



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Heli Kekkonen

# Laboratoriomittakaavan vesiprosessi- laitteiston päivitys ja käyttöönotto

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

2.5.2019

Tekijä Otsikko	Heli Kekkonen Laboratoriomittakaavan vesiprosessilaitteiston päivitys ja käyttöönotto
Sivumäärä Aika	54 sivua + 4 liitettä 2.5.2019
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	lehtori Timo Laitinen
<p>Insinööriyön tavoitteena oli tutkia Metropolian prosessilaboratoriossa sijaitsevaa ioninvaihtomenetelmällä toimivaa vesiprosessilaitteistoa sekä siihen kuuluvien osien kuntoa. Tavoitteena oli saada ioninvaihtimet toimintakuntoon, jotta sen avulla voitaisiin valmistaa puhdasta vettä. Työn aikana pyrittiin keräämään tarkempaa tietoa siitä, miten laitteisto käytännössä toimii, ja selvittää ioninvaihtimilla puhdistettavan veden laatu. Lähtökohtana oli, että laitteistoa olisi mahdollista hyödyntää tulevaisuudessa laboratoriossa teetettävissä opiskelijatöissä.</p> <p>Laitteiston toimivuus ja veden virtaukset selvitettiin kokeilemalla prosessilaitteiston venttiilien eri asentoja, jolloin tiedettiin varmasti, miten vesi virtaa laitteistossa. Sen jälkeen aloitettiin ioninvaihtimien uusien vaihtohartsien regenerointi ja mittaukset. Ioninvaihtimien regenerointi jaettiin kahteen osaan, jossa toisessa osassa vaihtohartsit elvytettiin regenerointiliuoksilla ja syrjäytettiin hapon ja emäksen ioneista, ja seuraavassa osassa ioninvaihtimille tehtiin loppuhuuhdeltu. Mittauksissa tutkittiin, miten ioninvaihtimien läpi kulkevan veden ominaisuudet muuttuvat regeneroinnin eri vaiheissa ja miten puhdasta vettä prosessilaitteistolla oli mahdollista valmistaa.</p> <p>Regenerointiliuosten aikaisista mittaustuloksista pääteltiin, että ioninvaihtohartsit elvytettiin onnistuneesti, vaikka tulokset erosivat merkittävästi sähkönjohtavuuden osalta edellisen insinööriyön mittaustuloksiin verrattuna. Johtopäätöstä tuki kuitenkin molempien ioninvaihtimien keskenään yhdenmukaiset tulokset. Loppuhuuhdeltun tuloksista havaittiin, kuinka laitteiston läpi ajettava vesi puhdistui loppua kohden, mikä kertoi laitteiston toimivan halutulla tavalla. Mittaustuloksissa huomattiin kuitenkin, että suureiden arvot vaihtelivat kohtalaisen paljon, mikä havaittiin mittaustulosten kuvaajissa piikkeinä. Vaihtelun syyksi epäiltiin veden epäpuhtauksia, jotka muodostuivat laitteistoon taukojen aikana, ja jopa tunnin pituisella mittaustauolla vaikutti olevan kohtalaisen suuri merkitys epäpuhtauksien määrään.</p> <p>Insinööriyössä tehtyjen kokeiden ja mittaustulosten perusteella todettiin, että vesiprosessilaitteisto saatiin käyttökuntoon. Lisäksi laitteiston käyttöä varten työn eri vaiheet ja ongelmat kuvattiin mahdollisimman tarkasti, mitä voidaan hyödyntää tulevaisuudessa opiskelijatöitä ajatellen.</p>	
Avainsanat	höyrykattila, vedenkäsittely, veden laatu, lisävesi, ioninvaihto

Author Title Number of Pages Date	Heli Kekkonen Update and deployment of laboratory-scale water process equipment 54 pages + 4 appendices 2 May 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Timo Laitinen, Lecturer
<p>The aim of the thesis was to examine the condition of the water process system and its parts functioned by ion exchange technique, which are located in the process laboratory of Metropolia. The purpose was to ensure the functionality of the ion exchangers so that pure water could be produced with the equipment. During the thesis, the aim was to gather more specific information about using the process equipment and the quality of the purified water. The basis was the possibility to utilize the equipment in laboratory exercises in the future.</p> <p>The operation and flow directions of the equipment were solved by testing different settings with the valves, and thus, water flows were confirmed. Then, the regeneration of the ion exchange resins and the measurements were started. The regeneration was divided into two parts: the first part focused on regenerating the resins by acidic or alkalic solutions and displacing their ions, and in the following part the effects on the final wash of the exchangers were examined. In the experimental part, water qualities were investigated through the regeneration of the ion exchangers and the purification level of the water process equipment was determined.</p> <p>It was concluded, that the regeneration of the ion exchange resins was succeeded yet the electroconductivity results differed significantly compared to the results of the previous thesis. However, in this experimental the results of both ion exchangers were confirming the conclusion for being consistent with each other. In the final wash phase, it was discovered that the water did purify, which was indicating the proper functionality of the equipment. Still, the measured values varied to some extent, which were detected as peaks in the graphs. It was supposed that the cause was water impurities which were forming in the equipment during the breaks, and even an hour's break was seemingly affecting the amount of the impurities.</p> <p>On the basis of experimental measurements, it was stated that the water process equipment became functional. Furthermore, different stages of equipment operation and problems that occurred were described as accurately as possible and this information can be used in laboratory exercises in the future.</p>	
Keywords	steam boiler, water treatment, water quality, make-up water, ion exchange

## Sisällys

### Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Höyryvoimalaitosten energiantuotanto	2
2.1	Höyrykattilan toiminta	3
2.2	Veden epäpuhtaudet ja niiden vaikutukset vesihöyrypiirissä	4
2.3	Syöttövesi ja sen ohjearvosuositukset	7
3	Vedestä määritettävät laatuominaisuudet	9
3.1	pH-arvo	9
3.2	Johtokyky	11
3.3	Redox-potentiaali	12
3.4	Liunneen hapen määrä	15
4	Vesihöyrypiirissä sovellettavat vedenkäsittelytekniikat	17
4.1	Ioninvaihto	18
4.1.1	Kationinvaihto	20
4.1.2	Anioninvaihto	21
4.1.3	Ioninvaihtohartsien elvytys	22
4.2	Käänteisosmoosi	23
4.3	Elektrodialyysi	24
4.4	Elektrodeionisaatio	25
5	Kokeellinen osuus	27
5.1	Vesikiertoprosessilaitteiston esittely	27
5.2	Ioninvaihtimien esittely ja kuntoonpano	28
5.2.1	Kationinvaihtimen regenerointi	31
5.2.2	Anioninvaihtimen regenerointi	32
5.2.3	Kationin- ja anioninvaihtimen loppuhuuhtelu	33
5.3	Vesiprosessilla tuotetun veden seuranta	33
5.3.1	pH:n mittaus	34

5.3.2	Veden johtokyvyn mittaus	34
5.3.3	Redox-potentiaalin mittaus	34
5.3.4	Liunneen hapen pitoisuuden mittaus	35
5.4	Regeneroinnin tulosten seuranta	35
5.4.1	Kationinvaihtohartsin regeneroinnin seuranta	35
5.4.2	Anioninvaihtohartsin regeneroinnin seuranta	37
5.4.3	Ioninvaihtimien loppuhuuhtelun monitorointi	40
5.5	Mittaustulosten tarkastelu	47
6	Yhteenveto	50
	Lähteet	52
	Liitteet	
	Liite 1. Vesiprosessilaitteiston PI-kaavio	
	Liite 2. Ioninvaihtimien regenerointiohje	
	Liite 3. Ioninvaihtohartsien regeneroinnin mittaustulokset	
	Liite 4. Ioninvaihtimien loppuhuuhtelun mittaustulokset	

## Lyhenteet ja käsitteet

DO	<i>Dissolved oxygen.</i> Ominaisuus, joka kuvaa liuenneen hapen määrää.
ED	<i>Electrodialysis.</i> Prosessi, jossa anioni- ja kationiselektiivisiä kalvoja kytkeään peräkkäin ja yhdistetään sähkövirtaan, jolloin kalvojen välinen potentiaaliero saa aikaan ionien konsentroitumisen anodia tai katodia kohti.
EDI	<i>Electrodeionisation.</i> Sähkökemiallinen vedenpuhdistustekniikka, jossa yhdistyy ioninvaihto sekä elektrodialyyysi.
MB	<i>Mixed bed.</i> Sekaionivaihdin. Yksialustainen kolonni, joka koostuu kahdesta tai useammasta ioninvaihtomassasta.
RO	<i>Reverse osmosis.</i> Käänteisosmoosi pyrkii estämään kalvon läpi tapahtuvan suolapitoisuuden tasoittumisen eri aineiden välillä.
SMV	<i>Sähkömotorinen voima.</i> Sähkökemiallisen kennon elektrodipotentiaalien välinen jännite.

## 1 Johdanto

Voimalaitoksissa vettä hyödynnetään energiantuotannossa. Käytettävä vesi tulee kuitenkin ensin käsitellä, sillä käsittelemätön vesi sisältää paljon erilaisia epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet voivat pahimmillaan aiheuttaa merkittäviä vahinkoja voimalaitoksen putkistoissa sekä höyrykattiloissa muodostamalla esimerkiksi tukoksia, jotka vaikuttavat sekä laitoksen tehokkuuteen että turvallisuuteen. Siksi onkin ensiarvoisen tärkeää käsitellä voimalaitokselle tuleva vesi ennen sen syöttämistä prosessiin. [1, s. 297; 2.] Voimalaitosten lisävesi eli laitoksen ulkopuolelta tuleva vesi, jolla korvataan laitoksen vesihöyrypiiristä poistuvaa vettä, on isoimmassa roolissa vedenpuhdistuksen näkökulmasta, sillä se on käsittelemätöntä ja sisältää siten runsaasti epäpuhtauksia. Lisäveden valmistuksessa hyödynnetään useita erilaisia vedenkäsittelytekniikoita ja veden puhdistusvaatimuksista ja -vaiheista riippuen käytetään eri menetelmiä.

Tässä työssä perehdyttiin voimalaitoksen lisäveden valmistuksessa käytettäviin vedenkäsittelytekniikoihin, joilla veden sisältämiä epäpuhtauksia poistetaan. Lisäksi tutustuttiin teoriassa muutamien mittausmenetelmien toimintatapaan, joilla tiettyjä veden ominaisuuksia mitataan ja analysoidaan voimalaitoksissa. Eri mittausmenetelmien teoriaan syventymisen tarkoituksena oli tukea myös kokeellisen työn osuudessa suoritettavien mittausten tulosten tarkastelua ja tulkintaa.

Kokeellisessa osiossa perehdyttiin Metropolian vesikiertoprosessilaitteistoon, jolla voidaan puhdistaa vettä ioninvaihtomenetelmällä. Vesikiertoprosessista on teetetty aikaisemmin insinööritöitä, joista viimeisin ioninvaihtimien toimintaan keskittyvä työ oli vuodelta 2009. Koska laitteisto oli ollut niin pitkään käyttämättömänä, itse laitteistoa sekä siihen kuuluvia osia ja ohjeistuksia oli syytä päivittää. Tavoitteena oli saada laitteisto lo-pulta toimintakuntoon, jotta sitä voitaisiin hyödyntää Metropolian Myyrmäen kampuksen opiskelijatöissä.

## 2 Höyryvoimalaitosten energiantuotanto

Höyryvoimalaitokset ovat veden ja höyryn kiertoprosessiin perustuvia lämpö- ja sähköenergian tuotantolaitoksia. Höyryvoimalaitokset voidaan luokitella turbiinilta ulos tulevan höyrynpaineen perusteella vastapainevoimalaitoksiin tai lauhdutusvoimalaitoksiin, joista vastapainevoimalaitokset tuottavat kaukolämpöä ja sähköä, ja lauhdutusvoimalaitokset tuottavat pääsääntöisesti ainoastaan sähköä. Tämä jaottelu johtuu siitä, että vastapainevoimalaitoksissa paineet sekä lauhtumislämpötilat ovat paljon korkeampia lauhdutusvoimalaitosten turbiinilta tulevaan höyryyn verrattuna, jolloin höyryä voidaan hyödyntää myös lämmityksessä. [3, s. 11–12.]

