kg/s laitteiston ollessa käynnissä. Normaalitylanteessa raakavesiallasta täytetään vain permeaatilla. Käänteisosmoosin permeaatin ominaisuuksia on listattu ensimmäisen raakavesianalyysin tuloksien yhteydessä taulukossa 11 (LIITE 1).

Lisävesisäiliön ylijuoksu kierrätetään takaisin raakavesialtaaseen säiliön ollessa täynnä, mikä laimentaa raakavettä huomattavasti. Minimikierrolla ylijuoksua syntyy vähintään 5,5 kg/s. Raakaveden kiertäminen jäähdytysjärjestelmässä ei oletettavasti vaikuta taseisiin tai veden laatuun.

Kesän aikana käytössä on vain kaasuturbiinilaitos, kun taas talvella myös molemmat kattilat ovat päällä lämmitystarpeen ollessa suurempi. Talviaikana lisäveden kulutus on suurempaa ja kierto nopeampaa, joten raakaveden laatu saattaa vaihdella enemmän ja ylijuoksun laimentava vaikutus on pienempi. Toisaalta myös kesällä suoritettavat huolto- ja pesu-toimenpiteet saattavat aiheuttaa raakavedessä laadun muutoksia.

7.1.2 Raakaveden koostumus

Raakavettä analysoitiin kahdessa vaiheessa, joista ensimmäinen ajoittui kesälle ja toinen alkusyksyyn 2009. Suurin osa raakavesianalyysiin liittyvistä näytteistä vietiin analysoitavaksi Pollab Oy:lle Olarissa sijaitsevaan vesilaboratorioon. Kaikki TOC-määritykset suorit-

ti Teollisuuden Vesi, ja kaupunkivedelle käytettiin enimmäkseen Helsingin Veden antamia arvoja [19]. Joitakin määrittämiä suoritettiin voimalaitoksen omassa laboratorioissa.

Voimalaitoksen omassa laboratorioissa suoritettuja määrittämiä ovat silikaatti, pH, johtokyky, kloridi, natrium ja alkaliteetti (p- ja m-luku). pH:n ja johtokyvyn määrittämiin käytettiin mittareita, ja silikaatin, kloridin sekä alkaliteetin (p- ja m-luvun) määrittämykset suoritettiin voimalaitoksen oman laboratorion ohjeiden mukaisesti. Alkaliteettiin liittyvää teoriaa on esitelty liitteessä 2. Natriumpitoisuuden määrittämykseen käytettiin jatkuvatoimista analysaattoria, johon syötettiin tutkittavaa näytettä laimennettuna käsinäytelinjan kautta.

Ensimmäinen näytesarja: raakavesianalyysi 13.7.2009

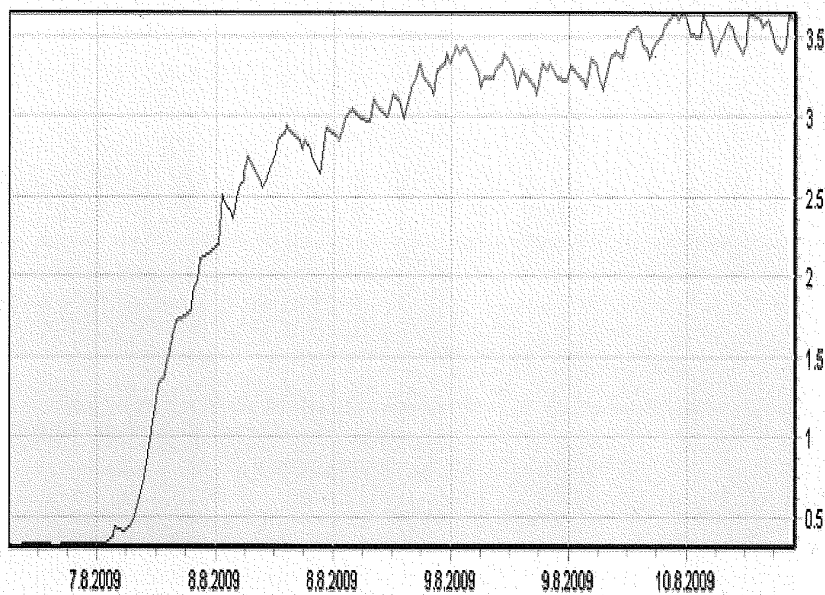
Ensimmäinen raakavesianalyysi suoritettiin käänteisosmoosin ollessa käytössä, ja sen tulokset on koottu taulukkoon 11 (LIITE 1). Hiekkasuodatuksen ja jäähditysjärjestelmän jälkeen määrittämiä pitoisuuksista voitiin todeta niiden vaikuttavan hyvin vähän raakaveden laatuun.

Raakavesialtaan näyte otettiin inhimillisen erehdyksen johdosta jossain määrin epäedustavasta näytteenottolinjasta. Permeaatin ja raakaveden pH:t olivat melko alhaisia ja johtokyvut hieman tavallista korkeampia. Tämän arveltiin johtuvan näytteen kuljetuksen aikaisesta säilytyksestä, jossa hiilidioksidia pääsi mahdollisesti imeytymään näytteeseen pullomateriaalin läpi. Sulfaattipitoisuuden nousu pehmennyksen jälkeen johtunee talousveden laadunvaihtelusta: talousveden arvo perustuu Helsingin Veden ilmoittamaan keskimääräiseen lukuun ja pehmennetyn veden arvo sen hetkiseen analyysitulokseen.

Toinen näytesarja: raakavesianalyysi 19.–20.8.2009

Toinen raakavesianalyysi suoritettiin ilman käänteisosmoosia ja sen tulokset on koottu taulukkoon 12 (LIITE 1). Ensimmäisestä näytesarjasta poiketen p- ja m-luvut, pH:t, johtokyvut ja silikaattimäärittämykset suoritettiin voimalaitoksella, minkä lisäksi raakavesinäytteet ke-

rättiin laboratorion näytteenottopisteestä. Raakavesiallasnäytteissä ensimmäisen ja toisen näytesarjan välillä esiintyvien eroavaisuuksien kohdalla toisen raakavesianalyysin tuloksia voidaan pitää luotettavampina. Käänteisosmoosilaitteisto ohitettiin hyvissä ajoin ennen näytteiden ottoa, ja kuvassa 10 näkyy ohituksen aiheuttama raakaveden johtokyvyn nousu viikonlopun aikana.



Kuva 10. Raakaveden johtokyvyn (mS/m) nousu käänteisosmoosin ohituksen jälkeen. [7]

Raakavesianalyysien tuloksista laskettiin kullekin vesijakeelle pitoisuuksia vastaavien ekvivalenttimäärien summat kationeille sekä heikoille ja vahvoille anioneille. Ekvivalenttimäärä kullekin ionille saatiin kertomalla kyseisen ionin konsentraatio (mol/l) sen varauksella (ekv/mol).

Talousveden tapauksessa eriteltiin myös heikot ja vahvat kationit, koska heikko kationinvaihdin poistaa normaalisti pehmennyksen poistamat kationit eivätkä ne kuormita vahvaa kationinvaihdinta. Talousveden, pehmennetyn veden, raakaveden ja permeaatin sisältämät ekvivalenttimäärät molempien näytesarjojen tuloksien pohjalta on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6. Eri vesijakeiden sisältämät kationien sekä heikkojen ja vahvojen anionien ekvivalenttimäärät.

	13.7.2009 (eq/m ³)	19. - 20.8.2009 (eq/m ³)
Talousvesi		
Heikkoja kationeja	0,320	0,308
Vahvoja kationeja	1,177	1,177
Heikkoja anioneja	0,852	0,928
Vahvoja anioneja	0,372	0,816
Pehmennetty vesi		
Kationeja	1,492	1,586
Heikkoja anioneja	0,612	0,932
Vahvoja anioneja	0,730	0,816
Raakavesi		
Kationeja	0,046	0,548
Heikkoja anioneja	0,032	0,257
Vahvoja anioneja	0,067	0,236
RO:n permeaatti		
Kationeja	0,027	
Heikkoja anioneja	0,032	
Vahvoja anioneja	0,061	

Talousveden (ja pehmenneen veden) koostumuksen tulisi olla suunnilleen sama molemissä näytesarjoissa. Vahvojen anionien määrä talousvedessä toisen raakavesianalyysin perusteella oli kuitenkin yli puolet suurempi kuin ensimmäisen näytesarjan perusteella, vaikka kationeissa tai heikoissa anioneissa vastaavia muutoksia näkynyt. Kyseessä saattaa olla mitausvirhe, joka on todennäköisimmin tapahtunut ensimmäisen raakavesianalyysin yhteydessä.

Toinen silmään pistävä poikkeama ekvivalenttimäärissä on ensimmäisen näytesarjan perusteella saatujen heikkojen ja vahvojen anionien suhteelliset osuudet raakavedessä ja permeaatissa. Käänteisosmoosikäsittelyn tulisi kasvattaa heikkojen anionien suhteellista määrää, koska RO pidättää paremmin vahvoja kuin heikkoja anioneja. Verrattuna ilman käänteisosmoosia saatuihin tuloksiin heikkojen anionien suhteellinen osuus on kuitenkin kasvanut huomattavasti ja kyseessä on todennäköisesti ongelmat ensimmäisen näytesarjan kanssa.

7.2 Kapasiteettiajo

7.2.1 Tutkittavat hartsit

Sarjan 1 sisältämät ioninvaihtomassat ja niiden alkuperäiset määrät näkyvät taulukossa 7. Kationinvaihdin on kaksikammioinen, eli siinä on välipohja, joka erottaa heikon ja vahvan kationinvaihtohartsin toisistaan. Anioninvaihtimessa välipohjaa ei ole. Kaikki massat ovat alkuperäisiä eli vuodelta 1998 lukuun ottamatta heikkoa kationinvaihtomassaa, joka vaihdettiin vuonna 2003. Pitkän käyttöajan jälkeen määrät eivät välttämättä ole enää yhtä suuria, mutta häviöt lienevät kuitenkin vähäisiä. Alun perin sarja on mitoitettu sen hetkisellä talousvedellä toteuttamaan 1 600 m³:n jakso. [2; 20]

Vahvan kationinvaihtohartsin tapauksessa tuotenimi on hieman muuttunut, koska alun perin kokoonpanoselostuksessa listattua tuotenimeä ei löytynyt Dow Oy:n nykyisten tuotteiden joukosta. Tämä saattaa johtua esim. jostain pienestä muutoksesta valmistuksen yhteydessä [6]. Myös molempien anioninvaihtohartsien jäljityksessä esiintyi hieman epävarmuutta, koska *Upcore*-mainintaa ei ollut alkuperäisissä tiedoissa.