Energiantuotanto höyryvoimalaitoksissa perustuu polttoaineeseen sitoutuneen kemiallisen energian muuttamiseen sähkö- ja lämpöenergiaksi erilaisten prosessivaiheiden avulla [3, s. 21]. Höyryvoimalaitosten sähköntuotannossa on nykyään yleisimmin käytössä höyryturbiini, joka on keksitty 1800-luvun lopulla sitä aikaisemmin käytössä olleen höyrykoneen tilalle. Höyryturbiinin toimii siten, että höyrykattilalta tuleva höyry ja sen sisältämä energia muutetaan turbiinin akselia pyörittäväksi liike-energiaksi, ja tämä mekaaninen energia muutetaan generaattorin avulla sähköksi. [1, s. 8; 3, s. 21–24.]

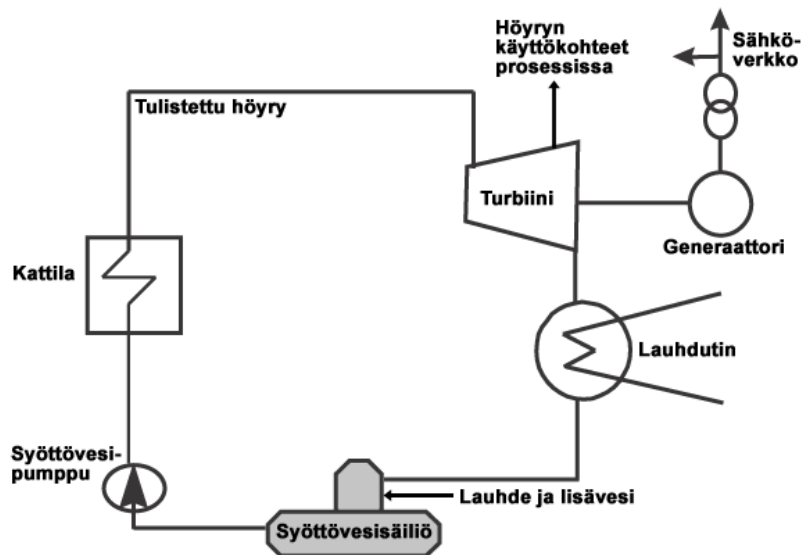
Veden höyrystämiseen ja lämmitykseen tarvittava energia tuotetaan höyrykattiloissa polttoaineen avulla, josta vapautuu palamisreaktiossa lämpöä prosessiin savukaasujen muodossa [1, s. 27]. Savukaasujen sisältämää lämpöenergiaa pyritään hyödyntämään mahdollisimman tehokkaasti ennen niiden johtamista savukaasujen puhdistukseen ja sitä kautta savupiipuista ulos. Lämpöenergiaa hyödynnetään höyryntuotannossa tulistimissa, höyrystimissä sekä veden ja palamisilman esilämmityksessä, jolloin savukaasut samalla jäähtyvät. [1, s. 7.]

Höyryvoimalaitoksella käytettävät polttoaineet voivat olla kiinteitä, nestemäisiä tai kaasuomaisia, ja käytetyimpinä polttoaineina toimivat hiili, turve, puu, teollisuuden jäteliemet, öljy sekä neste- ja maakaasu. [1, s. 27.] Höyryvoimalaitos voidaan nimetä käytettävän polttoaineen mukaan esimerkiksi hiilivoimalaitokseksi tai maakaasuvoimalaitokseksi.



## 2.1 Höyrykattilan toiminta

Höyrykattilan toiminta perustuu kattilaan syötettävän veden höyrystämiseen ja sen tulistamiseen. Kattilavesi lämmitetään ensin höyrystymislämpötilaan luonnonkierron tai avustetun kierron avulla, jolloin vesihöyryä muodostuu painetta vastaavassa höyrystymislämpötilassa. Sen jälkeen vesihöyryä tulistetaan eli lämmitetään höyrystymislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa. Kattilassa tulistettu vesihöyry ohjataan turbiinille, josta ulos virtaava höyry lauhdutetaan ja yhdistetään takaisin syöttövesisäiliöön. Tällä veden ja höyryn kierrolla saadaan aikaan kiertoprosessi, jota kutsutaan vesihöyrypiiriksi. Tätä piiriä ja sen toimintaa on havainnollistettu kuvassa 1. Käytännössä vesi ja vesihöyry kiertää suljetussa prosessissa, jossa vettä ja höyryä poistuu vain ulospuhalluksen sekä vuotojen kautta. [1, s. 7; 3, s. 21–22; 4, s. 8.]



Kuva 1. Höyryvoimalaitoksen toimintakaavio [5].

Kiertoprosessista poistuvaa ja häviävää vettä ja höyryä korvataan lisävedellä, jota valmistetaan prosessin ulkopuolella raakavedestä, joka voi olla joki-, järvi- tai vesijohtovettä. [1, s. 297; 4, s. 8].

Nykyään höyrykattiloiden käyttösovelluksista riippuen käyttöpaineet vaihtelevat 1–240 baarin välillä, ja erilaisia vesihöyrypiirien ratkaisuja on myös kehitetty soveltumaan eri

paineita varten. Höyrykattilatyypit jaetaan vesihöyrypiiriratkaisun perusteella suurvesi-tila- ja vesiputkikattiloihin. Höyryvoimalaitosten kattilat ovat yleensä vesiputkikattiloita, sillä niiden on todettu soveltuvan paremmin korkeita paineita vaativiin olosuhteisiin. Suurvesitilakattilat soveltuvat puolestaan paremmin matalapaineisen höyryn tuotantoon, sillä kattilan rakenteesta johtuen höyryntuotannon eli tehon lisääminen vaatisi suurempaa kattilan kokoa sekä paineistettävien osien rakenteen paksuntamista, mikä nostaa kattilan hintaa, jolloin on viisaampaa käyttää vesiputkirakennetta. [1, s. 111–112.]

## 2.2 Veden epäpuhtaudet ja niiden vaikutukset vesihöyrypiirissä

Veden epäpuhtaudet muodostuvat sadeveteen, kun sadepisaroihin liukenee ilmakehästä happea (O<sub>2</sub>), typpeä (N<sub>2</sub>), hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) sekä rikki- ja typpiyhdisteitä. Tämän lisäksi maaperästä liukenee veteen erilaisia maaperän mineraaleja sekä eloperäisen luonnon hajoamistuotteita, jotka luokitellaan epäpuhtauksiksi. Kattilalaitosten veden laatuvaatimukset määräytyvät pääasiassa höyrykattilan rakenteen, käyttötavan ja -paineen sekä suurimman paikallisen lämpökuorman ja höyryn käyttötarkoituksen pohjalta. [3, s. 26–27.]

Vedessä olevat epäpuhtaudet luokitellaan hiukkaskoon ja kemiallisten ominaisuuksien perusteella karkeisiin, kolloidisiin ja liuenneisiin epäpuhtauksiin. Taulukosta 1 nähdään veden yleisimpien epäpuhtauksien tarkempi luokittelu sekä puhdistusmenetelmät, joita voidaan käyttää mainittujen epäpuhtauksien poistossa. Suurimmat epäpuhtaudet saadaan poistettua vedestä välillä ja siideillä, karkeat epäpuhtaudet poistetaan selkeytysaltaissa sekä hiekkasuodattimien avulla, mutta kolloidiset ja liuenneet epäpuhtaudet vaativat kemiallista vedenpuhdistusta. [1, s. 297.]

Taulukko 1. Raakaveden epäpuhtaudet ja puhdistuksessa käytettävät menetelmät [6].

Tyyppi	Karkeat epäpuhtaudet Hiukkaskoko > 10 <sup>-4</sup> mm		Kolloidiset epäpuhtaudet Hiukkaskoko 10 <sup>-4</sup> ...10 <sup>-6</sup> mm		Liuenneet epäpuhtaudet Hiukkaskoko 10 <sup>-6</sup> ...10 <sup>-8</sup> mm		
	Orgaaniset	Epäorgaaniset	Orgaaniset	Epäorgaaniset	Suolat, org. yhdisteet		Kaasut
Epäpuhtaudet	Levät	Savi	Humus	Silikaatti	Kationit	Anionit	CO <sub>2</sub>
	Pieneliöt	Hiekka	Öljyt	Rauta	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>
		Liete	Rasvat	Mangaani	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	N <sub>2</sub>
			Jäteliemi		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>4</sub>
					Fe <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
					Al <sup>3+</sup>	SiO <sub>2</sub>	
					H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	
					NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
Menetelmät	Suodatus		Saostussuodatus Kalvosuodatus		Pehmennys Suolanpoisto		Kaasunpoisto • termi- nen • kemi- allinen

Karkeat epäpuhtaudet luokitellaan epäorgaanisiin maa-aineslietteisiin ja orgaanisiin aineisiin, jotka ovat hiukkaskooltaan suurempia kuin 100 nm. Kolloidiset epäpuhtaudet ovat suurimmaksi osaksi orgaanista ainetta eli humusta, mutta sen lisäksi vesi saattaa sisältää myös jäämiä öljystä, jäteliemestä sekä ruosteesta. Kolloidisten epäpuhtauksien hiukkaskoko on 1–100 nm. [1, s. 297.] Orgaaniset aineet muodostavat kattilaan kerrostumia ja kuohuttavat kattilavettä, ja öljy aiheuttaa lämmönsiirtopinnoille lämpöä eristävän kalvon. Muut kiintoaineet aiheuttavat kerrostumien lisäksi tukoksia putkistossa. [3, s. 26–27.]

Liuenneet epäpuhtaudet ovat usein suoloja, jotka ovat tasaisesti kationeiksi ja anioneiksi dissosioituneita ioniyhdisteitä, joiden hiukkaskoko on 0,01 – 1 nm. Liuenneina kationeina toimivat muun muassa metalli-ionit natrium Na<sup>+</sup>, kalsium Ca<sup>2+</sup> ja magnesium Mg<sup>2+</sup>, ja anioneina epämetallit, eli kloridi- Cl<sup>-</sup>, sulfaatti- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sekä nitraatti-ionit NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Suolojen lisäksi muita epäpuhtauksia ovat veteen liuenneet kaasut sekä piioksidi- eli silikaattiyhdisteet SiO<sub>2</sub> [1, s. 297.] Alkaliset aineet, kuten natrium ja kalium, saostuvat helposti tur-

biinin siipiin ja voivat aiheuttaa alkalikorroosiota. Happi kiihdyttää höyrykattilassa esiintyvää korroosiota yhdessä raudan ja kuparin kanssa, ja lauhtuva hiilidioksidi muodostaa hiilihappoa  $H_2CO_3$  alentaen lauhteen pH-arvoa, jonka seurauksena voi aiheutua syöpmistä. Lisäksi rauta voi hapettuessaan muodostaa kattilan pintaan mustan magneettikalvon, joka estää korroosiota, mutta liian paksuna kerroksena siitä voi irrota palasia, jotka aiheuttavat eroosiota höyryturbiinissa. Samalla tavalla myös liika kupari aiheuttaa eroosiota turbiinissa, mutta sen lisäksi se voi syövyttää terästä galvaanisen sähköparin syntyessä. [1, s. 298; 3, s. 26–27.]

Kalsium ja magnesium ovat veden kovuutta aiheuttavia suoloja, joiden liukoisuus veteen pienenee lämpötilan noustessa. Tämä tarkoittaa sitä, että ne saostuvat karbonaateiksi ja sulfaateiksi veden lämpötilaa nostettaessa. Suolojen mukana voi saostua myös piioksidia, jolloin suolat ja yhdisteet muodostavat kiinteää kivistynyttä kalkkikerrostumaa eli kattilakiveä höyrykattilan kuumille pinnoille. Kalsium ja magnesium sekä piioksidi ovatkin pahimpia kattilakiven muodostajia. [1, s. 297–298; 3, s. 29.]

Kattilakiven äärimmäistä kertymistä putkistoon on havainnollistettu kuvassa 2. Kattilakivi vaikuttaa heikentävästi lämmönjohtavuuteen, jolloin myös höyrykattilan tehokkuus ja höyryn laatu heikentyvät. Höyrykattilan pinnoille muodostuneen kattilakiven poistaminen vesihöyrypiiristä on myös hankalaa. Tyypillisesti veden kovuus ilmoitetaan kokonaiskovuutena, joka tarkoittaa kalsium- ja magnesiumionien yhteismäärää vedessä. [1, s. 297–298; 3, s. 29.]