7.2.2 Laskennalliset kapasiteetit

Valmistajien ilmoittamien teoreettisten maksimikapasiteettien, ohjearvojen mukaisten käyttökapasiteettien ja hartsien määrien avulla laskettiin sarjan 1 hartseille maksimi- ja käyttökapasiteetit (taulukko 7).

Heikoille hartseille käytettiin käyttökapasiteetteina teoreettisia maksimiarvoja, koska käytännössä ne ovat lähempänä totuutta olettaen, että olosuhteet ovat suotuisat. Kationinvaihtimen elvytykseen käytetään ohjearvojen mukainen minimimäärä rikkihappoa ja anioninvaihtimien elvytykseen suunnilleen edellä mainittua vastaava ekvivalenttimäärä lipeää. Anioninvaihtimessa saavutetaan tällä määrällä ohjearvoissa annettua ylärajaa korkeampi elvytystaso eikä neutralointialtaaseen tarvitse lisätä niin paljon lipeää pH:n nostamiseksi.

Täten käyttökapasiteetti laskettiin vahvalle kationinvaihtohartsille elvytyskemikaalimäärän alarajan mukaisesti ja vahvalle anioninvaihtohartsille maksimimäärien mukaan.

Taulukko 7. Sarjan 1 hartsien teoreettiset maksimi- ja käyttökapasiteetit (harsit happo- ja emäsmuodoissa). [13; 20]

	Määrä	Teoreettinen kapasiteetti		Käyttökapasiteetti	
	(l)	(eq/l)	(eq)	(eq/l)	(eq)
Heikko kationinvaihtomassa Amberlite IRC86SB (Polyacrylic, gel)	1075	4,1	4407,5	4,1	4407,5
Vahva kationinvaihtomassa Dowex Marathon C (Styrene-DVB, gel)	1900	1,8	3420,0	0,5	950,0
Heikko anioninvaihtomassa Dowex Upcore Mono WB-500 (Styrene-DVB, macroporous)	1350	1,3	1755,0	1,3	1755,0
Vahva anioninvaihtomassa Dowex Upcore Mono A-625 (Styrene-DVB, gel)	1200	1,0	1200,0	0,6	720,0

Teoreettisten maksimikapasiteettien perusteella selvästi suurimman kapasiteetin omaa heikko kationinvaihtomassa, joka on myös ollut käytössä lyhyimmän ajan. Useampiarvoisten kationien määrä raakavedessä on kuitenkin hyvin pieni pehmennyksen (ja käänteisosoosin) johdosta, joten kapasiteettia ei saada hyödynnettyä periaatteessa juuri ollenkaan. Toisaalta heikko kationinvaihtohartsi saattaa omata jonkin verran myös vahvaa kapasiteettia tietyissä olosuhteissa, minkä lisäksi se pidättää pehmennyssuodattimen normaalisti poistamat kationit poikkeustilanteissa, joissa sarjoille johdetaan talousvettä. Käytännössä heikko kationinvaihdin poistaa myös pehmennetystä vedestä alkaliteettiin liittyviä kationeja, kun pH on tarpeeksi korkea. Kun alkaliteettia on läsnä, vaihtotapahtumat eivät laske pH:ta ja heikko kationinvaihdin poistaa ns. höllästi sitoutuneiden suolojen kationeja, kunnes kaikki puskurointikyky on kulunut loppuun ja pH laskee. Myös vahvan kationinvaihtohartsin teoreettinen maksimikapasiteetti on yksinään suurempi kuin anionipuolen.

Ohjearvojen mukaisten käyttökapasiteettien tapauksessa tilanne näyttää pyörähtäneen ympäri ja vahvan kationihartsin kapasiteetti on erittäin pieni. Käytännössä tämä ei pidä paikkaansa, ja syynä on todennäköisesti heikon kationinvaihtohartsin avustus sekä vahvan kationinvaihtohartsin todellisuudessa korkeampi käyttökapasiteetti: koska kationinvaihdin ei

ehdy ensimmäisenä, sen kapasiteettia ei ajeta koskaan loppuun. Elvytyksessä käytetään kuitenkin elvytykemikaalia sen mukaan, että hartsi olisi täysin ehtynyt. Tästä johtuen kationinvaihtimen elvytystason voidaan ajatella hivuttautuvan jatkuvasti ylöspäin.

Tarkasteltavat ioninvaihtohartsit ovat olleet käytössä hyvin pitkään, eikä taulukon 6 kapasiteeteissa ole huomioitu kapasiteettihäviöitä. Kationinvaihtimissa häviöt ovat yleensä pienempiä kuin anioninvaihtimissa, mikä sekin lisää vahvan kationinvaihtimen kapasiteettia suhteessa anioninvaihtohartseihin.

Vahvan anioninvaihtohartsin kapasiteetti on sekä teoreettisten maksimien että käyttökapasiteettien perusteella huomattavasti pienempi kuin heikon hartsin, mutta hiilidioksidin poistotorni saattaa vähentää vahvan anioninvaihtimen kuormitusta.

7.2.3 Laskennalliset jakson pituudet

Eniten sarjaa kuormittava ajotapavaihtoehto olisi johtaa sarjalle talousvettä, ja vastaavasti vähiten kuormittava vaihtoehto olisi käyttää käänteisosmoosin permeaattia. Kumpikaan näistä ääritapauksista ei olisi kannattava tai edes mahdollinen ajotapa käytännössä, mutta näiden avulla on tarkoitus hahmottaa jakson pituuden vaihteluväli. Eri massoille saatiin taulukon 8 mukaisia jakson pituuksia eri vesijakeita käytettäessä. Heikkoa kationinvaihtomasaa ei huomioitu jakson pituuksien laskennassa talousvettä lukuun ottamatta.

Taulukko 8. Laskennallisia jakson pituuksia eri hartseille raakavesianalyyysien ja teoreettisten maksimi- sekä käyttökapasiteettien perusteella.

	Teoreettinen maksimi (m ³)		Käyttökapasiteetti (m ³)	
	RO	EI RO	RO	EI RO
<i>Talousvedellä</i>				
Heikko kationinvaihdin	3 735	3 735	3 735	3 735
Vahva kationinvaihdin	10 688	11 104	2 969	3 084
Vahva anioninvaihdin	1 408	1 293	845	776
Heikko anioninvaihdin	4 718	2 151	4 718	2 151
<i>Pehmennetyllä vedellä</i>				
Vahva kationinvaihdin	2 292	2 156	637	599
Vahva anioninvaihdin	1 961	1 288	1 176	773
Heikko anioninvaihdin	2 404	2 151	2 404	2 151
<i>Raakavedellä</i>				
Vahva kationinvaihdin	74 348	6 241	20 652	1 734
Vahva anioninvaihdin	37 500	3 270	22 500	1 962
Heikko anioninvaihdin	26 194	7 436	26 194	7 436
<i>RO:n permeaatilla</i>				
Vahva kationinvaihdin	126 667		35 185	
Vahva anioninvaihdin	37 500		22 500	
Heikko anioninvaihdin	28 770		28 770	

Taulukossa näkyy selvästi, että teoreettisten maksimikapasiteettien ja käyttökapasiteettien kanssa saadaan hyvin erilaisia tuloksia ja että heikon kationinvaihtohartsin huomioiminen pidentää vahvan kationinvaihtimen kapasiteettia huomattavasti. RO:n permeaattia ja talousvettä lukuun ottamatta rajoittavana tekijänä olisi vahva kationinvaihdin, mutta käytännössä tämä ei pidä paikkaansa kuten aikaisemmin todettiin. Todellisuudessa myös heikon kationinvaihtimen kapasiteetti pidentää jaksoa kationien osalta, joten alla olevat tarkastelut rajoitettiin pelkästään anioninvaihtohartseihin.

Teoreettiset maksimit

Teoreettisten maksimikapasiteettien perusteella pisin mahdollinen jakso koko sarjan toiminta huomioon ottaen olisi tämän perusteella noin 29 000 m³, mikä saavutettaisiin pelkästään käänteisosmoosilla käsiteltyä vettä käytettäessä. Rajoittava tekijä tässä tapauksessa olisi heikko anioninvaihdin, joten vahva anioninvaihdin pidentäisi jaksoa vielä jonkin verran pidättämällä heikolta massalta vuotavia ioneja. Lyhin jakson pituus laskennan perusteella

olisi noin 1 300 m³ talousvettä käytettäessä. Toisin kuin RO:n permeaattia käytettäessä, rajoittava tekijä olisi tässä tapauksessa vahva anioninvaihdin.

Raakavettä käytettäessä (todelliseen tilanteeseen pohjautuen) jakson pituus olisi teoreettisiin maksimikapasiteetteihin perustuvan laskennan mukaan vähintään noin 26 000 m³ käänteisosmoosin kanssa heikon anioninvaihtimen ollessa rajoittava tekijä. Ilman käänteisosmoosia (raakavettä käytettäessä) jakson pituus olisi puolestaan noin 3 300 m³, mutta rajoittavana tekijänä olisi vahva anioninvaihtoharts.

Se, onko rajoittavana tekijänä heikko vai vahva anioninvaihtoharts, riippuu veden heikkojen ja vahvojen anionien suhteellisista osuuksista. Käänteisosmoosin ollessa käytössä heikkojen anionien osuus kaikista anioneista on suurempi, mikä suhteellisesti vähentää heikon anioninvaihtohartsin kuormitusta. Teoreettisten maksimikapasiteettien perusteella permeaattia käytettäessä rajoittavana tekijänä olisi kuitenkin heikko anioninvaihdin toisin kuin talousveden tapauksessa, mikä on ristiriidassa edellä mainitun kanssa. Ristiriidan aiheuttaa todennäköisesti ensimmäisen raakavesianalyysin yhteydessä tapahtunut virhe ja/tai epäsopeva näytteenottoaika. Nämä virhetekijät vaikuttavat myös muihin ensimmäisen näyttesarjan pohjalta laskettuihin jakson pituuksiin. Hiilidioksidin poistotomi saattaa pidentää jakson pituuksia jossain määrin.