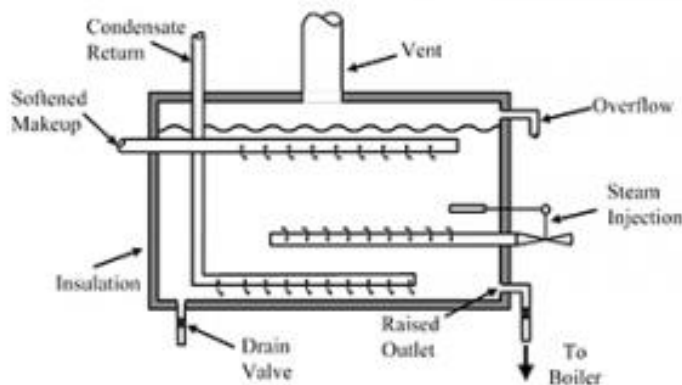


Kuva 2. Putken sisäpinnoille muodostuneen kattilakiven ääritapaus [7].

### 2.3 Syöttövesi ja sen ohjearvosuositukset

Syöttövedellä tarkoitetaan prosessista palautuvan lauhteen ja lisäveden seosta, jota syötetään kattilaan. Syöttövedettä varastoidaan säiliössä, joka toimii höyrykattilan vesivarastona. Kun syöttövesisäiliön pinta laskee tietylle tasolle, säiliöön syötetään lisävettä, jolloin veden pinta pysyy halutulla tasolla. [3, s. 49; 4, s. 8.] Syöttövesisäiliö toimii myös sekoituslämmönsiirtimenä, sillä lämmitettävä vesi on suoraan kosketuksissa lämmittävän höyryn kanssa. Vesisäiliöiden päälle on myös tyypillisesti rakennettu kaasunpoistokupu, jonka tarkoituksena on poistaa veteen liuenneita kaasuja, kun veden lämpötilaa nostetaan, jolloin kaasujen liukoisuus veteen pienenee. [3, s. 33, s. 49.] Kuvassa 3 on esitetty syöttövesisäiliön perusrakenne.

Syöttö- ja kattilavedelle asetettujen ohjearvosuositusten ja raja-arvojen tarkoituksena on varmistaa kattilan, syöttövesisäiliön, putkistojen sekä höyry- ja lauhdejärjestelmien käytön turvallisuus, tehokkuus ja taloudellisuus. Tiettyjä kemiallisia ominaisuuksia optimoimalla voidaan vaikuttaa myös laitoksen hyötysuhteen ja höyryn puhtauden parantamiseen, ja sitä kautta myös kunnossapitotöiden vähentämiseen. [2; 4, s. 6.] Syöttöveden käsittelyllä on siis suuri merkitys koko vesihöyryjärjestelmän kannalta. Tavoitteena on käsitellä syöttövedettä siten, ettei korroosiota tai kattilakiveä pääse muodostumaan, jolloin höyryn puhtautta ja laatua pystytään ylläpitämään. [8.]



Kuva 3. Syöttövesisäiliön periaatekuva [8].

Syöttövedelle on asetettu erilaisia laatuvaatimuksia, joiden saavuttamiseksi voimalaitoksen vettä täytyy jatkuvasti valvoa ja käsitellä. Kemikaalien lisäys on yksi laadunparannuskeino, jota käytetään muun muassa pH-arvon optimointiin, kattilakiven ehkäisemiseen sekä kemialliseen hapenpoistoon. Yleisimmin käytettyjä kemikaaleja ovat esimerkiksi natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, natriumfosfaatti, ammoniakki ja hydratsiini. Höyrykattilan syöttövedelle asetetut laatuvaatimukset on esitetty taulukossa 2. [4, s. 10–12.]

Taulukko 2. Höyry- ja kuumavesikattiloiden syöttöveden laatuominaisuudet [3, s. 27; 4, s. 10–12].

Muuttuja	Yksikkö	Syöttövesi (sisältää liuenneita kiintoaineita)			Syöttövesi ja ruiskutusvesi (suolaton)	Lisävesi
		> 0,5...20	> 20...40	> 40...100		
Käyttöpaine	bar	> 0,5...20	> 20...40	> 40...100	koko alue	koko alue
Ulkonäkö	-	kirkas, ei liukenemattomia aineita				
Suora sähkönjoh- tavuus (25 °C)	µS/cm	ei määritetty			-	ei määritetty
Kationivaihdettu sähkönjohtavuus (25 °C)	µS/cm	-	-	-	< 0,2	-
pH-arvo (25 °C)	-	> 9,2	> 9,2	> 9,2	> 9,2	> 7,0
Kokonaiskovuus	mmol/l	< 0,02	< 0,01	< 0,005	-	< 0,05
Natrium ja kalium	mg/l	-	-	-	< 0,010	-
Rauta	mg/l	< 0,050	< 0,030	< 0,020	< 0,020	< 0,2
Kupari	mg/l	< 0,020	< 0,010	< 0,003	< 0,003	< 0,1
Silikaatti	mg/l	ei määritetty			< 0,020	-
Happi	mg/l	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,1	-
Öljy-rasva	mg/l	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1
Org. Aineet (TOC)	mg/l	(*)		< 0,5	< 0,2	(*)
Permanganaatti- luku	mg/l	5	5	3	5	-
* Orgaanisten yhdisteiden koostumusta ja niiden ainesosasten käyttäytymistä kattilan toimintaolosuh- teissa vaikea ennakoida.						

Syöttövedelle tehtävien mittausten toistuvuus sekä analysoitavat suureet riippuvat kiertoprosessin ja lisäveden laadusta, veden kulutuksesta sekä prosessissa esiintyvistä ongelmista. Jos veden laatu vastaa ohjearvosuosituksia, kulutus on vähäistä eikä ongelmia ole, voidaan vedelle tehtäviä määrittelyjä ja mittauksia harventaa. [9, s. 21.]

### 3 Vedestä määritettävät laatuominaisuudet

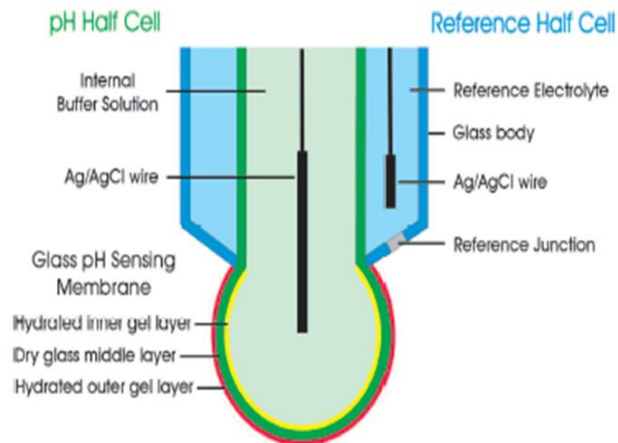
Useat veden laatuominaisuudet, joita voidaan määrittää perustuvat sähkökemiallisiin ilmiöihin, jossa mittaus suoritetaan erilaisten vertailu- eli referenssielektrodien avulla [10]. Sähkökemiassa tutkitaan lähinnä hapettumis- ja pelkistymisreaktioissa tapahtuvia kemiallisia ja sähköisiä muutoksia, jossa elektroneja siirtyy aineelta toiselle [11, s. 143]. Veden ominaisuuksien määrittämisessä käytettävät mittarit ovat sähkökemian hyödyntäviä sovelluksia, ja näitä ovat esimerkiksi pH:n, johtokyvyn, redox-potentiaalilin sekä happimäärän mittausanturit [10].

#### 3.1 pH-arvo

Veden pH-arvo pohjautuu Brönsted-Lowryn teoriaan, jonka perusteella hapot ja emäkset on määritelty. Teorian mukaan happo on protonin eli vetyionin luovuttaja ja emäs on sen vastaanottaja. Veteen liennut happo hajoaa ioneiksi ja muodostaa ioneja vesimolekyylien kanssa. Vesiliuoksen ionit ovat aina hydratoituneet, eli niihin on liittynyt vesimolekyyli, ja tämä ilmaistaan ionin jälkeen symbolilla (*aq*). Vapaata vetyionia ei siis todellisuudessa ole olemassa, mutta yksinkertaisuuden vuoksi se kirjoitetaan muodossa  $H^+$ , vaikka oikea tapa olisi käyttää hydratoitunutta vetyionin muotoa eli oksoniumionia  $H_3O^+(aq)$ . [11, s. 125; 12, s. 186–187.] Veteen liennut happo aiheuttaa happamuutta  $H_3O^+$ -ionien muodostuessa, ja tätä oksoniumionikonsentraatiota ilmaistaan pH-luvulla, joka on määritelty seuraavassa yhtälössä 1 [11, s. 130–131; 12, s. 186–187].

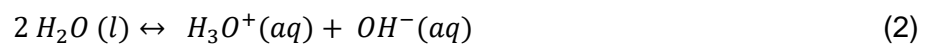
$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \approx -\lg[H_3O^+] \quad (1)$$

Kyseistä vetyionikonsentraatiota liuoksessa mitataan jännitteenä lasielektrodin avulla hyvin ohuen membraanin läpi. Lasielektrodi koostuu kahdesta kennosta, joiden sisäpuolella on täyttöneste sekä hopea-hopeakloridielektrodi. Toinen kenno mittaa jännitettä liuoksesta ja toinen toimii referenssielektrodina. [12, s. 227]. Mitattava jännite syntyy lasielektrodin täyttöliuoksen sekä mitattavan liuoksen välille, (kuva 4).



Kuva 4. pH-elektrodin rakennekuva [10].

Vesiliuoksessa kahden vesimolekyylin välillä tapahtuu myös autoprotolyysoitua, jossa kahdesta vesimolekyylistä muodostuu oksonium- ja hydroksidi-ioneja (yhtälö 2). Hydroksidi-ionit ovat emäksiä, jotka nostavat liuoksen pH-arvoa. Jos oksonium- ja hydroksidi-ionien konsentraatiot liuoksessa ovat yhtä suuret, liuoksen pH on 7 lämpötilan ollessa 25 °C, jolloin liuos on neutraali. [11, s. 130–131; 12, s. 186–187.]



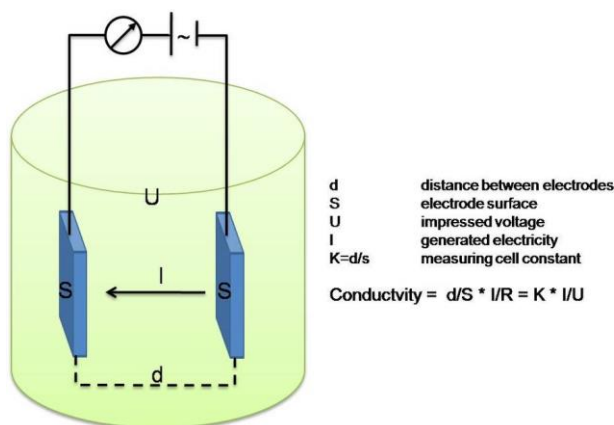
Vedessä olevat suolat voivat vaikuttaa myös liuoksen pH-arvoon, sillä ne dissosioituvat kationeiksi ja anioneiksi, jotka voivat toimia joko happoina tai emäksinä. Kaikki veteen liuenneet anionit toimivat emäksinä, mutta alkalimetallikationit, kuten natrium- ja kaliumionit, eivät vaikuta happamuuteen. Ammoniumsuoloista veteen hajoava ammoniumioni  $NH_4^+$  toimii esimerkiksi happona. Lisäksi hapon ja emäksen vahvuudet vaikuttavat liuoksessa tapahtuviin protoninsiirtoreaktioihin ja siten myös liuoksen pH-arvoon. Käytännössä vahvan hapon ja vahvan emäksen välinen suola on ainoa tapaus, joka ei vaikuta veden pH-arvoon, mutta jos jompikumpi tai molemmat ovat heikkoja, se vaikuttaa liuoksen happamuuteen tai emäksisyyteen. [11, s. 135–137.]

Vesihöyryjärjestelmissä veden pH pyritään pitämään emäksisen puolella korroosion estämiseksi. Liika alkalisuus voi kuitenkin aiheuttaa mm. veden kuohumista. [3, s. 34.]