Käyttökapasiteetit

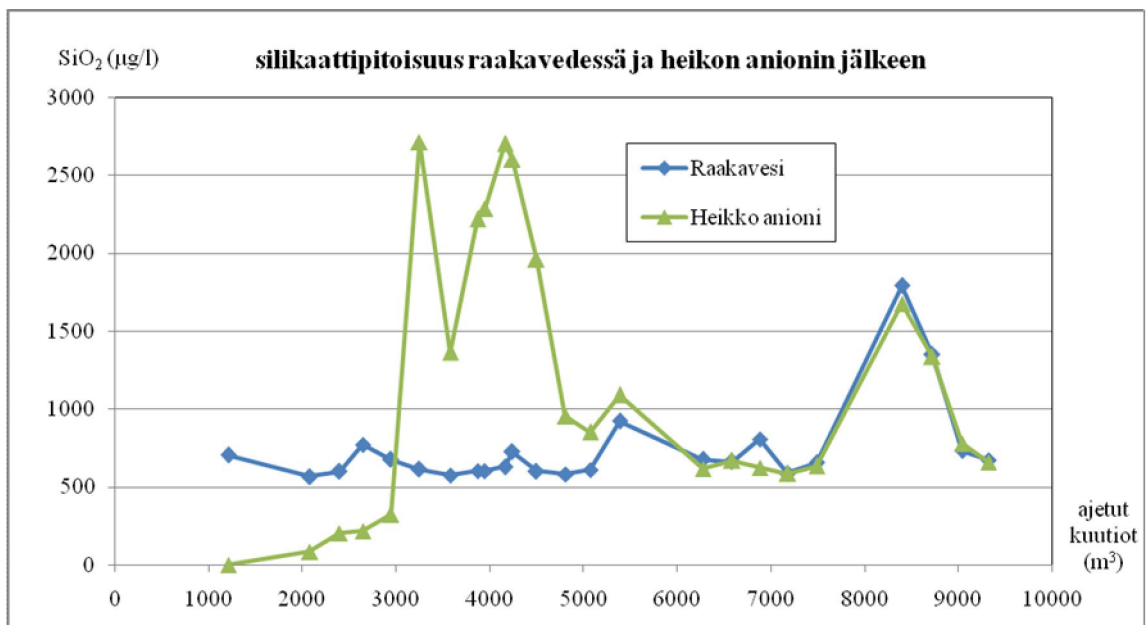
Käyttökapasiteettien perusteella jaksot olivat jonkin verran lyhyempiä. Käänteisosmoosin permeaatilla saavutettava pisin jakso olisi noin 22 000 m³ ja talousvedellä lyhin vain noin 800 m³. Vastaavat arvot raakavedellä olisivat 22 000 m³ käänteisosmoosin kanssa ja korkeintaan 2 000 m³ ilman käänteisosmoosia. Kaikissa tapauksissa rajoittavana tekijänä olisi vahva anioninvaihdin, ja kuten jo mainittiin, hiilidioksidin poistotomi saattaa pidentää jaksoa. Pisimmistä jaksoista huomaa, että raakavesialtaaseen johdetaan lähinnä permeaattia ja ylijuuksua.

7.2.4 Kokeellinen kapasiteetti

Kapasiteettiajo suoritettiin 13.8. – 10.9.2009 välisenä aikana. Jatkossa mainituilla kuutioilla (m^3) tarkoitetaan todellisia kuutioita, ellei toisin mainita. Kapasiteettiajon perusteella jakson pituus oli noin $8\,500\ \text{m}^3$ käänteisosmoosin ollessa ohitettuna. Kokonaisjakson pituutta rajoittavaksi tekijäksi osoittautui heikko anioninvaihdin, jonka kapasiteetti ehtyi noin $7\,500\ \text{m}^3$:n jälkeen (kuva 7).

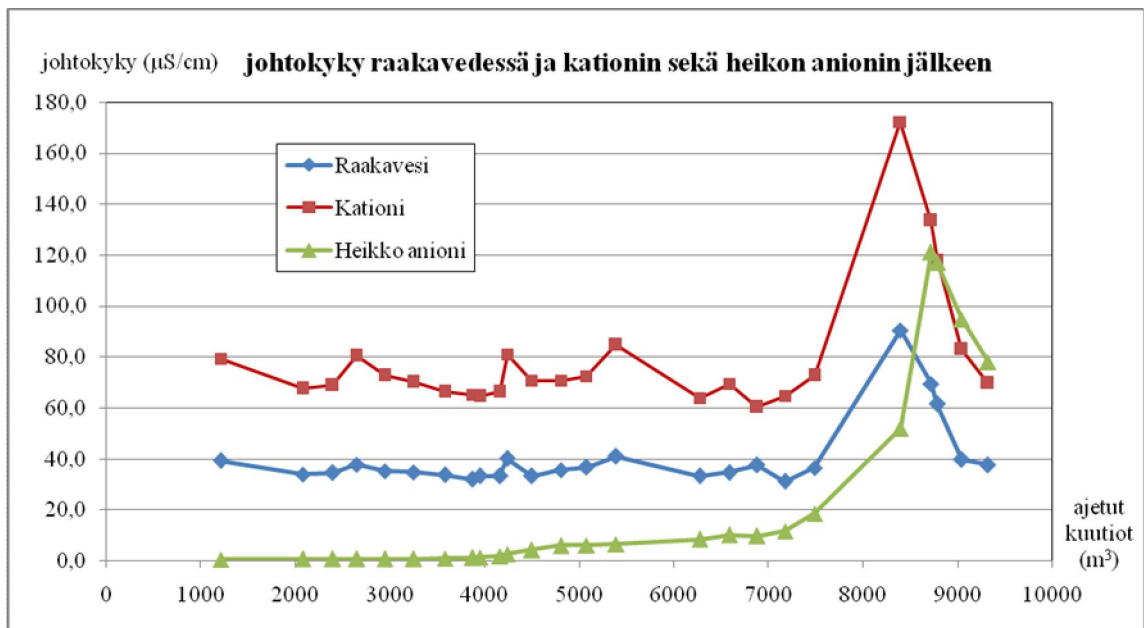
Vahvan anionin jälkeen havaittiin silikaattivuoto, kun jaksoa oli kulunut noin $8\,500\text{--}9\,500\ \text{m}^3$. Jakson loppupuolella vahvan anionin jälkeinen silikaattipitoisuus heilahteli hieman, ennen kuin sarja päätettiin ottaa pois käytöstä. Pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, ettei niitä saatu näkyviin kuvassa 11.

Heikon anioninvaihtimen jälkeen havaittiin $2000\text{--}3000\ \text{m}^3$:n jälkeen selkeä silikaattiläpimurto, joka on ilmeisesti merkki heikon ja vahvan anionihartsin sekoittumisesta (kuva 11).



Kuva 11. Silikaattipitoisuus raakavedessä ja heikon anioninvaihtomassan jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona.

Samoihin aikoihin, kun jakso oli päättymässä, raakavesialtaan johtokyky nousi hetkellisesti suolanpoistosta johtumattomista syistä (kuva 12). Kuvassa 12 näkyy selvästi raakaveden johtokyvyn vaikutus kationinvaihtimen jälkeiseen johtokykyyn ja se, että heikon anioninvaihtimen jälkeinen kloridiläpimurto on havaittavissa myös johtokyvyn perusteella.



Kuva 12. Raakavesialtaan johtokyvyn nousu samanaikaisesti jakson ehtyessä.

Tuoteveden pH-arvon tulisi nousta kationinvaihtimen ehtyessä ja laskea anioninvaihtimen ehtyessä. Heikon anioninvaihtimen jälkeinen pH laskee hieman jakson edetessä (kuva 14 liitteessä 3). Tämä tarkoittaa, että yhä vähemmän anioneja vaihtui hydroksidi-ioneihin hartsin ehtyessä. Vastaavasti kationinvaihtimen ehtyessä pH nousi yhä pienemmän vetyionikon-sentraation johdosta, mutta tätä kuten mitään muitakaan merkkejä kationinvaihtimen ehtymisestä ei havaittu kapasiteettiajon aikana.

Kun jaksoa oli kulunut noin 5 500 m³, heikon anioninvaihtimen jälkeisessä m-luvussa näkyy mielenkiintoinen notkahdus (kuva 15 liitteessä 3). Tämä saattaa johtua mittausvirheestä, mutta samoihin aikoihin raakaveden pH laskee äkillisesti, ja silläkin saattaa olla tekemistä asian kanssa. Jakson loppupuolella havaittavat p- ja m-lukujen muutokset (kuvat 15 ja 16 liitteessä 3) johtuvat todennäköisesti raakaveden johtokyvyn noususta. pH:n sekä p- ja m-

lukujen kuvaajat ajettujen todellisten kuutioiden funktiona ovat liitteenä (LIITE 3). Hiilidioksidin poistotornin puhallinta ei käytetty kapasiteettiajon aikana (paitsi hetkellisesti).

Sarjan toiminta käänteisosmoosin kanssa

Alun perin suunniteltiin suoritettavaksi myös toinen kapasiteettiajo käänteisosmoosin kanssa, mutta joulun pyhien alla se jouduttiin keskeyttämään toimintavarmuuden takia, ja aika loppui kesken. Tästä johtuen sarjan kokeellista kapasiteettia RO:n kanssa ei saatu määrittettyä, mutta jaksoa ehdittiin ajaa lähes 20 000 m³ ilman merkkejä kationin tai vahvan anioninvaihtimen ehtymisestä. Kaikki oleellinen mittausdata liittyen sarjan toimintaan RO:n kanssa on liitteenä (LIITE 4).

Juuri ennen jakson keskeytystä havaittiin mahdollinen kloridiläpimurto. Kloridiläpimurron mukaan heikon anioninvaihtohartsin kapasiteetti ehtyi 18 000 m³:n jälkeen (kuva 22 liitteessä 4). Toisaalta kyseisen läpimurron havaitseminen perustuu vain yhteen mittaustulokseen, ja kyse saattaa olla mittausvirheestä tms. On kuitenkin hyvin todennäköistä, että läpimurto oli todellinen. Kuten varsinaisessa kapasiteettiajossakin, havaittiin jakson alussa silikaattiläpimurto heikon anioninvaihtimen jälkeen. Käänteisosmoosin ollessa käytössä tämä tapahtui suunnilleen 3 000 m³:n jälkeen (kuva 21 liitteessä 4).