### 3.2 Johtokyky

Johtokyky ilmaisee liuoksen sähkönjohtavuuden, joka aiheutuu ionien liikkeestä. Johtokyky tarkoittaa resistiivisyyden käänteislukua ( $1/\Omega\text{m} = \text{S/m}$ ), joka on lähes suoraan verrannollinen veden suolapitoisuuteen, sillä ioneja sisältävällä liuksella on ionien liikkeestä eli migraatiosta johtuen tietty johtokyky, joka riippuu ionien konsentraatiosta, niiden luonteesta sekä liuoksen lämpötilasta ja viskositeetistä. Johtokyvyn mittaus tulisi suorittaa aina samassa näytteenottolämpötilassa kuten pH:n mittaus, yleensä 25 °C:n lämpötilassa. [1, s. 298; 10; 13, s. 4.] Vahva elektrolyytti eli sähkönjohtavuuden aiheuttava aine dissosioituu liuksessa täysin ja heikko elektrolyytti dissosioituu vain osittain. Tästä syystä vahvalla elektrolyytillä on suurempi sähkönjohtokyky kuin heikolla elektrolyytillä, kun konsentraatiot ovat samat. [10.] Sähkönjohtavuus mitataan, kun anturin elektrodikennolevyjen välille kytketään virta, jolloin levyjen välinen vastus voidaan mitata. Kuvassa 5 on esitetty periaatekuva johtokykymittauksesta.



Kuva 5. Johtokykymittarin toiminta [10].

Johtokykyä voidaan mitata kaksi- tai nelielektrodijärjestelmillä. Kaksielektrodijärjestelmissä virta kulkee samojen elektrodien välillä, joiden väliltä jännite mitataan. Nelielektrodijärjestelmissä virta kulkee ulomman piiriin elektrodien välillä, ja jännite mitataan sisemmän piiriin elektrodien väliltä [10.]

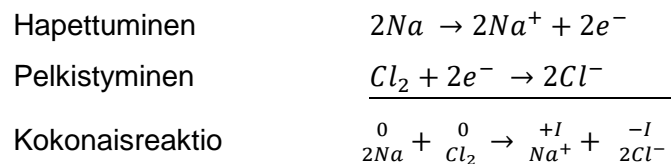
Puhtaan veden johtokyky, joka on 25 °C:n lämpötilassa 0,055  $\mu\text{S/cm}$  johtuu pääasiassa vedessä tapahtuvasta autoprotolyysoituksesta [13, s. 4]. Käytännössä veteen liuenneiden suolojen, ionien ja epäpuhtauksien määrä ilmenee vesiliuoksen johtokyvyn kasvuna.

Suoran sähkönjohtavuuden eli vedestä suoraan mitattavan johtokyvyn raja-arvoa ei ole määritelty syöttö-, ruiskutus- tai lisävedelle. Sen sijaan kationivaihdetulle sähkönjohtavuudelle, joka mitataan vahvan kationivaihtimen jälkeen vetyionien pitoisuutena suolattomasta syöttö- ja ruiskutusvedestä, on määritelty ohjearvo alle 0,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  taulukossa 2. [4, s. 8.]

### 3.3 Redox-potentiaali

Redox-potentiaali kuvaa liuoksen kykyä pelkistää tai hapettaa. Redox-potentiaali määrittyy käytännössä elektrodilla tapahtuvista redox-reaktioista eli hapetus- ja pelkistysreaktioista, jossa elektroneja siirryy. Hapetus- ja pelkistysreaktiot ovat toisistaan riippuvaisia sähkökemiallisia reaktioita, joissa elektronien siirtoa tapahtuu vain silloin, kun toinen aine hapettuu ja toinen pelkistyy: reaktioon tarvitaan siis sekä hapetin että pelkistin. Hapettuminen ja pelkistymien määrittellään elektronien siirtymisen perusteella. Aine, joka luovuttaa elektroneja, toimii pelkistimenä, ja vastaavasti elektroneja vastaanottava aine toimii hapettimena. [11, s. 95–98.] Mitä pienempi redox-potentiaali on, sitä vahvempi pelkistin on kyseessä. Vastaavasti suurempi potentiaali on merkki vahvasta hapettimesta. [10.]

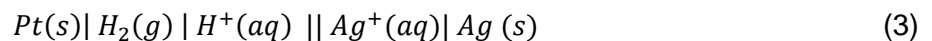
Kaikki redox-reaktiot ilmaistaan kahden puolireaktion summana. Puolireaktioissa kuvataan hapettuvan ja pelkistyvän aineen elektronien siirtymistä, jonka jälkeen reaktiot tasapainotetaan, ja näiden reaktioiden summasta muodostuu kokonaisreaktio. Puolireaktiossa aineen hapettunut ja pelkistynyt muoto muodostaa redox-parin, jonka merkintätapa on ox/red. [12, s. 217–218.] Alla on esitetty esimerkki redox-reaktiossa tapahtuvasta elektroninsiirrosta [11, s. 98].



Kuten esimerkin kokonaisreaktiosta huomataan, natriumin hapetusluku kasvaa yhdellä ( $\text{Na}^+$ ) ja vastaavasti kloorin pienenee ( $\text{Cl}^-$ ), jolloin natrium hapettuu ja kloori pelkistyy. Näistä puolireaktioista voidaan muodostaa myös redox-parit, jotka olisivat  $\text{Na}/\text{Na}^+$  ja

Cl/Cl<sup>-</sup>. Monissa hapetus-pelkistysparien reaktioissa on mukana myös vetyioneja sekä happea, ja tämäntyyppisten puolireaktioiden potentiaaleihin vaikuttaa myös liuoksen pH sekä liuenteen hapen määrä [12, s. 225].

Elektrodeja voidaan kuvata sähkökemiallisiksi kennoiksi. Sähkökemiallisessa kennossa eli sähköparissa on anodi, jossa tapahtuu hapettumista, ja katodi, jossa tapahtuu pelkistymistä. Kennoja on kahta eri tyyppiä: galvaaninen kenno ja elektrolyysikenno. Galvaanisessa kennossa hapetus-pelkistysreaktiot tapahtuvat itsestään tuottaen sähköenergiaa, ja elektrolyysikennon reaktiot vaativat ulkoista sähkövirtaa kemiallisten reaktioiden toteutumiseksi. [10; 11, s. 150–151.] Elektronit liikkuvat aina matalammasta potentiaalista suurempaan, ja redox-elektrodiin on liitetty jokin inertti metalli, joka toimii elektronien johtimena. Tyypillisesti inerttinä metallina käytetään platinaa. Kennokaavioita käytetään kuvaamaan sähkökemiallisia kennoja, ja niissä faasiraja merkitään pystyviivalla | ja suolasiltaa tai huokoista väliseinää kuvataan kahdella pystyviivalla ||. Esimerkki kennokaavion merkintätavasta on esitetty yhtälössä 3. [10; 11, s. 219–220.]

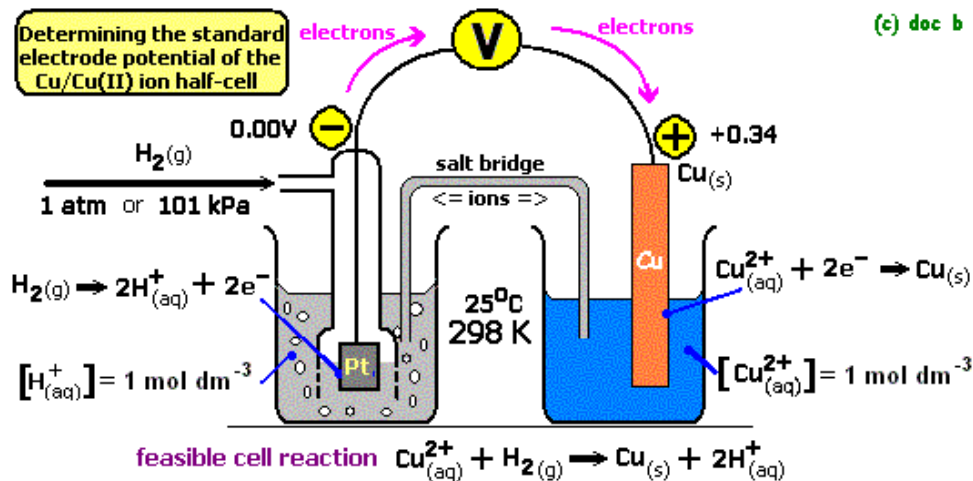


Kennokaavion vasemmalle puolelle kirjoitetaan anodilla tapahtuva hapettuminen ja oikealle puolelle katodilla tapahtuva pelkistyminen [10]. Vasemmalle kirjoitetaan siis anodi ja anodin elektrolyytti, sen jälkeen katodin elektrolyytti ja oikeanpuolimmaisena katodi [11, s. 153]. Näin ollen yhtälön 3 kennokaaviossa tapahtuisi hopean pelkistyminen ja vedyn hapettuminen.

Elektrodipotentiaali voidaan määrittää vertaamalla elektrodin ja referenssielektrodin välistä jännitettä toisiinsa. Tämä tarkoittaa sitä, että potentiaalia ei voi mitata yhtä elektrodia käyttäen, koska elektrodin vertailutasoa eli käytännössä nollassa ei silloin tunneta. Normaalielektrodipotentiaalien arvot on taulukoitu sähkökemialliseen jännitesarjaan kasvavaan järjestykseen, jossa niitä on verrattu 25 °C:n lämpötilassa vakio-olosuhteissa normaalivetyelektrodiin, jonka potentiaaliksi on määritetty 0,0 V. [10; 11, s. 145–147.]

Redox-potentiaalin määrittäminen normaalivetyelektrodia käyttämällä vakio-olosuhteissa on esitetty kuvassa 6. Todellisuudessa redox-potentiaalin mittaaminen on käytännöllisempää tehdä jollakin muulla kuin vetyelektrodilla, sillä mittauksia on haastavaa toteuttaa

vakio-olosuhteissa eikä herkästi syttyvän kaasun käyttö ole välttämättä järkevää. Yleisimmin käytettyjä vertailuelektrodeja ovat hopea-hopeakloridielektrodi (Ag/AgCl) ja kalomelielektrodi (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg) [10; 14.] Liuoksessa, jossa tapahtuu hapettumista ja pelkistymistä, redox-potentiaali asettuu pisteeseen, jossa hapettumisen ja pelkistymisen virrat kumoavat toisensa.



Kuva 6. Normaalipotentialin määrittäminen normaalivetyelektrodin avulla vakio-olosuhteissa [10].

Redox-potentiaali voidaan määrittää myös laskemalla sähkökemiallisen kennon sähkömotorinen voima (SMV). SMV perustilassa (SMV<sup>0</sup>) saadaan vähentämällä katodin ja anodin elektrodipotentialit toisistaan (yhtälö 4). [11, s. 145–147.]

$$E_{\text{kenno}}^0 = E_{\text{hapetin (oik.)}}^0 - E_{\text{pelkistin (vas.)}}^0 \quad (4)$$

Jos reagoivat aineet eivät ole perustilassa, niiden aktiivisuus poikkeaa arvosta 1. Tällöin taulukkoarvot muutetaan Nernstin yhtälön avulla (yhtälö 5) sekä hapettuvalla että pelkistävällä aineella. Sen jälkeen sähkömotorinen voima voidaan laskea yhtälön 4 avulla ilman perustilaa kuvaavaa symbolia <sup>0</sup>. Jos SMV on suurempi kuin 0, kennoreaktio tapahtuu itsestään, ja jos se on pienempi kuin 0, reaktio pitää pakottaa [10.]

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}, \quad (5)$$

jossa

$E^0$  on elektrodipotentiaali perustilassa

$R$  on kaasuvakio ( $8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  on lämpötila (K)

$z$  on reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä

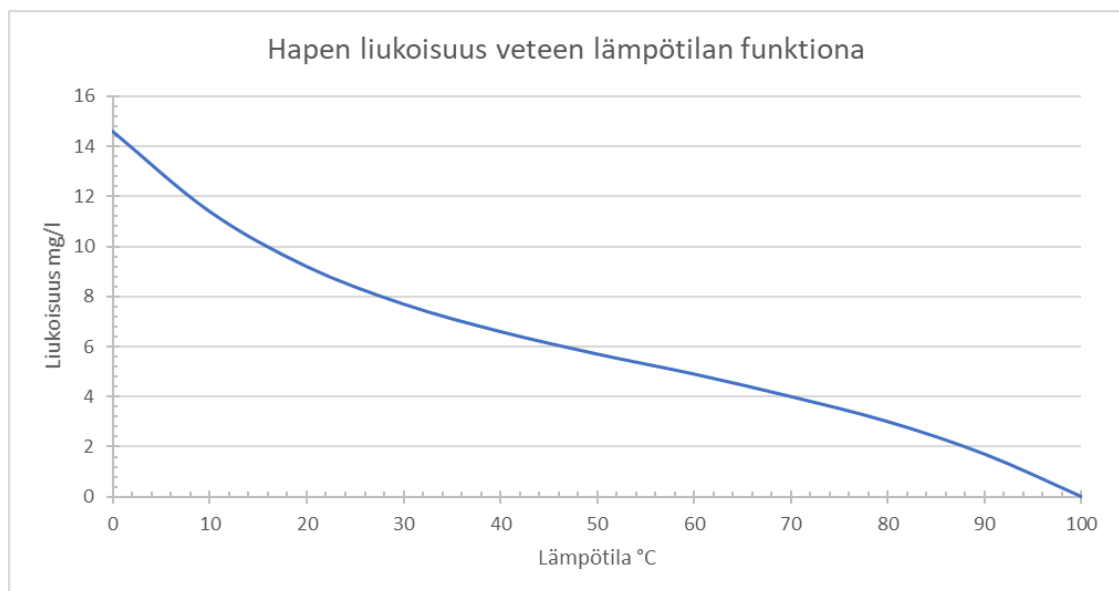
$F$  on Faradayn vakio ( $96500 \text{ As/mol}$ )

$a_{red}$  on elektrodireaktion pelkistyneen aineen aktiivisuus

$a_{ox}$  on elektrodireaktion hapettuneen muodon aktiivisuus.

### 3.4 Liuenneen hapen määrä

Kaasujen liukoisuus veteen riippuu suurelta osin veden lämpötilasta ja paineesta. Käytännössä veden kiehumispisteessä hapen liukoisuus veteen on nolla, jolloin happea ei siis liukene ollenkaan. Hapen liukoisuutta veteen on havainnollistettu kuvassa 7. [1, s. 305.] Kuvaajasta nähdään, kuinka hapen liukoisuus pienenee lämpötilan noustessa. Kuvaajan perusteella kaasujen voidaan todeta liukenevan helpommin kylmään veteen. Huoneenlämpötilassa ( $18\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) happea liukenee veteen noin  $8\text{--}10 \text{ mg/l}$ .

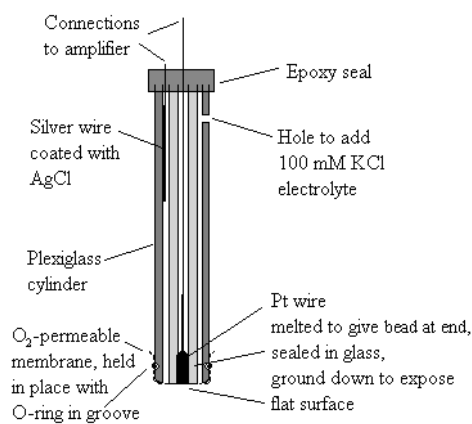


Kuva 7. Hapen liukoisuus veteen eri lämpötiloissa [1, s. 306].

Veteen liunneen hapen määrää voidaan mitata myös sähkökemiallisesti siten, että hapen konsentraatio on verrannollinen siihen kulkevaan virtaan. Happi diffundoituu anturin päässä olevan puoliläpäisevän kalvon läpi elektrodille, jossa happi pelkistyy (yhtälö 6). [10.]



Alla olevassa kuvassa 8 on esitetty yksi esimerkki, jossa havainnollistetaan liunneen hapen määrää mittaavan happielektrodirakennetta.

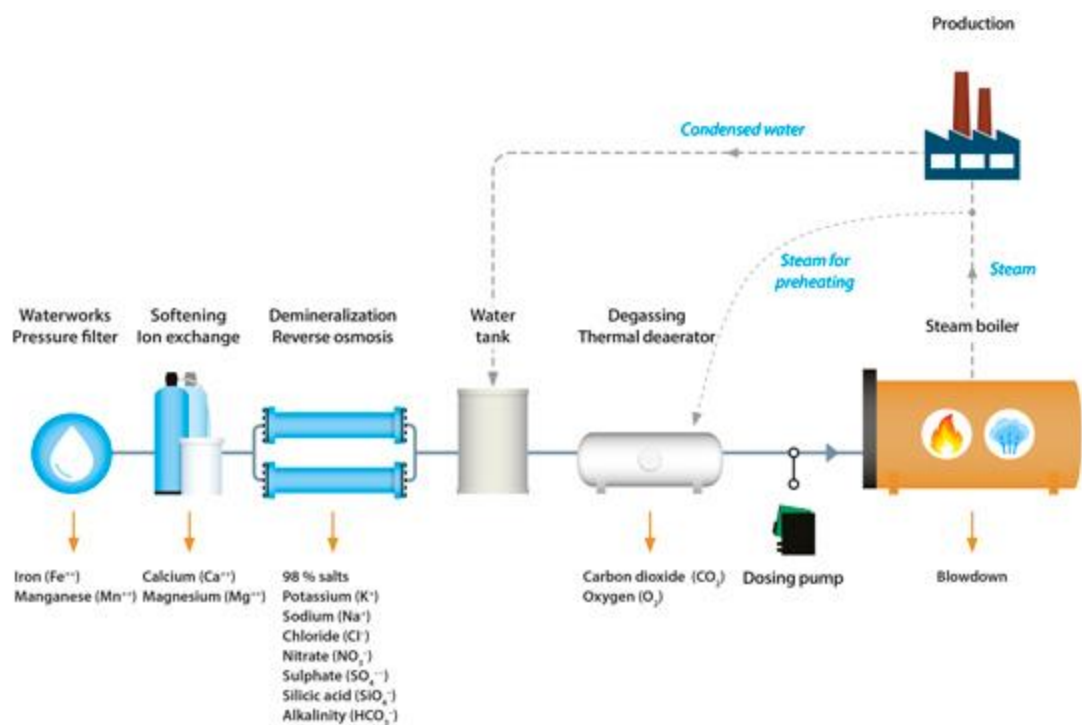


Kuva 8. Liunneen hapen määrää mittaava elektrodi [10].

Hapen poistaminen syöttövedestä on oleellinen korroosioneston kannalta, sillä kuten aikaisemmin todettiin, happi kiihdyttää korroosiota raudan ja kuparin kanssa. Siitä syystä syöttövesisäiliön veden lämpötila tulisi pitää vähintään 80 °C:n lämpötilassa, ja ihanteellisesti 85–90 °C:ssa [8]. Hapen poisto onnistuu sitä paremmin, mitä nopeammin vesi saadaan lämmitettyä kiehumispisteeseen ja pidettyä korkeissa lämpötiloissa ja mitä tasaisemmin vesi saadaan haihtumaan. Poisto tehdään syöttövesisäiliöön liitetyn kaasunpoistimen kautta, jota kautta voidaan poistaa hapen lisäksi muita veteen liunneita kaasuja. Liunnutta happea voidaan sitoa vedestä myös lisäämällä veteen erilaisia happea sitovia kemikaaleja. [1, s. 305–306.]

#### 4 Vesihöyrypiirissä sovellettavat vedenkäsittelytekniikat

Höyryvoimalaitoksen vesihöyrypiirin vedenkäsittely kattaa lisäveden valmistuksen, lauhteen puhdistuksen, termisen kaasunpoiston, kemikaalien lisäykset sekä kattilan ulospuhalluksen. Lisäveden valmistus on näistä vaiheista käytännössä kaikista merkittävin, sillä lisävettä täytyy käsitellä erityisen tehokkaasti ennen syöttövesisäiliöön yhdistämistä. Lisäveden valmistusvaiheisiin kuuluu karkeiden epäpuhtauksien ja humuksenpoisto, ilmastus sekä täyssuolanpoisto tai kovuudenpoisto, jos käsittelyssä ei tarvita täyssuolanpoistoa. [1, s. 300]. Tässä osiossa perehdytään erilaisiin tekniikoihin, joita voidaan käyttää voimalaitosten lisävedenpuhdistuksessa.



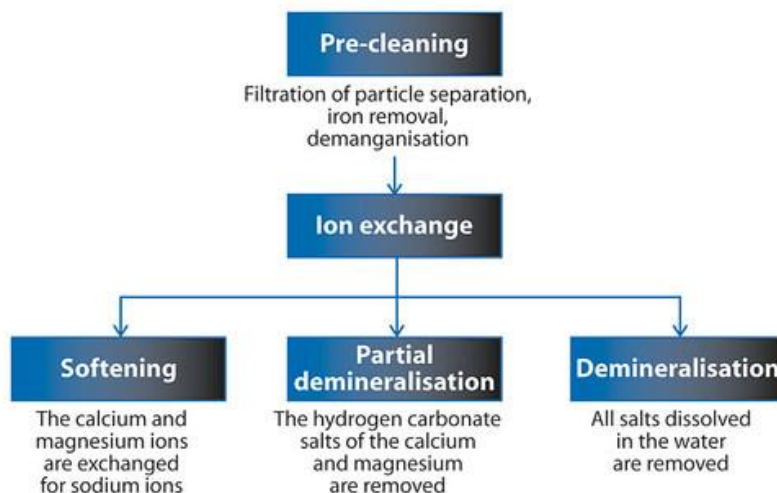
Kuva 9. Esimerkki höyryvoimalaitoksen eri tekniikoita hyödyntävästä vedenpuhdistusjärjestelmästä sekä veden kierrosta prosessissa [15].

Voimalaitoksen lisävedenpuhdistusprosessi koostuu usein erilaisista vedenkäsittelytekniikoista, joita yhdistetään toistensa kanssa halutun lopputuloksen saavuttamiseksi. Kuvassa 9 on esitetty esimerkki höyryvoimalaitoksen vedenpuhdistusjärjestelmästä, jonka lisävedenkäsittelyprosessiin on yhdistetty ioninvaihto ja käänteisosmoosi.

## 4.1 Ioninvaihto

Ioninvaihtomenetelmä perustuu ionien erottamiseen nesteestä stationäärifaasin eli paikallaan pysyvän faasin, ja liikkuvan faasin eli eluentin välillä. Ioninvaihdossa samanmerkkiset ionit vaihtuvat keskenään, eli kationinvaihtajat vaihtavat positiivisesti varautuneita kationeja ja anioninvaihtajat vaihtavat negatiivisesti varautuneita anioneja liuoksesta. [16, s. 118; 17, s. 112.] Aineita, jotka pystyvät vaihtamaan ioneja, kutsutaan ioninvaihtajiksi, ja niiden olomuoto voi olla kiinteä tai nestemäinen. Veden puhdistuksessa ioninvaihtomassaa kutsutaan myös usein hartsiksi. Ioninvaihto on yleisin vedenkäsittelyssä käytettävä tekniikka. [16, s. 118; 17, s. 112; 18.]

Ennen ioninvaihtoprosessia vesi tulee esikäsitellä karkeiden epäpuhtauksien lisäksi kalsiumin-, mangaanin- ja raudanpoistolla. Sen jälkeen voidaan hyödyntää ioninvaihtomenetelmää, jota voidaan käyttää veden pehmennykseen, osittaiseen suolanpoistoon tai täyssuolanpoistoon veden puhtausvaatimuksista riippuen. [18.] Kuvassa 10 on esitetty ioninvaihtoprosessit sekä prosesseista poistettavat ionit.



Kuva 10. Ioninvaihtoprosessien luokittelu poistettavien ionien ja suolojen perusteella [18].

Ioninvaihtimet jaetaan toimintaperiaatteen perusteella kationin- ja anioninvaihtimiin, joissa käytetään happo- tai emäsrühmistä koostuvia synteettisiä polymeerejä eli hartseja, jotka eivät liukene veteen. [16, s. 118.] Ioninvaihtajissa olevien aktiivisten happo-



tai emäsryhmien lukumäärä suhteutettuna ioninvaihtajan hartsin massaan vaikuttaa ioninvaihtokapasiteettiin, joka kuvaa hartsin tehokkuutta. Tavallisesti kationi- ja anionivaihtajan vahvoille hapoille ja emäksille ilmoitettu kokonaiskapasiteetti on 5 mekv/g, mutta kapasiteetti voidaan ilmoittaa myös joko mmol/g tai mmol/g riippuen siitä, onko vaihtimessa käytettävä hartsi kuivaa vai kosteaa. [16, s. 121; 17, s. 113.] Kationin- ja anioninvaihtajat erotellaankin vahvoiksi tai heikoiksi vaihtimiksi.