Raakaveden johtokyky oli hyvin matala käänteisosmoosikäsittelyn johdosta. Tästä johtuen kationinvaihtimelle ei riittänyt tarpeeksi vaihdettavaa ja sen jälkeinen pH oli normaalia korkeampi (kuva 17 liitteessä 4) ja johtokyky jopa alhaisempi kuin raakavedessä (kuva 18 liitteessä 4). Korkeampi pH vaikuttaa hiilidioksidin poistotornin ja heikon anioninvaihtimen toimintaan merkittävästi. pH:n nousu oli nähtävissä myös heikon anioninvaihtimen jälkeen, jossa arvo oli korkeimmillaan jopa yli 8 (kuva 17 liitteessä 4). Mittausdatassa havaittiin mahdollisia natriumvuotoja, mutta herkän analyysimenetelmän takia kyse voi olla myös mittausvirheistä. Mikäli natriumvuodot olivat todellisia, ne lisäävät silikaattivuotoa vahvan anioninvaihtimen jälkeen.

Suunnilleen 8 000 m³:n jälkeen havaittavissa olevat m- ja p-lukujen notkahdukset johtuivat raakaveden laadun muutoksista kuten aikaisemminkin (kuvat 19 ja 20 liitteessä 4).

7.3 Hiilidioksidin poistotornin toiminnan tutkiminen

Hiilidioksidin poistotornin tutkimisen päämääränä oli arvioida sen kannattavuutta. Pumpaamiseen ym. kuluvan energian tulisi olla tuottavaa pidentämällä ioninvaihdon jakson pituutta ja vähentää siten elvytystarvetta. Toimiessaan torni vähentää vahvan anioninvaihtimen kuormitusta. Hiilidioksidin poistotorni toimii vain happamissa olosuhteissa, jolloin hiilidioksidi on kaasumaisessa muodossa. Tästä johtuen torni on sijoitettu kationinvaihtimen jälkeen.

Tornin toimintaa tutkittiin pH:n, johtokyvyn sekä p- ja m-lukujen perusteella ilman käänteisosmoosia ja sen kanssa. Taulukkoon 9 on koottu mittaustulokset ensimmäisistä mittauksista, jotka otettiin kapasiteettiajon aikana käänteisosmoosin ollessa ohitettuna.

Taulukko 9. Hiilidioksiditornin toimintaa tutkittaessa saatuja mittaustuloksia 28.8.2009.

28.8.2009 (ei RO)	Ei puhallinta	Puhallin (1 h)
Raakavesi		
pH	6,7	6,8
Johtokyky (µS/cm)	41,1	49,4
m-luku (mval/l)	0,220	0,250
p-luku (mval/l)	-0,08	-0,07
Hiilidioksiditornin jälkeen (ennen anionia)		
pH	3,9	3,5
Johtokyky (µS/cm)	83,5	100
m-luku (mval/l)	-0,28	-0,28
p-luku (mval/l)	-0,27	-0,35

Merkittäviä muutoksia mittauksissa ei huomattu. Johtokyvyn nousu sekä pH:n ja p-luvun lasku tornin jälkeen johtuneet raakaveden laadun muutoksista. Suoritettiin lisää mittauksia kapasiteettiajon päätyttyä, jolloin käänteisosmoosi oli taas otettu käyttöön. Toisen mittausarjan tulokset on koottu taulukkoon 10.

Taulukko 10. Hiilidioksiditornin toimintaa tutkittaessa saatuja mittaustuloksia 24 - 25.11.2009.

24. - 25.11.2009 (RO)	Ei puhallinta	Puhallin (3,5 h)	Puhallin (24 h)
Raakavesi			
pH	6,0	5,3	5,2
Johtokyky ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3,8	3,9	3,8
m-luku (mval/l)	0,026	0,022	0,022
p-luku (mval/l)	-0,08	-0,06	-0,09
Hiilidioksiditornin jälkeen (ennen anionia)			
pH	7,2	5,2	6,9
Johtokyky ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	7,3	8,6	8,9
m-luku (mval/l)	-0,05	-0,04	-0,04
p-luku (mval/l)	-0,09	-0,09	-0,1

Johtokyvyssä havaittiin pieni nousu, mutta muuten hiilidioksidin poistotorni ei näyttänyt vaikuttavan mihinkään juuri mitenkään. Kokeellisen jakson pituuden todettiin olevan pidempi kuin laskennallinen versio, mikä ei ole mahdollista. Koska kokonaisjakson pituutta rajoittaa vahva anioninvaihdin, saattaa hiilidioksidin poistotornin toiminta olla yksi selitys, ja tämä olisi mahdollisesti merkki hiilidioksidin poistotornin toiminnasta.

7.4 Käyttökustannusten vertailu

Käyttökustannusten vertailussa huomioitiin vain merkittävimmän muuttuneet kustannukset, joita olivat ioninvaihtosarjojen elvytyksistä, hiilidioksiditornin puhaltimen käytöstä ja käänteisosmoosin paineen tuotosta aiheutuvat kustannukset. Vertailu suoritettiin vuositasolla, ja laskennassa käytettiin vuosien 2008 ja 2009 aikana syntyneitä käyttökustannuksia. Laskentataulukko sekä laskennassa käytetyt hintatiedot ym. arvot on liitetty vain tilaajalle toimitettavaan versioon.

Elvytysten määrä vuositasolla väheni huomattavasti käänteisosmoosin hankinnan myötä, ja elvytyskustannuksissa saavutettiin noin 86 %:n säästö. Elvytyskustannuksissa huomioitiin kemikaalien lisäksi myös vedenkulutus ja jätevesimaksut.

Käänteisosmoosin ollessa käytössä hiilidioksidin poistotornin puhaltimen käytön todettiin olevan melko turhaa ja puhaltimen vähäisempi käyttö aiheuttaa säästöä sähkökustannuksis-

sa. Käänteisosmoosin paineen tuotto puolestaan kasvattaa sähkökustannuksia, mikä on määrällisesti enemmän kuin puhaltimen osalta säästetään. Sähkökustannusten nousu on rahallisesti kuitenkin hyvin pieni osa elvytyskustannusten laskusta, joten käänteisosmoosilaitteiston hankinta oli tämän laskennan mukaan hyvinkin kannattavaa. Laskennan perusteella käänteisosmoosilaitteiston takaisinmaksuaika oli noin 1,3 vuotta.

7.5 Käytännön toimenpiteet

Työn edessä lisäveden valmistusprosessiin tehtiin pieniä muutoksia. Molempien ioninvaihtosarjojen elvytyssekvensseihin tehtiin elvytysliuoksen vaikutusaikaan, lämpötilaan ja väkevyyteen liittyviä muutoksia. Näiden lisäksi jakson pituuden laskentaa täsmennettiin tehollisten kuutioiden osalta. Aikaisemmin teholliset kuutiot eivät huomioineet jakson kulumista ollenkaan alhaisilla johtokyvyillä.

Raakavesialtaaseen alettiin johtaa pieni määrä likaisempia lauhdevesiä, mikä nostaa mahdollisesti hieman raakaveden johtokykyä. Raakavesianalyysit suoritettiin ennen kyseistä muutosta, mutta raakaveden alhainen johtokyky havaittiin muutoksen jälkeen.

Hiilidioksidin poistotornin puhaltimen käyttöä vähennettiin manuaalisesti operoimalla ja suunnitelmien mukaan puhaltimen käyttö automatisoidaan siten, että automaatiojärjestelmä käynnistää puhaltimen raakaveden johtokyvyn noustessa asetusarvon yläpuolelle.

8 Johtopäätökset

8.1 Hartsien käyttöikä

Nykyiset sarjan 1 sisältämät hartsit heikkoa kationinvaihdinta lukuun ottamatta ovat 12 vuotta vanhoja, mutta ikäänsä nähden erittäin hyväkuntoisia. Käyttöolosuhteisiin on kiinnitetty paljon huomiota, eivätkä ioninvaihtohartsit ole päässeet altistumaan juuri ollenkaan ylimääräisille mekaanisille tai kemiallisille rasiustekijöille. Täten kapasiteetti- sekä hartsihäviöt ovat todennäköisesti suhteellisen pieniä ja käyttöikää lienee jäljellä. Kapasiteettiajossa saavutettu pitkäkö käyttöjakso puoltaa myös ajatusta häviöiden vähäisyydestä.

8.2 Käyttökapasiteetti

Lasketuissa arvoissa vahvan kationinvaihtimen käyttökapasiteetti oli pieni ja jakson pituus erittäin lyhyt, mutta todellisuudessa heikon kationinvaihtohartsin avustus ja käytettyä arvoa korkeampi käyttökapasiteetti pidentävät kationipuolen kapasiteettia niin paljon, ettei se rajoita kokonaisjakson pituutta. Kapasiteettiajon perusteella tämän voidaan todeta pitävän paikkaansa ainakin käänteisosmoosin ollessa poissa käytöstä ja laskennallisissa kapasiteeteissa keskityttiin lähinnä anionipuoleen.

Laskennalliset jakson pituudet anionipuolella vaihtelivat välillä 800–29 000 m³. Raakavedellä jakson pituus käänteisosmoosin kanssa oli 26 000 m³ ja 3 300 m³ ilman käänteisosmoosia teoreettisiin maksimikapasiteetteihin perustuen. Käyttökapasiteettien perusteella vastaavat jakson pituudet olivat 22 000 m³ ja 2 000 m³.

Kapasiteettiajon avulla todettiin käyttöjakson kokeellisen pituuden olevan noin 8 500 m³ ilman käänteisosmoosia. Käänteisosmoosin ollessa käytössä todettiin kokeellisen jakson olleen vähintään 20 000 m³. Kokeellinen jakson pituus ilman käänteisosmoosia oli todellisuudessa pidempi kuin laskennan perusteella, mikä on mahdotonta. Yksi mahdollinen syy

eroon on hiilidioksidin poistotornin toiminta. Mahdollisesti myös mittausvirheet raakavesi-analyysien yhteydessä ja raakaveden laadunvaihtelut aiheuttavat heittoa laskennan ja todellisuuden välillä.

8.3 Elvytyskemikaalien määrät ja elvytystasot

Elvytyskemikaalien kulutetut määrät on tarkistettu lähiaikoina. Kationinvaihtimen elvytykseen käytettävä kemikaalimäärä määräytyy vahvan hartsin perusteella. Kapasiteettiajon pohjalta voidaan todeta tämän hetkisen kationinvaihtimen elvytystason olevan riittävä, koska mitään merkkejä kationinvaihtimen ehtymisestä ei havaittu. Myös teoreettisten maksimikapasiteettien perusteella kationipuolella on jonkin verran ylimääräistä kapasiteettia suhteessa anioninvaihtimiin. Koko sarjan toiminnan kannalta on tärkeää, ettei kationinvaihdin pääse ehtymään ensimmäisenä, koska sen vuodot vaikuttavat paljon tuoteveden laatuun.

8.4 Raakaveden laatu

Käänteisosmoosin ollessa käytössä raakaveden johtokyky saattaa olla liian alhainen. Kun kationinvaihtimelle ei ole tarpeeksi pilkottavaa, sen jälkeinen pH nousee. Korkeampi pH kationinvaihtimen jälkeen vaikuttaa hiilidioksidin poistotornin ohella myös heikon anioninvaihtimen toimintaan. Heikon anioninvaihtimen kapasiteetti laskee hyvin nopeasti pH:n noustessa yli 7:n. Todettakoon lisäksi, että ioninvaihto toimii sitä paremmin, mitä enemmän käsiteltävässä vedessä on vaihdettavaa.

Raakaveden johtokykyä voisi tarvittaessa nostaa esim. lisäämällä raakavesialtaaseen hie-man talousvettä tai pehmennettyä vettä, mikäli raakaveden johtokyky on liian alhainen li-kaisten lauhteiden tai muiden hyödyttömien keruuvesien lisäyksestä huolimatta. Asiaa kannattaisi tutkia tarkemmin.

8.5 Käänteisosmoosin esikäsittely

8.5.1 Aktiivihiihisiuodatus

Kaupunginvedessä saattaa olla polyamidikalvoille haitallisia pitoisuuksia hapettavia aineita (klooria ja/tai klooriamiinia). Näiden aineiden poisto Martinlaakson kokoonpanossa on vain yhden aktiivihiihisiuodatuksen varassa, joten suodattimen ehtyessä kyseiset komponentit pääsevät kosketuksiin kalvojen kanssa. Jos aktiivihiihisiuodattimen ehtymiseen ei reagoita ajoissa, kalvojen käyttöikä saattaa rajoittua rakenteen hajoamisen seurauksena. Käyttöään hiipuminen näkyisi tällöin permeaatin laadun huonontumisena ja/tai virtauksen kasvuna. Kokonaiskloorin määrä aktiivihiihisiuodatuksen jälkeen tulisi määrittää vähintään kerran viikossa.

Aktiivihiihisiuodattimesta saattaa irrota likaavia hiukkasia, ja mikäli käänteisosmoosilaitteiston kalvot tai esisuodatin tukkeentuvat tulevaisuudessa, saattaa aktiivihiihisiuodatin olla osasyllinen tilanteeseen. Suodattimesta mahdollisesti irtoavilla hiukkasilla voi olla merkittävä vaikutus muilta osin erittäin hyvälaatuisen syöttöön. Jos aktiivihiihisiuodatin aiheuttaa ongelmia, on vaihtoehtona esim. harkita pelkistävien kemikaalien lisäystä. Kemikaalikustannusten ja ympäristön kannalta on kuitenkin toivottavaa, ettei aktiivihiihisiuodatin aiheuttaisi ongelmia.

8.5.2 Pehmennyksen merkitys

Kaikki pehmennyksestä vuotava kovuus päättyy käänteisosmoosilaitteistolle, joten pehmen-nyksen merkitys on korostunut käänteisosmoosilaitteiston hankinnan myötä. Pahimmassa tapauksessa kalvoille päätyneet kovuussuolat saattavat muodostaa saostumia, mikä ilmenisi hydraulisen paine-eron nousemisena. Jos saostumia pääsee muodostumaan, voidaan ne mahdollisesti saada poistettua happamalla pesuliuksella. Ylimääräiset puhdistuskustannukset eivät kuitenkaan ole toivottavia, joten pehmen-nyksen jälkeiset kovuusmääritykset tulee ottaa vakavasti.

8.6 Hiilidioksidin poistotornin käyttötarpeen arviointi

Toimiessaan hiilidioksidin poistotorni vähentää vahvan anioninvaihtimen kuormitusta, ja toiminta edellyttää, että pH on sopiva ja hiilidioksidi kaasumaisessa muodossa. pH:n noustessa vetykarbonaatin osuus kasvaa ja pH:n ollessa vähintään 8,3 tornilla ei ole enää mitään poistettavaa. Tornin toiminnasta tai puhaltimen vaikutuksesta tulokseen ei saatu näyttöä. Se, että pumpaamiseen ja mahdollisesti myös puhaltimen käyttöön kuluu energiaa, on kuitenkin varmaa.

Kapasiteettiajon yhteydessä ilmeni, että jakson pituus todellisuudessa oli pidempi kuin laskennan perusteella ja yksi syy eroon saattaa olla hiilidioksiditornin avustus. Kun tunnetaan raakaveden vetykarbonaatin määrä ja tiedetään, kuinka paljon muita vahvaa anionia kuormittavia ioneja vedessä on, voidaan kokeellisen kapasiteetin perusteella arvioida, kuinka suuri osuus hiilidioksidista ja/tai vetykarbonaatista on ns. hävinnyt matkalla. Hiilidioksidin poistotornia kannattaisi tutkia tarkemmin, mikäli sen toiminnasta halutaan näyttöä.

Hiilidioksidin poistotornin ohittaminen on teoriassa mahdollista, mutta se rajoittaa käsiteltävän veden määrää. Ohitusmahdollisuus on olemassa pumpun käyttöhäiriöiden varalta.

9 Yhteenveto

Työn tarkoituksena oli kartoittaa Martinlaakson voimalaitokselle marraskuussa 2008 hankittuun käänteisosmoosilaitteiston vaikutuksia lisäveden valmistusprosessiin ja laatuun sekä optimoida suolanpoiston toimintaa.

Työn teoriaosassa käytiin läpi Martinlaakson voimalaitoksen vedenkäsittelyyn ja suolanpoistoon liittyvää teoriaa, joka toivottavasti auttaa vedenkäsittelyn parissa työskenteleviä ymmärtämään enemmän prosessin toimintaa ja helpottaa esim. tulevaisuudessa esiintyvien ongelmien ratkaisussa ja parannustoimenpiteiden kehittämisessä.

Työn kokeellisessa osiossa saatiin paljon hyödyllistä tietoa suolanpoiston toiminnasta. Kokeellisessa osassa selvitettiin raakaveden koostumus kahden raakavesianalyysin perusteella ja suoritettiin kapasiteettiajo sekä muita mittauksia, joiden avulla tutkittiin ioninvaihtosarjan ja hiilidioksidin poistotornin toimintaa käytännössä. Lisäksi arvioitiin käänteisosmoosin vaikutusta suolanpoiston käyttökustannuksiin.

Raakavesianalyysien tulosten pohjalta määritettiin tarkasteltavalle ioninvaihtosarjalle laskennalliset jakson pituudet eri vesijakeita käytettäessä ja kapasiteettiajon perusteella saatiin tarkasteltavalle ioninvaihtosarjalle kokeellinen jakson pituus ilman käänteisosmoosia. Kokeellinen jakson pituus oli noin 8 500 m³. Laskennallisten ja kokeellisen jakson pituuden välillä oli jonkin verran eroja, mihin oli mahdollisesti useita syitä: ensimmäisen raakavesianalyysin yhteydessä esiintyneet epävarmuus- ja virhetekijät sekä heikon kationinvaihtomassan ja hiilidioksiditornin huomioimatta jättäminen osoittautuivat vaikuttavan merkittävästi lopputulokseen. Kapasiteettiajon perusteella todettiin kationinvaihtimen elvytystason olevan riittävä, ja anioninvaihtomassojen rajoittavan kokonaisjakson pituutta.

Kapasiteettiajon jälkeen kerättiin vertailuarvoja ioninvaihtosarjalta käänteisosmoosin ollessa käytössä ja havaittiin raakaveden johtokyvyn olevan mahdollisesti liian alhainen ioninvaihdon toiminnan kannalta. Liian alhainen johtokyky raakavedessä vaikuttaa hiilidioksidin

poistotornin ja heikon anioninvaihtimen toimintaan negatiivisesti. Todettiin käänteisosmoosin kuitenkin pidentävän jaksoa huomattavasti ja vähentävän siten ioninvaihtosarjojen elvytystiheyttä. Jaksoa ehdittiin ajaa 20 000 m³ ilman merkkejä kationinvaihtimen tai vahvan anioninvaihtohartsin ehtymisestä, minkä jälkeen jakso jouduttiin keskeyttämään joulunpyhien alla. Heikon anioninvaihtimen jälkeen havaittiin mahdollisesti kloridiläpimurto 18 000 m³:n jälkeen.

Hiilidioksidin poistotornin toiminnasta ei saatu näyttöä ja sen arveltiin olevan melko hyödytön käänteisosmoosia käytettäessä. Laskennallisiin jakson pituuksiin verrattuna yllättävän pitkä kokeellinen käyttöjakso ilman käänteisosmoosia saattaa olla kuitenkin merkki hiilidioksidin poistotornin toiminnasta ja asiaa kannattaisi tutkia tarkemmin.

Käyttökustannuksia vertailtaessa huomattiin käänteisosmoosin olleen kannattava hankinta. Laskennassa huomioitiin elvytyskustannukset ja käänteisosmoosin paineen tuoton sekä hiilidioksiditornin puhaltimen käytöstä aiheutuvat sähkökustannukset. Elvytyskustannusten todettiin laskeneen käänteisosmoosin myötä noin 86 %, ja laitteiston takaisinmaksuajaksi saatiin noin 1,3 vuotta.