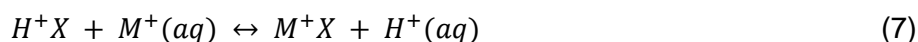
Kun aktiivisten ryhmien toimintakyky lakkaa, vaihtohartsi täytyy elvyttää eli regeneroida. Toimintakyvyn laantuminen tarkoittaa sitä, että hartsi ei sisällä enää ioninvaihtoon tarvittavia ioneja, joten vaihtomassa täytyy uudelleenaktivoida regenerointiliuoksella. Elvytys sisältää eri vaiheita, ja erityyppisille vaihtimille on omat regenerointiliuokset ja -menetelmät. [3, s. 29–31; 18.] Ioninvaihtimissa voidaan käyttää luonnossa esiintyviä orgaanisia aineita, nestemäisiä ioninvaihtajia, synteettisiä epäorgaanisia aineita tai synteettisiä orgaanisia hartseja. Hartsimassa on veteen liukenematon, rakenteeltaan pyöreä ja monimutkainen yhdiste tai aine, jonka rakenteessa olevia ioneja voidaan korvata. Vaihtomassa muodostuu pienistä pallomaisista rakeista, joiden halkaisijan suuruus on 0,04–1,00 mm. Halkaisijaltaan millimetrin suuruudessa rakeessa on noin 100 miljoonaa aktiivista kohtaa. [17, s. 112.]

Ioninvaihto voi tapahtua joko yksialustaisella tai kaksialustaisella ioninvaihtimella. Yksialustaisessa ioninvaihtimessa kationin- ja anioninvaihtohartsit ovat samassa kolonnissa (mixed bed), jota kutsutaan sekaioninvaihtimeksi, ja kaksialustaisessa ioninvaihtimessa hartsit ovat erillisissä kolonneissa. [17, s. 113.] Yksialustaisen kolonnin ongelmana on niiden vaikea elvytettävyyden, ja siksi onkin yleisempää, että teollisuudessa käytetään kaksialustaisia ioninvaihtimia. Yksialustaisen ioninvaihtimen käyttö soveltuu paremmin käytettäväksi pienemmän mittakaavan sovelluksiin, kuten esimerkiksi laboratorioihin, jossa sen operoiminen on helpompaa. [17, s. 114.]

Ioninvaihdossa käytettävien vaihtimien määrä vaihtelee vedelle asetettujen laatuvaatimusten sekä lähtöepäpuhtauksien määrän mukaan. Täyssuolanpoistossa vesi puhdistetaan kaikista suoloista sarjaan kytketyillä ioninvaihtimilla, joiden määrä vaihtelee yhdestä vaihtimesta useisiin. Täyssuolanpoistoa käytetään lähinnä lisäveden valmistuksessa. [3, s. 30–31.]

#### 4.1.1 Kationinvaihto

Kationinvaihdossa veteen liuenneet metallikationit vaihdetaan vetyioneihin kationinvaihtohartsin yhdistetyn happoryhmän avulla, joka toimii vetyionin  $H^+$  luovuttajana. Vaihtimen hartsissa voidaan käyttää joko vahvoja tai heikkoja happoja, jotka toimivat aktiivisina ryhminä, ja käytettävän hapon voimakkuus vaikuttaa ioninvaihtimen kykyyn korvata metalli-ioneja liuoksesta. [16, s. 119.] Kationinvaihtajat sisältävät useita vetyioneja, jotka jakautuvat vesiliuoksessa, jolloin hartsin molekyyliin vaihtuvat kationit korvaavat vetyionin, ja vetyionit siirtyvät hartsia ympäröivään nesteeseen. [17, s. 113.] Vahvan hapon lähes täydellinen protolysointi takaa saatavilla olevien  $H^+$ -ionien määrään, jolloin vaihtimen toiminta ei riipu liuoksen pH:sta. Alla olevassa yhtälössä 7 on kuvattu kationinvaihdossa tapahtuva vetyionin korvaus metalli-ionilla. [16, s. 119.]



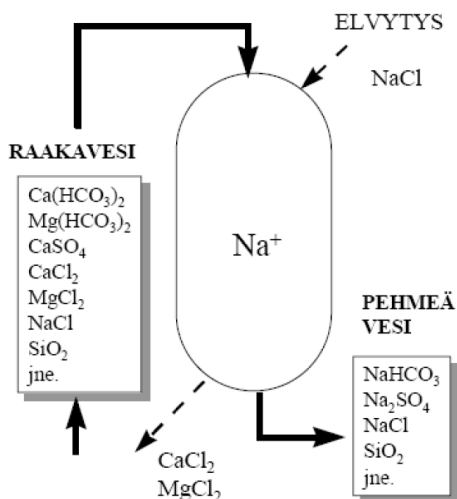
Yhtälössä  $X$  kuvaa kationinvaihtimen hartsia, jonka runkoon on kiinnittynyt vetyioni. Ioninvaihdossa kationinvaihtajan molekyyliin vesiliuoksesta siirtyvä metallikationi on esitetty yhtälössä merkinnällä  $M^+$ . [16, s. 119.]

Käyttöjakson aikana puhdistettavaa vettä ajetaan ioninvaihtimen läpi ylhäältä alas. Seuraavassa yhtälössä 8 on kuvattu kationinvaihdossa tapahtuva esimerkkireaktio käyttöjakson aikana [3, s. 30–31].



Yhtälössä vaihtomassan runkoa kuvaa symboli  $X$ , johon on liittynyt vetymolekyyli. Esimerkkiyhtälössä natrium siirtyy hartsin molekyyliin, ja hartsista liuokseen siirtynyt vetyioni muodostaa suolahappoa kloridi-ionin kanssa. [3, s. 30–31.]

Kationinvaihtajaa käytetään veden kovuudenpoistossa eli pehmennyksessä, jossa kovuuden aiheuttajasuolat poistetaan vedestä korvaamalla ne natriumioneilla (kuva 11). Natriumsuolan liukoisuus veteen kasvaa lämpötilan noustessa, joten ne eivät saostu kattilan pohjalle ja niistä ei siten aiheudu haittaa. Pehmennystä käytetään silloin, kun höyryn käyttöpaine on alle 20 baaria, ja tätä suuremmissa paineissa käytetään yleensä täyssuolanpoistoa. [3, s. 29–30.]



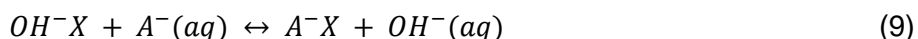
Kuva 11. Kationinvaihtajan toimintaperiaate veden pehmennyksessä [19, s. 24].

Kun kationinvaihtokapasiteetti loppuu, ei ioninvaihtoa enää tapahdu, koska natriumionit ovat loppuneet. Tällöin vaihtimen hartsi tulee elvyttää eli regeneroida. Kapasiteetin heikkeneminen pystytään havaitsemaan vesianalyseissä kovuuden tai johtokyvyn kasvuna. [17, s. 115.]

#### 4.1.2 Anioninvaihto

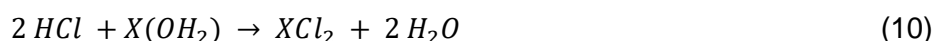
Anioninvaihtajien toimintaperiaate on samanlainen kuin kationinvaihtajien. Erona on anioninvaihtimen hartsi, johon on liitetty emäsryhmä, josta johtuen hydroksyyli-ioni  $\text{OH}^-$  vaihtuu reaktiossa toiseen epämetallianioniin. [17, s. 113.]

Kuten kationinvaihtimessakin, myös anioninvaihtimessa voidaan käyttää vahvoja tai heikkoja emäksiä, mutta monesti on hyödyllisempää käyttää vahvoja emästyyppisiä. Anionivaihdossa tapahtuvaa ioninvaihtoa on kuvattu alla olevassa yhtälössä 9. [16, s. 120.]



Yhtälössä  $X$  kuvaa anioninvaihtimen hartsia, jonka rungossa on hydroksyyli-ioneja. Vesiliuoksesta anioninvaihtohartsiin siirtyvä happoanioni on esitetty yhtälössä symbolilla  $\text{A}^-$ . [16, s. 120.]

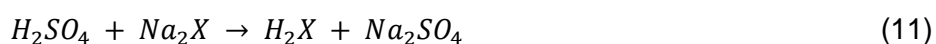
Seuraavassa yhtälössä 10 on esitetty esimerkireaktio anionivaihdosta käyttöjakson aikana [3, s. 30–31].



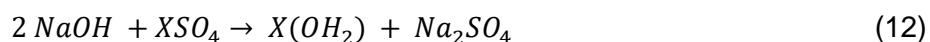
Esimerkissä anioninvaihtimen vaihtomassan runkoa on kuvattu symbolilla X, johon on liittynyt hydroksyyli-ioni. Vesiliuoksesta kloridi-ioni siirtyy anioninvaihtomassaan, ja vetyioni ja hydroksyyli-ioni yhtyvät, jolloin syntyy puhdas vesimolekyyli H<sub>2</sub>O. Tämän vuoksi täys-suolanpoistossa kaksialustaista ioninvaihtimista kytketään vähintään yksi kationinvaihdin ja yksi anioninvaihdin sarjaan, jolloin lopputuloksena saadaan puhdasta, suolatonta vettä. [3, s. 30–31.]

#### 4.1.3 Ioninvaihtohartsien elvytys

Ioninvaihtohartsien kationien tai anionien loppuessa ioninvaihtoa ei enää tapahdu, jolloin vaihtohartsit tulee elvyttää. Hartsien elvytysvaiheet sisältävät vastavirtahuuhtelun, elvytyksen happamalla tai emäksisellä liuoksella sekä loppuhuuhdelun. Elvytysvaiheessa regenerointiliuoksen virtaussuunta voi olla kuitenkin joko myötä- tai vastavirtaan, mutta tehokkuuden kannalta parempaan tulokseen pääsee ajamalla liuosta vastavirtaan. [3, s. 29–31.] Alla olevassa yhtälössä 11 on esitetty esimerkireaktio kationinvaihtimelle tehtävästä regeneroinnista, jossa ioninvaihtimen hartsi elvytetään rikkihapolla [3, s. 30–31].



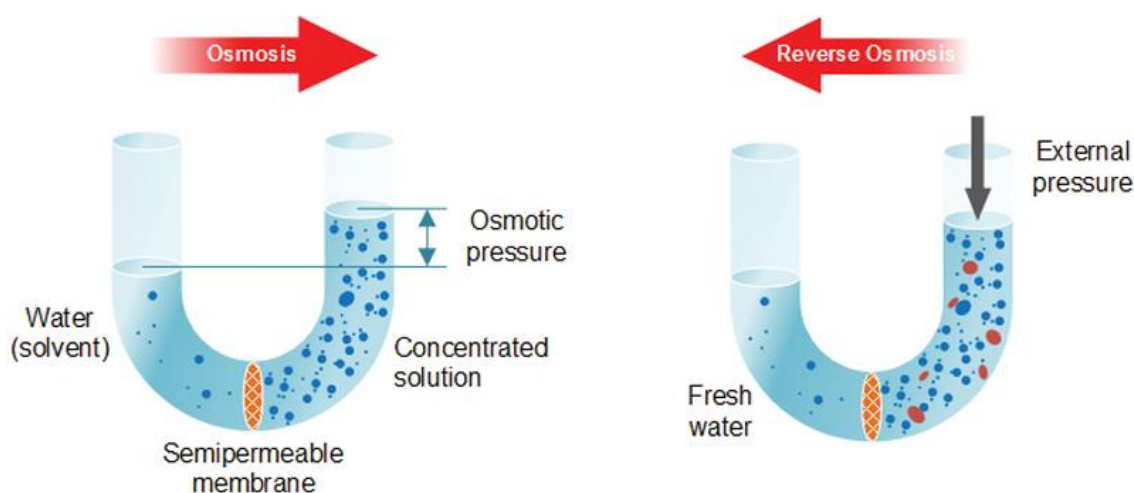
Kationinvaihtomassaa elvytettäessä haposta irtoaa vetymolekyyli, joka siirtyy vaihtomassaan kiinnittyneen metallikationin tilalle, ja tällä tavoin vaihtomassa regeneroituu. Seuraavassa yhtälössä 12 on esitetty esimerkireaktio anioninvaihtimen elvytyksessä tapahtuvasta reaktiosta, jossa vaihtimen hartsi elvytetään natriumhydroksidilla [3, s. 30–31].



Anioninvaihtomassan regenerointi tapahtuu lähes samalla periaatteella kuin kationinvaihtimen hartsin elvytys. Erona on hartsin lisäksi regenerointiliuos, joka on anioninvaihdossa emäksinen. Tällöin ioninvaihtomassaan liittyy hydroksyyli-ioneja happoanionien tilalle, jolloin vaihtomassa elpyy.

#### 4.2 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosi (RO) on puhdistusmenetelmä, jossa veden epäpuhtaudet poistetaan puoliläpäisevän erotuskalvon avulla. Toiminta perustuu membraanikalvon läpäisykykyyn, jossa vain tietyt vesimolekyylit pääsevät kulkemaan kalvon lävitse, ja muut suuremmat molekyylit kuten suolat jäävät kalvon toiselle puolelle. [3, s. 31–32.] Käänteisosmoosilaitteistossa käytetään paljon erilaisia venttiileitä, joilla epäpuhtaan veden virtauksia pystytään säätämään hyvin tarkasti [20].



Kuva 12. Osmoosi-ilmiö (vas.) ja käänteisosmoosilla toimivan puhdistussysteemin toimintaperiaate (oik.) [20].

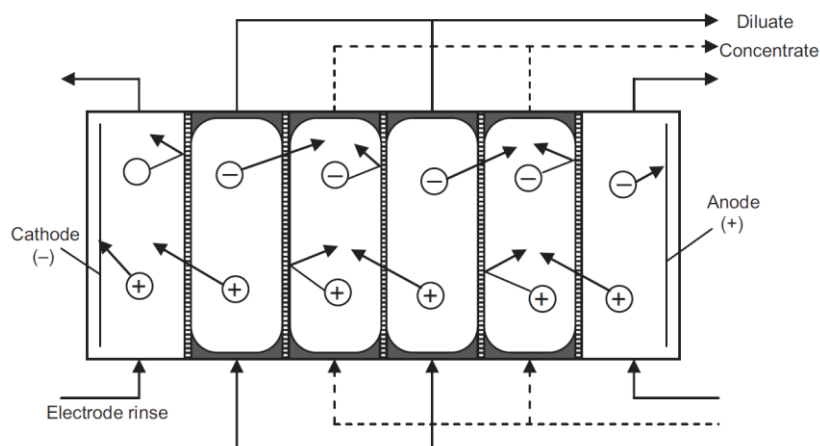
Osmoosilla tarkoitetaan liuottimen diffuusiota, jossa kahden liuottimen välinen konsentraatioero tasoittuu puoliläpäisevän kalvon läpi siten, että kalvo estää tiettyjen hiukkasten pääsyn sen läpi ja liuotin virtaa pienemmästä pitoisuudesta suurempaan. Puoliläpäisevän kalvon eri puolella vallitsevaa voimaa kutsutaan osmoottiseksi paineeksi. [20.] Käänteisosmoosi toimii luontaisesti toimivaa osmoottista painetta vastaan. Osmoosin ja käänteisosmoosin eroja on havainnollistettu yllä olevassa kuvassa 12. Osmoosissa veden

suolapitoisuus kalvon molemmin puolin pyrkii tasoittumaan, jolloin kalvon läpäissyttä puhdasta vettä siirtyy myös suolapitoisen veden puolelle. [3, s. 31–32.] Koska käänteis-osmoosi ei tapahdu luontaisesti ja osmoottinen paine toimii sen vastaisesti, tasoittuminen estetään tuottamalla osmoottista painetta suurempi ulkoinen paine suolapitoisen veden puolelle yleensä pumpun avulla, jolloin saadaan tuotettua puhdasta vettä [3, s. 31–32; 20].

#### 4.3 Elektrodialyysi

Elektrodialyysi on kalvoprosessi, joka perustuu kahdenlaisten kalvojen eri puolilla vallitseviin potentiaalieroihin. Prosessissa käytettävät kalvot ovat anioni- ja kationiselektiivisiä kalvoja, joita asetetaan toistensa viereen. Näiden membraanien välille muodostuu ikään kuin lokero, jota seuraa jälleen uusi lokero, jossa anionimembraania seuraa uuden lokeron kationimembraani ja päinvastoin. Näiden kaikkien elektrodialyysilaitteistossa olevien kalvojen välille luodaan sähköinen jännite laitteiston kumpaankin reunaan asetettavien elektrodien avulla. [21, s. 185–187.]

Kun puhdistettavaa liuosta ajetaan elektrodialyysilaitteistoon, kulkevat liuoksessa olevat kationit katodia (-) kohti ja anionit anodia (+) kohti. Koska membraanit ovat anioni- ja kationiselektiivisiä, anionit eivät voi kulkea negatiivisesti varautuneen kationinvaihtokalvon läpi, ja vastaavasti kationit eivät pääse kulkemaan positiivisesti varautuneen anioninvaihtokalvon läpi. Tällä tavoin ionit konsentroituvat kalvojen välisiin osioihin, joiden läpi ne eivät pääse kulkeutumaan pidemmälle, ja samalla syöttöliuos puhdistuu ioneista omassa viereisessä osioissaan (kuva 13). Käytännössä siis joka toisesta anioni-kationikalvon välistä saadaan puhdasta vettä ja joka toisesta konsentroitunutta ioneja sisältävää liuosta. [21, s. 187–188; 22, s. 20–21.]



Kuva 13. Elektrodialyysissä tapahtuva ionien migraatio [21].

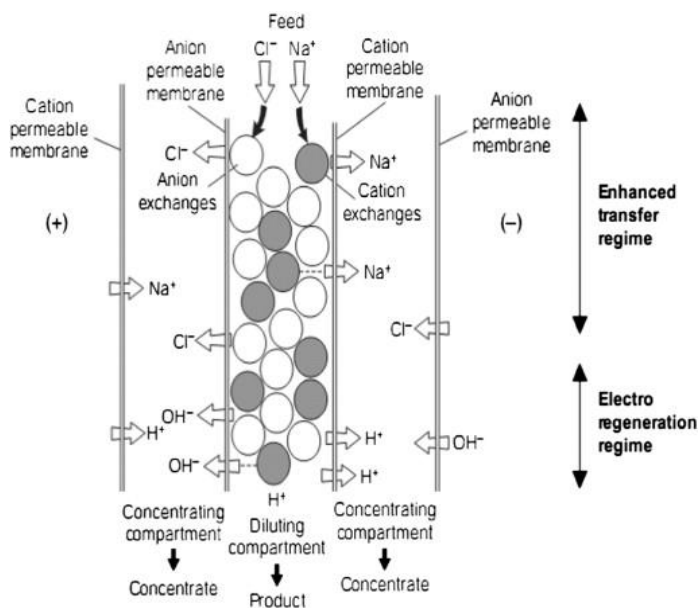
Elektrodialyysilaitteistossa useampi membraanien lukumäärä lyhentää puhdistuksessa käytettävää aikaa sekä parantaa tehokkuutta panosprosessina toimivassa kierrätyslaitteistossa, ja läpivirtauslaitteistossa membraanien pienempi koko nopeuttaa puhdistusprosessia. Laitteiston tehokkuuden määrittää se, miten tehokkaasti sähkövirta saa epätoivottujen ionien migraation toimimaan. [21, s. 187–188.] Elektrodialyysin avulla voidaan parhaimmillaan poistaa kaikki veteen liuenneet ionit, jolloin menetelmä soveltuu myös täyssuolanpoistoon [23].

#### 4.4 Elektrodeionisaatio

Elektrodeionisaatio (EDI) on sähkökemiallinen vedenpuhdistusmenetelmä, joka on käytännössä elektrodialyysi- ja ioninvaihtomenetelmien yhdistelmä. Menetelmä toimii lähes samalla periaatteella kuin elektrodialyysi, mutta sen lisäksi laitteiston kalvojen väliset osiot on täytetty ioninvaihtohartseilla, joka parantaa elektrodialyysin ioninpoiston tehokkuutta. Erona perinteiseen ioninvaihtimeen on myös se, että hartseja ei tarvitse regeneroida kemikaalien avulla, vaan ne regeneroituvat laitteistoon syötetyn tasajännitteen avulla itsestään. [3, s. 32–33; 22, s. 21.]

Veden puhdistaminen perustuu ionien jakautumiseen EDI-laitteistossa tuote- ja konsentraattivirroiksi. Jakautuminen tapahtuu laitteiston reunoille asennettujen katodi- ja anodilevyjen sekä elektrodiparin välillä olevien kationi- ja anionivaihtomembraanien kesken

sähkövirtaan kytkettynä. Muodostunut sähkökenttä kuljettaa vedessä olevat kationit kattia kohti, ja anionit vastaavasti anodia kohti. Laitteiston membraanit ovat joko kationi- tai anioniselektiivisiä, jolloin ne päästävät kalvosta riippuen joko kationeja tai anioneja läpi elektrodille. Membraanien väleihin lisätyt ioninvaihtohartsit, jotka sisältävät aktiivisia kationin- ja anioninvaihtajaryhmiä muodostavat laitteistoon ED-laitteiston tapaan loke- roita, joihin ionit jakautuvat (kuva 14). Membraanien välissä oleva hartsitäyte pienentää sähkökentän resistanssia ja nopeuttaa ionien kulkeutumista kalvojen läpi. [24.]



Kuva 14. EDI-prosessin rakenne ja prosessissa tapahtuva ionien siirtyminen [25].

Konsentraatti- eli rejektivirrat muodostuvat kammioista, joissa ionien määrä on moninkertaistunut syöttövirtaan verrattuna. Rejektivit voidaan ohjata viemäriin, kierrättää tai kerätä talteen jatkokäsittelyä varten. Toisissa osioissa ioneista puhdistunut vesi on tuotevirta. [24.]

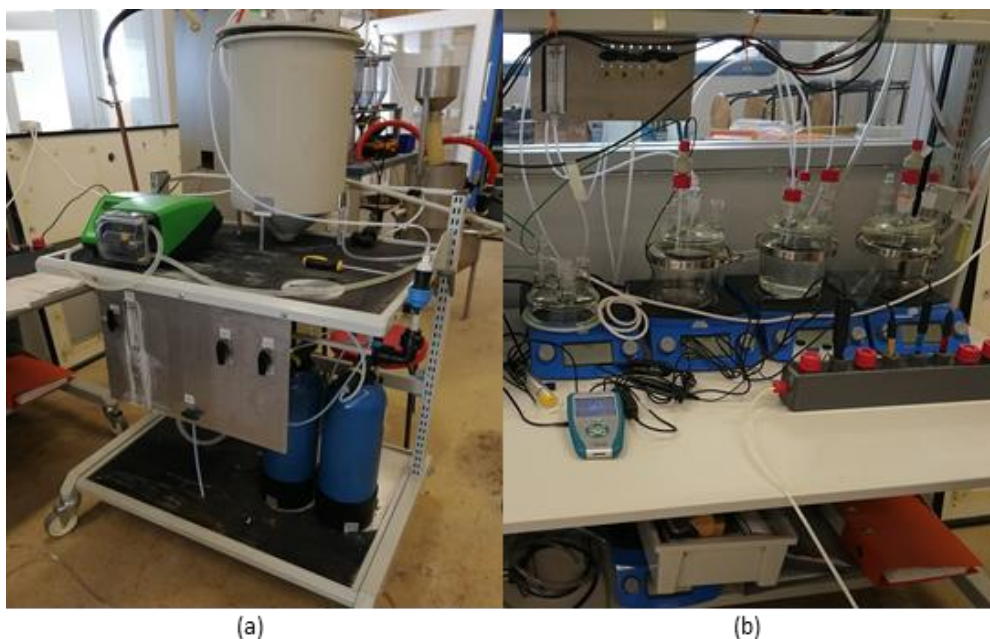
Elektrodeionisaatiossa ulkoinen sähkövirta saa aikaan myös hydroksidi- ja vetyionien muodostumisen, jotka regeneroivat kammioissa olevia hartseja. EDI-prosessilla valmistettu vesi on ultrapuhdasta, ja sen lisäksi se on ioninvaihtomenetelmään verrattuna ympäristöystävällisempi vaihtoehto, sillä hartseja ei tarvitse elvyttää kemikaalien avulla [23; 24].



## 5 Kokeellinen osuus

### 5.1 Vesikiertoprosessilaitteiston esittely

Kokeellisen osuuden lähtökohtana oli kartoittaa vesiprosessilaitteiston kunto sekä saattaa vesiprosessilaitteisto toimintakuntoon. Vesikiertoprosessilaitteisto on Teollisuuden Vesi Oy:n kokoama laitteisto, joka sijaitsee prosessitekniikan laboratoriossa Metropolian Myyrmäen kampuksella. Prosessilaitteisto on aikanaan rakennettu oppilastöiden tueksi ja siksi, että sen avulla puhdistettua vettä voitaisiin hyödyntää liuosten valmistuksessa laboratoriossa. Laitteistoon sisältyy vesikiertoprosessijärjestelmän lisäksi keskipakopumppu, ioninvaihtimet, letkupumppu sekä näytteenottolinjasto. Laitteistoa ohjattiin ohjaustaulussa olevien venttiilien avulla, ja prosessilaitteistossa kulkevaa veden määrää voitiin seurata tauluun kiinnitetyllä virtausmääräventtiilillä. Ohjaustaulun venttiilien päihin oli merkitty nuolet, joiden avulla osoitettiin veden virtaussuunnan prosessilaitteistossa. V Kuvassa 15 a on esitetty vesiprosessilaitteisto, josta voidaan ohjata laitteistosta tuleva vesi näytteenottolinjaston mittauskennostoon, joka on esitetty kuvassa 15 b.