Lähteet

- 1) Vantaan Energia Oy:n kotisivut. www.vantaanenergia.fi. Luettu 24.8.2009.
- 2) Tarmo Mansner, laboratoriomestari, Vantaan Energia Oy. Suulliset kommentit 1.6.2009–12.4.2010.
- 3) Voimalaitoksen vedenkäsittelyn perusteet. Energiataloudellinen Yhdistys. Martinlaakson voimalaitoksen tuotantotiloissa säilytettävä koulutuskansio. Otaniemi 1992.
- 4) Käänteisosmoosilaitteiston toimintaselostus. Teollisuuden Vesi Oy. Martinlaakson voimalaitoksen tietokannassa säilytettävä sähköinen dokumentti, 5.1.2009.
- 5) Marja-Liisa Mäkisalo, laborantti, Vantaan Energia Oy. Suulliset kommentit 1.6.–31.8.2009.
- 6) Jani Vuorinen, asiantuntija, Teollisuuden Vesi Oy. Suulliset kommentit 31.8.2009–23.4.2010.
- 7) Martinlaakson voimalaitoksen prosessitietojärjestelmä (PTJ). Luettu 2.4.2010.
- 8) Käänteisosmoosilaitteiston toiminnan seurantalomakkeet. Säilytys Martinlaakson voimalaitoksen tuotantotiloissa. Luettu 9.4.2010.
- 9) Philip A. Schweitzer. Handbook of separation techniques for chemical engineers – Ion-Exchange Separations (Section 1.12), 3.painos. McGraw-Hill Companies, Inc. U.S.A, 1997.
- 10) David Alchin. Ion exchange resins (summary by Heather Wansbrough). nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf. Luettu 30.6.2009.
- 11) Jani Vuorinen, Teollisuuden Vesi Oy. Ioninvaihto. Eri lähteistä laadittu kooste.
- 12) Jani Vuorinen, Teollisuuden Vesi Oy: Ioninvaihto täyssuolanpoistossa. Lehtiartikkeli, Promaint 7/2008. www.promaint.net/downloader.asp?id=3095&type=1. Luettu 19.8.2009.
- 13) Dow Oy:n kotisivut. www.dow.com. Luettu 11.1.2010.
- 14) Amberlite IRC86SB -ioninvaihtohartsin tietolomake. www.hopegood.com.tw/productlist/IRC86SB.pdf. Luettu 15.1.2010.
- 15) Wes Byrne: Reverse osmosis - A practical guide for industrial users, 2. painos. Tall Oaks Publishing, Inc., Littleton, U.S.A., 2002.

- 16) Timo Vihersaari, laboraattori, Turun yliopisto: VESI - "Raakavedestä ultrapuhhtaaseen".
www.wakkanet.fi/~timvih/vesiluento/puhdistus2.html. Luettu 30.3.2010.
- 17) Tero Kärkkäinen: Meriveden suolanpoisto. www.water.tkk.fi/wr/kurssit/Yhd-12.151/seminaarit98/karkkain.html. Luettu 30.3.2010.
- 18) Maija Vidqvist, diplomi-insinööri, Teollisuuden Vesi Oy: Käänteisosmoosilla puhdasta vettä. Lehtiartikkeli, Kunnossapito 5/2005.
www.promaint.net/downloader.asp?id=1447&type=1. Luettu 21.4.2010.
- 19) Helsingin Vesi: Veden laatu. www.helsinginvesi.fi/veden_laatu_kuukausittain. Päivitetty 22.6.2009. Luettu 7.7.2009.
- 20) Suolanpoistolaitoksen perusparannus; asennus-, käyttö- ja huolto-ohjeet. Vantaan Energia Oy. Martinlaakson voimalaitoksen tuotantotiloissa säilytettävä kansio.
- 21) Pekka Lehtonen. Ympäristömittaukset, opetusmateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu. 2009.
- 22) Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium.
www.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html. Päivitetty 3.8.2004. Luettu 5.5.2010.

Liitteet

LIITE 1: Raakavesianalyysien tulokset

LIITE 2: Asiaa alkaliteetista (p- ja m-luvuista) sekä hiilidioksidista

LIITE 3: Kapasiteettiajon mittaustuloksia

LIITE 4: Mittaustuloksia ioninvaihtosarjalta RO:n kanssa

LIITE 1: Raakavesianalyysien tulokset

Taulukko 11. Ensimmäisen raakavesianalyysin (13.7.2009) tulokset

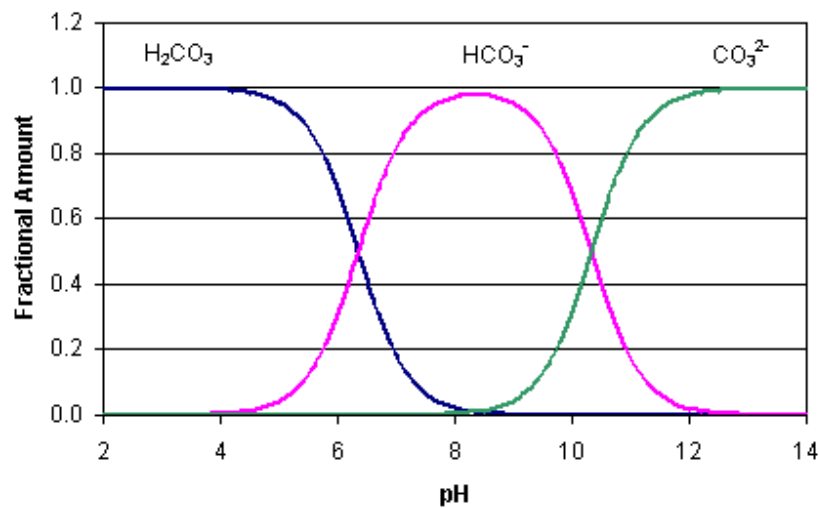
RAAKAVESIANALYYSI 13.7.2009	Talovesi	Pehmennetty talovesi	Käänteisnoosoin permeaatti	Raakavesiallas	Hiekkasodatettu raakavesi	Jäähdytyksen paluuvesi
pH	8,5	8,1	6,6	6,3		6,2
sähkönjohtavuus, 25 °C	16,8	196	8,9	5,7		4,9
vapaa CO ₂	<0,1	0,26	0,35	1,06		0,88
m-luku		0,56	0,03	0,03		0,02
kovuus	3,3	0,02	0,02	0,08	0,07	
kiintoaines	0,3			<0,2	<0,2	
ammonium NH ₄ ⁺	0,12	<0,01	<0,01	0,05		
kalium K ⁺	1,7	<0,100	<0,100	<0,100		
natrium Na ⁺	6,2	34	0,38	0,27		
rauta Fe ²⁺	0,02	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	
nitraatti NO ₃ ⁻	0,32	1,6	0,03	0,4		0,33
kloridi Cl ⁻	6,0	5,6	1,4	1,4		
sulfaatti SO ₄ ²⁻	9,2	26	<1	<1		<1
silikaatti SiO ₂	3,1	3,1	<0,1	<0,1	<0,1	
TOC	1,88	1,84	0,00	0,00	0,00	0,00

Taulukko 12. Toisen raakavesianalyysin (19.-20.8.2009) tulokset

RAAKAVESIANALYYSI 19.-20.8.2009	Talovesi	Pehmennetty talovesi	Raakavesiallas	Jäähdytyksen paluuvesi
pH	7,5	8,3	8,1	7,7
sähkönjohtavuus 25 °C	162,0	160,1	56,3	59,5
vapaa CO ₂	0,88	0,70	1,60	1,06
m-luku	0,88	0,88	0,24	0,41
kovuus	3,3	0,04	0,06	0,08
kiintoaines			<0,1	
ammonium NH ₄ ⁺		<0,01	<0,01	
kalium K ⁺	1,5	<0,10	<0,10	
natrium Na ⁺	6,2	36	12	
rauta Fe ²⁺		0,05	0,02	0,02
nitraatti NO ₃ ⁻		1,7	1,3	1,0
kloridi Cl ⁻		7,1	2,1	3,5
sulfaatti SO ₄ ²⁻		28	7,5	7,5
silikaatti SiO ₂	2,9	3,1	1,0	1,1
TOC	1,94	1,94	0,53	0,58

LIITE 2: Asiaa alkaliteetista (p- ja m-luvuista) ja hiilidioksidista

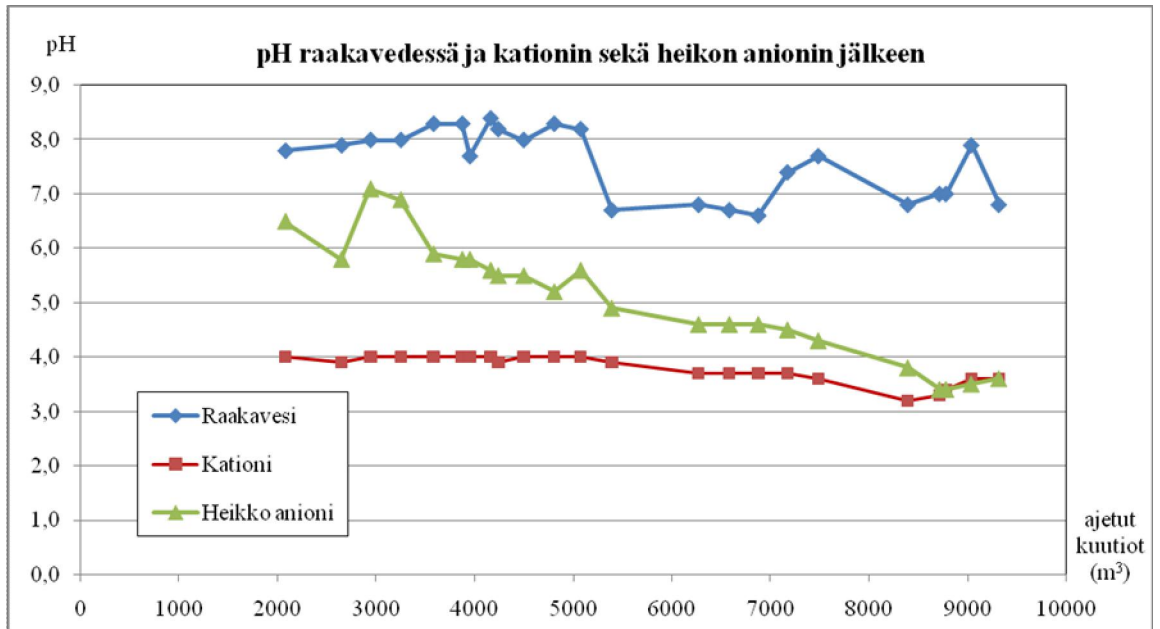
Alkaliteetti kuvaa veden kykyä vastustaa pH:n muutosta happoa siihen lisättäessä. Alkaliteetti muodostuu vetykarbonaatti-, karbonaatti- ja hydroksidi-ioneista. m-luku kuvaa vetykarbonaattien määrää ja p-luku karbonaatti- ja hydroksidi-ionien määrää vedessä. Alkaliteettia aiheuttavien ionien suhteelliset määrät riippuvat pH:sta (kuva 13). [21]



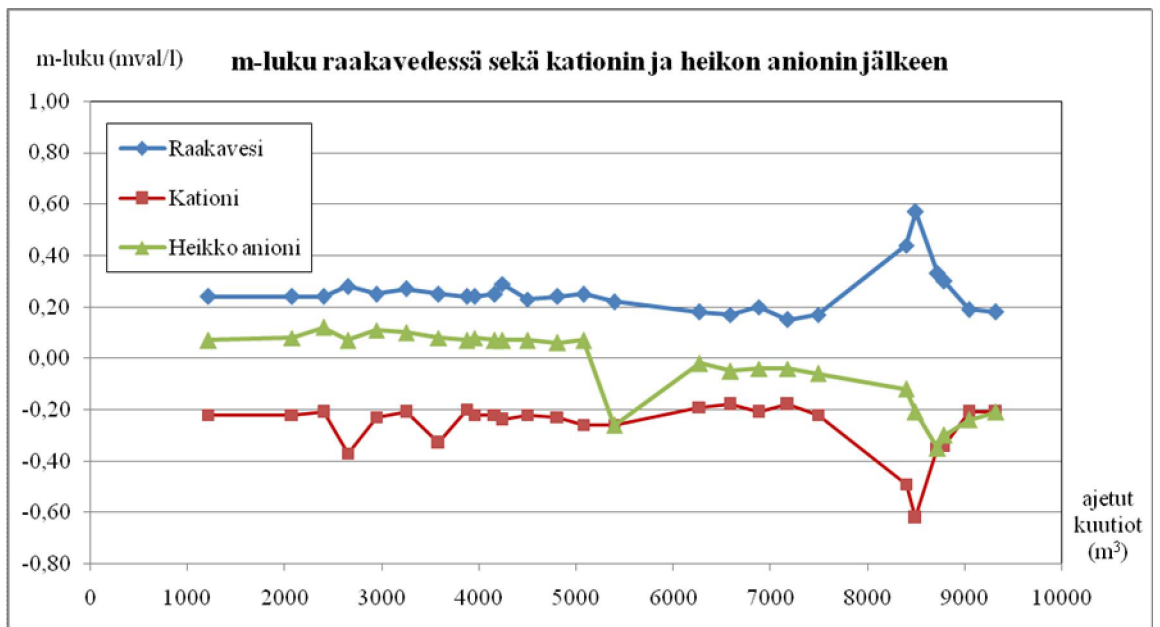
Kuva 13. Hiilidioksidin, vetykarbonaatin ja karbonaatin jakaantuminen pH:n mukaan. [22]

pH:n ollessa alle 4,5 vedessä ei ole lainkaan alkaliteettia, jolloin p- ja m-luku ovat molemmat nolliä (tai negatiivisia). Kun pH on välillä 4,5–8,4, vedessä ei ole karbonaatti- tai hydroksidi-ioneja ja p-luku on nolla (tai negatiivinen). pH:n ollessa yli 8,4 vedessä ei ole vapaata hiilidioksidia ja p-luku on isompi kuin nolla. Negatiivisten arvojen tapauksessa puhutaan asiditeetista. [21]

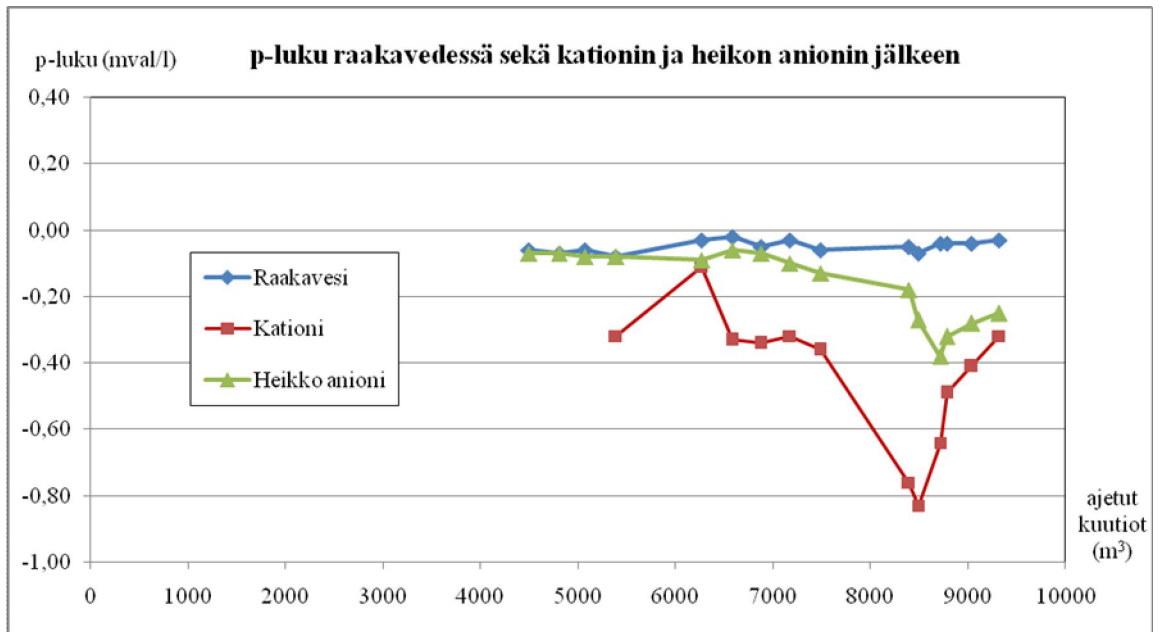
LIITE 3: Kapasiteettiajon mittaustuloksia



Kuva 14. pH kapasiteettiajon aikana raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona.

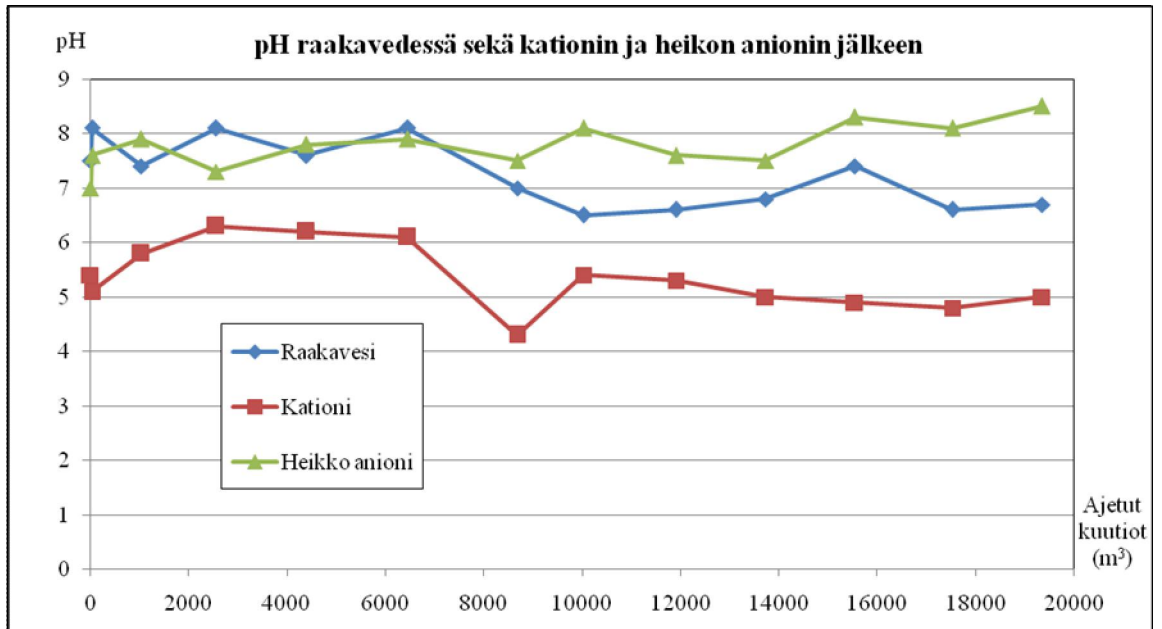


Kuva 15. m-luku kapasiteettiajon aikana raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona.

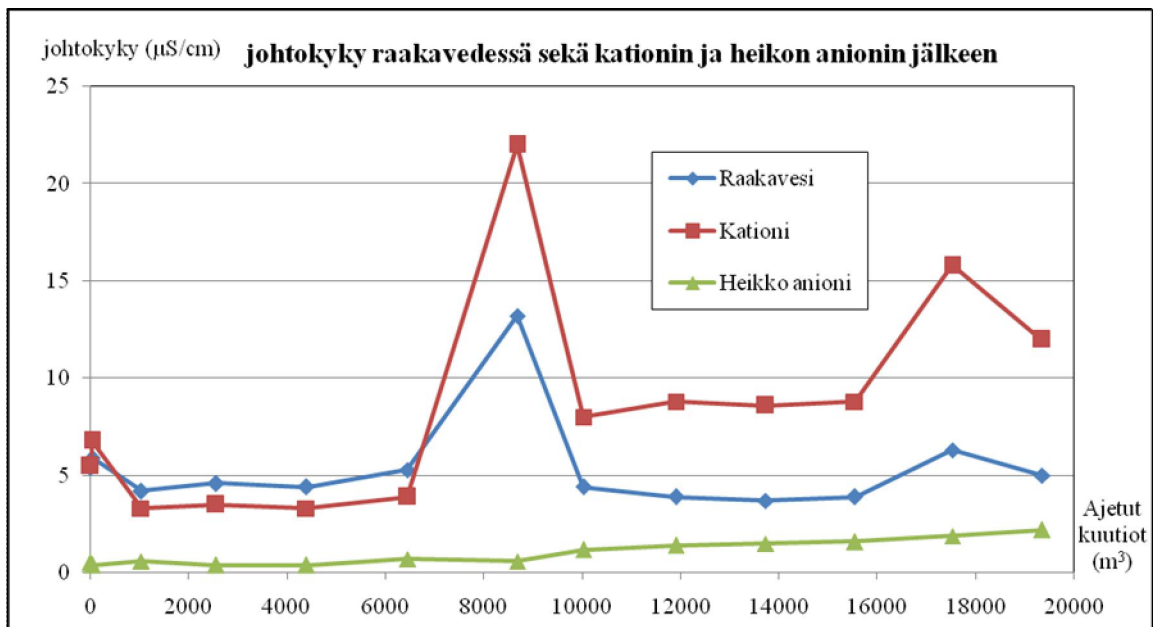


Kuva 16. p-luku kapasiteettiajon aikana raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona.

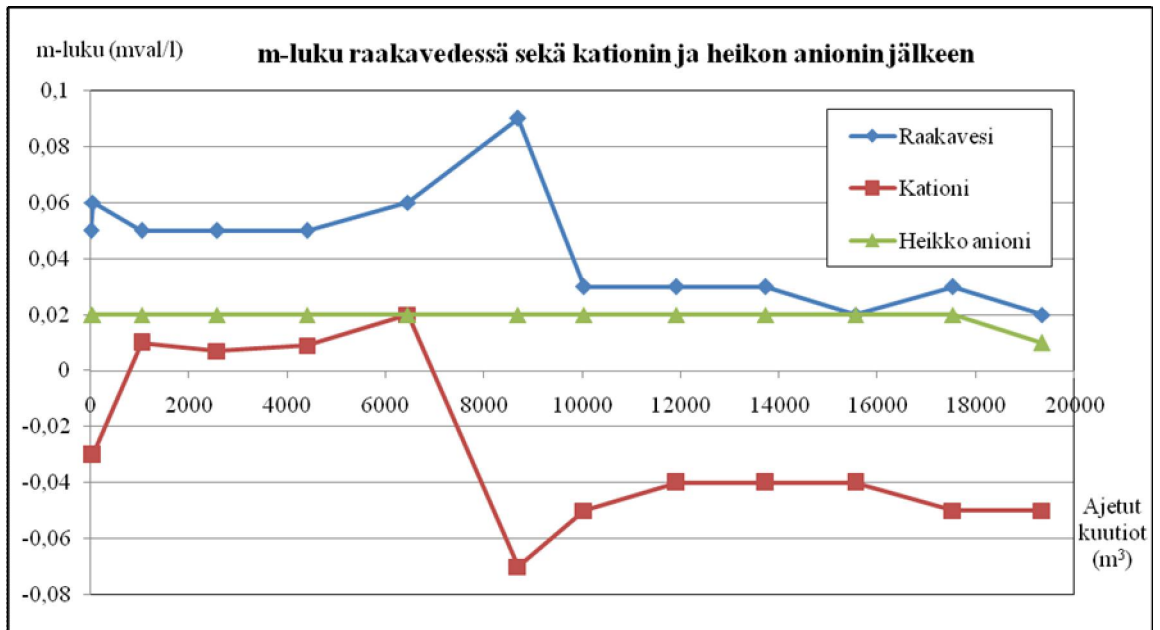
LIITE 4: Mittaustuloksia ioninvaihtosarjalta RO:n kanssa



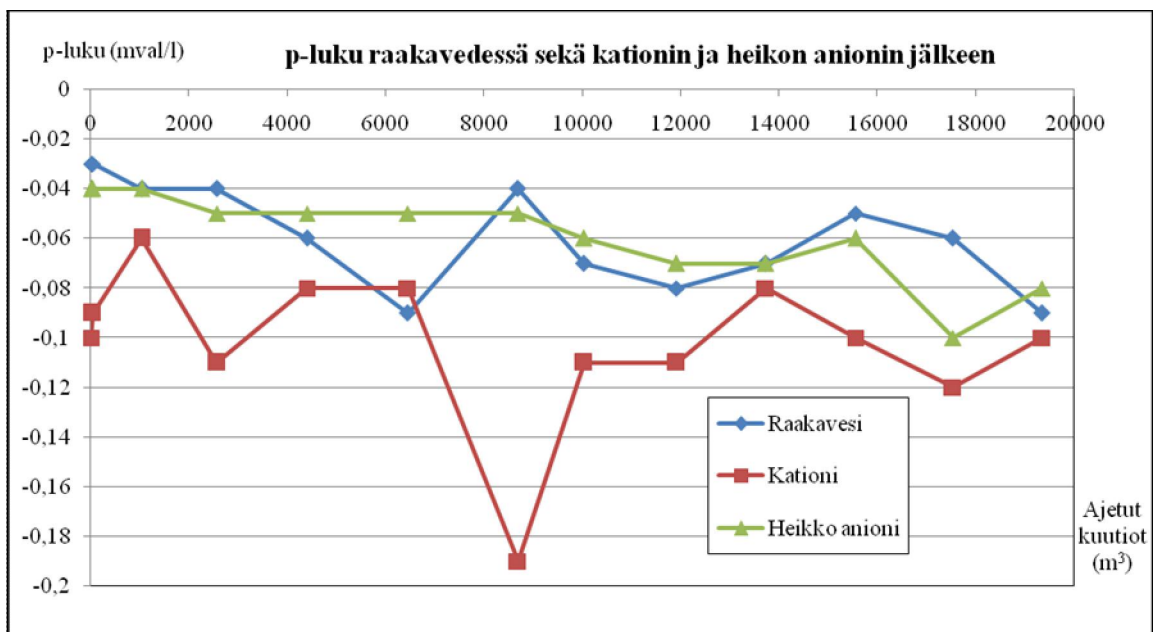
Kuva 17. pH raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.



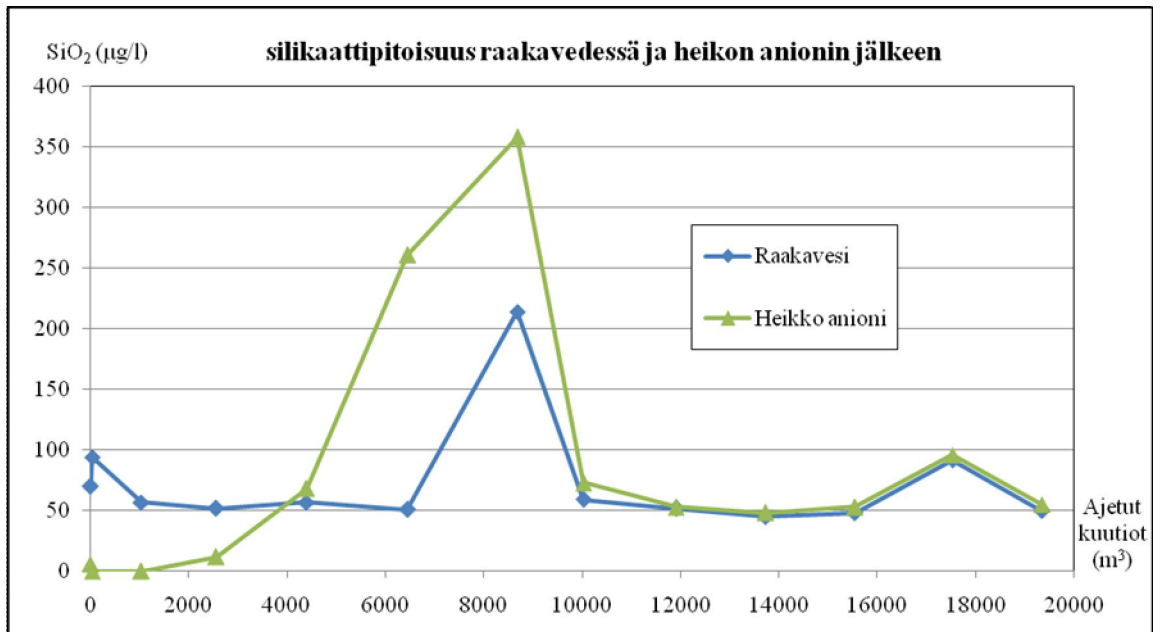
Kuva 18. Johtokyky raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.



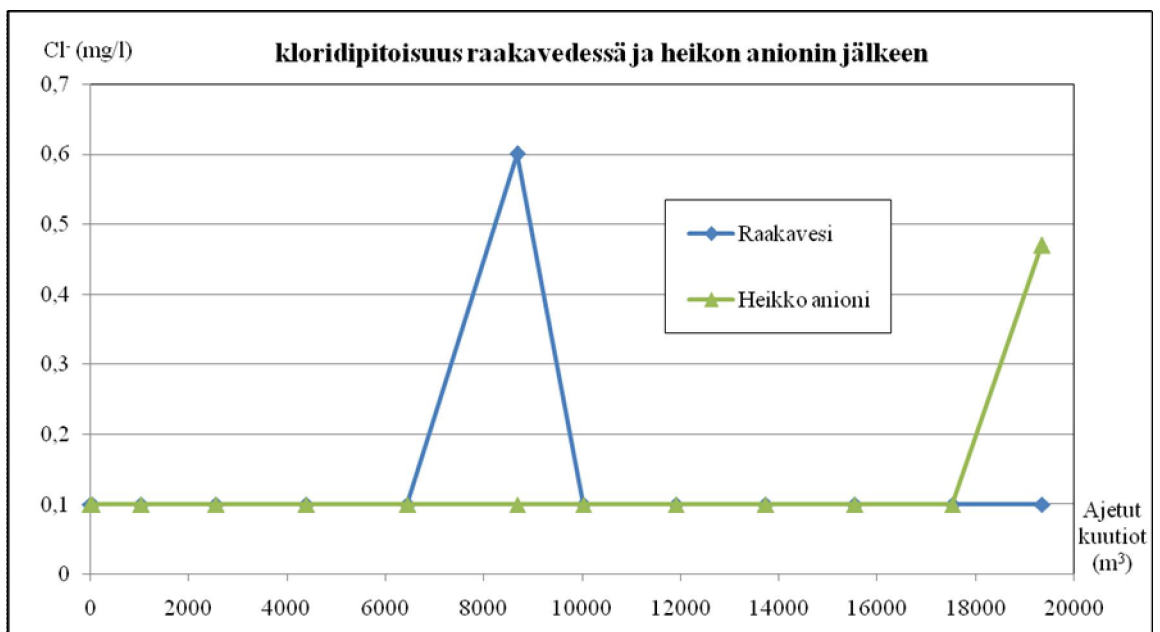
Kuva 19. m-luku raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.



Kuva 20. p-luku raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.



Kuva 21. Silikaattipitoisuus raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.



Kuva 22. Kloridipitoisuus raakavedessä sekä kationin ja heikon anionin jälkeen ajettujen todellisten vesikuutioiden funktiona käänteisosmoosin ollessa käytössä.