Kuva 15. Vesikiertoprosessilaitteisto (a) ja siihen liitettävä mittauskennosto (b), joka on kuvan oikeassa laidassa (harmaa).

Laitteiston läpi ajettiin aluksi vesijohtovettä kokeilumielessä, sillä veden virtauksista ja venttiilien asennoista haluttiin käyttövarmuus. Vesiprosessilaitteiston PI-kaavio oli vaikealukuinen eikä siitä juuri ollut apua, ja siksi laitteiston eri venttiilien asentoja kokeiltiin. Laitteiston PI-kaavio on esitetty liitteessä 1. Venttiilien eri säätöasennoista tehdyt kokeilut on esitetty taulukossa 3. Taulukossa 3 venttiilin kohdalle merkitty vaaka-asento tarkoittaa, että venttiili pidettiin kiinni. Kokeilujen aikana ohitusventtiili V2 pidettiin koko ajan kiinni.

Taulukko 3. Laitteistolla tehdyt kokeilut venttiilien eri asennoista ja veden virtauksista.

V3	V4	V5	Veden ulostulo (syöttösäiliön alapuolella)
ylös	vaaka	vaaka	vesi anioninvaihtimen out-suunnasta
alas	vaaka	vaaka	ei ulostuloa
vaaka	vaaka	vaaka	ei ulostuloa
alas	ylös	vaaka	vesi kationinvaihtimeen (in)
alas	alas	vaaka	kationinvaihtimen out-suunnasta
alas	vaaka	ylös	ei ulostuloa
alas	vaaka	alas	ei ulostuloa
alas	ylös	ylös	vesi kationinvaihtimeen (in)
alas	ylös	alas	vesi kationinvaihtimeen out-suunnasta
alas	alas	ylös	kationinvaihtimen out-suunnasta sekä vettä anioninvaihtimeen (in)
alas	alas	alas	molempien vaihtimien out-suunnasta

Vesikiertoprosessilaitteiston ohjaustaulun merkinnät päivitettiin selkeämmiksi uusilla teippimerkinnöillä. Lisäksi ohitusventtiilille V2, joka sijaitsee keskipakokierto-vesipumpun vieressä, laitettiin merkintä.

## 5.2 Ioninvaihtimien esittely ja kuntoonpano

Vesiprosessilaitteiston toimintakuntoon saattamiseen vaikutti merkittävästi laitteistoon kuuluvien ioninvaihtimien toiminta ja niiden kunto. Aikaisemman insinööriyön yhtenä johtopäätöksenä oli, että vesi ei saisi seistä ioninvaihtimissa käyttämättömänä ja siksi sitä olisi hyvä käyttää edes kahdesti vuodessa [26]. Tämän pohjalta todettiin, että ioninvaihtimien vanhoja hartseja ei kannattanut regeneroida, sillä ne eivät todennäköisesti olisi toimineet halutulla tavalla. Siksi tilattiin uudet ioninvaihtohartsit molempiin vaihtimiin.

Tässä osiossa esitellään laitteiston ioninvaihtimet sekä selostetaan ioninvaihtimien kuntoonpanon vaiheet ja niiden toimintakriteerit. Ioninvaihtimien toimintaan saattamisen seurannassa käytetyt välineet ja anturit menetelmineen on esitetty erikseen luvussa 5.3.

Vesikiertoprosessiin kuului kaksialustainen kationin- ja anioninvaihtosysteemi, ja näiden lisäksi laitteistoon oli mahdollista liittää myös sekaioninvaihdin (MB). Tämän työn kokeellisessa osuudessa keskityttiin kuitenkin vain kaksialustaisiin kolonneihin. Vesikiertolaitteiston ioninvaihtimien tarkemmat tekniset tiedot ja ominaisuudet on kuvailtu taulukossa 4.

Taulukko 4. Ioninvaihtimien tekniset tiedot [26].

	kationinvaihdin			anioninvaihdin
valmistaja	HOH Separtec Oy			HOH Separtec Oy
tyyppi	MPS-007			MPH-007
numero	20.2.2006			20.2.2006
sarjanumero	EW04 1670 454-1			EW04 1670 455-1
valmistusvuosi	2004			2004
vaihtimen tilavuus (l)	6,9			6,9
kantaja	styreenidivinylibentseeniko- polymeeri			styreenidivinylibentseeniko- polymeeri
aktiiviset ryhmät	sulfonaatit			-Na+(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
ionimuoto	Na+			Cl-
kokonaisvaihtokapasiteetti (eq/l)	≥ 2,9			≥ 1,0
toimitustiheys (g/l)	840			700
partikkelien koko (µm)	600–800			650–820
regenerointi	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	NaOH
liuoksen pitoisuus (m-%)	5–8	0,7–6	10	2–4
minimikontaktiaika (min)	30			30

Uusien kationin- ja anioninvaihtohartsien toimitusaika oli yksi päivä tilauksesta. Hartsit toimitettiin pakattuina kahteen isoon muovipussiin, joissa toisessa luki pehmennys ja toisessa humus. Tilaus tehtiin samalta toimittajalta, jolta ioninvaihtimet oli tilattu, BWT Oy:ltä. Ioninvaihtomassojen käsittelylle ei ollut aikaisemmassa työssä mitään ohjeistusta, joten toimittajalta kysyttiin ioninvaihtimien toimintaan sekä massojen regenerointiin liittyviä toiminta-arvoja. BWT Oy:ltä ei kuitenkaan saatu vastausta siihen, miten uusia ioninvaihtohartseja tulisi käsitellä ennen käyttöönottoa.

Uusien ioninvaihtohartsien vaihto aloitettiin poistamalla vanhat massat vaihtimista keräysastioihin (kuva 16 a), minkä jälkeen tyhjät säiliöt ja suodatinosat pestiin ensin vesijohtovedellä ja lopuksi ionivaihdetulla vedellä. Tyhjiin ioninvaihtimiin (kuva 16 b) vaihdettiin uudet massat kaatamalla pussin sisältö suurisuisen suppilon läpi ioninvaihtimeen (kuva 16 c) ja loput hartsit, jotka tarttuivat suppilon reunoille, huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä vaihtimeen. Sen jälkeen vaihtimet täytettiin ionivaihdetulla vedellä (kuva 16 d), ja ioninvaihtimen suodatinosa asetettiin paikalleen ja kansi suljettiin.



Kuva 16. Ioninvaihtohartsien vaihdon eri vaiheet: (a) vanhojen ioninvaihtomassojen poisto, (b) puhdistetut ioninvaihtimet, (c) uusien massojen syöttö sekä (d) säiliön täyttö ionivaihdetulla vedellä. Kuvissa vasemmalla puolella kationin- ja oikealla anioninvaihdin.

Ioninvaihtohartsit olivat hienojakoisia ja ne tarttuivat todella helposti astioiden reunoille kiinni, joten niitä oli järkevää käsitellä mahdollisimman vähin siirtoastioin. Erityisesti anioninvaihtomassan käsittely oli todella hankalaa, sillä se paakkuuntui ja aiheutti tukoksen isompaankin suppiloon, eikä sitä saanut kaadettua yhtä helposti pussista pois kuin kationinvaihtomassaa. Siitä syystä ioninvaihtohartsit kaadettiin suoraan pussista suppilon läpi ioninvaihtimeen, jotta välttyttiin suuremmilta hartsin häviöiltä ja turhalta työltä.

Ioninvaihtimien halutun toiminnan varmistamiseksi sekä kationin- että anioninvaihtohartsit regeneroitiin. Regenerointiohjeet saatiin aikaisemmasta insinööriyöstä, jossa oli määritelty hartsien elvytykseen käytettävät liuokset, niiden pitoisuudet ja määrät. Alkuperäinen ohje on esitetty liitteessä 2, johon on kirjattu edellisen insinööriyön uusittuihin regenerointiohjeisiin tehdyt muutokset [26]. Regeneroinnin tulosten seuranta on esitetty erikseen luvussa 5.4, ja seuraavissa kohdissa selostetaan regeneroinnin toimenpiteet.

### 5.2.1 Kationinvaihtimen regenerointi

Kationinvaihtimen regenerointia varten valmistettiin 60 litraa 3-prosenttista rikkihappoliuosta ( $H_2SO_4$ ). Ohjeen mukaan liuokseen lisättävä rikkihapon määrä oli 1 750 g. Lisättävän rikkihapon määrä laskettiin yhtälön 13 avulla, kun rikkihapon tiheys tiedettiin.

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (13)$$

jossa

$\rho$  on tiheys

$m$  on massa

$V$  on tilavuus.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{1750 \text{ g}}{1,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 950 \text{ cm}^3 = 950 \text{ ml}$$

Laskettu määrä kuitenkin puolitettiin kahteen erään, sillä laboratoriossa oli käytettävissä kaksi 30 litran säiliötä, joista toista käytettiin anioninvaihtimen regenerointiliuosten valmistamiseen. Kationinvaihtimen elvytysliuos tehtiin sen vuoksi kahdessa erässä, ja yhdessä 30 litran erässä rikkihapon määrä oli pyöristettynä 480 ml.

Kationinvaihtimen regeneroinnissa venttiilit asetettiin aikaisemmin tehtyjen kokeilujen perusteella (taulukko 3) siten, että V3 osoitti alas, V4 ylös ja V5 oli kiinni, jolloin elvytysliuos ajettiin kationinvaihtimeen. Vaihtimen jälkeen haarautuvan putken venttiili avattiin, ja vaihtimesta tulevaa liuosta laskettiin keräyssäiliöön. Tietyn ajan välein putkesta laskettiin näyteliuos dekanterilasiiin.

Ohjeen mukaan hapon syrjäytyksessä käytettävän vesijohtoveden määrän tulisi olla vähintään 50 litraa, jolloin veden pH asettuisi hieman alle kolmeen ja johtokyky noin 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [26, s. 18]. BWT:ltä ei saatu tietoa siitä, miten syrjäytys käytännössä tapahtuisi, millä määrällä tai mille alueelle pH ja johtokyky asettuisivat hapon syrjäytyksen jälkeen. Toimittajan viestissä sähkönjohtokyvyn kerrottiin määräytyvän läpiajettavan vesijohtoveden sähkönjohtokyvystä ja vettä tulisi syöttää vaihtimeen niin paljon, että vaihtimen suodatinosaan ei jää regeneroinnissa käytettyä elvytysioneja. BWT Oy:n mukaan regeneroinnin onnistuminen ilmenisi siitä, että sähkönjohtokyky olisi pienempi kuin alkuperäinen vesijohtoveden sähkönjohtokyvyn arvo. [27.] Toimittajalta saatu vastaus viittasi kuitenkin molempien ioninvaihtimien lopulliseen toimintakuntoon, eikä se siis vastannut esitettyyn kysymykseen, joten tieto ei ollut tarkoituksenmukainen.

### 5.2.2 Anioninvaihtimen regenerointi

Anioninvaihtimen regenerointiin valmistettiin 4-prosenttista natriumhydroksidiliuosta (NaOH) 30 litraa, johon liuotettiin 1 400 g kiinteää NaOH:a. Regenerointiohjeiden mukaan liuosta piti valmistaa 35 litraa, joten liuosta valmistettiin erikseen viisi ja 30 litraa. Liuokseen lisättävän NaOH:n määrä laskettiin seuraavalla tavalla, kun liuoksen oletettu tiheys oli 1 kg/l:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,04 * 30 \text{ l} * 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} = 1,2 \text{ kg} = 1\,200 \text{ g}$$

Pienempään liuosmäärään tarvittava NaOH:n massa laskettiin samalla tavalla, ja tulos oli 200 g. Alkuperäisen ohjeen mukaan anioninvaihtimen emäksen syrjäytys tehtäisiin kationivaihdetulla vedellä (liite 2), mutta aikaisemmassa työssä hartsien toimittajalta saaman tiedon mukaan emäksen syrjäytyksessä kannatettiin ionivaihdettua vettä tai vaihtoehtoisesti vesijohtovettä. Kyseisessä insinööriyössä ohjeistettiin kuitenkin pumppaamaan ensin 50 litraa ionivaihdettua vettä ja sen lisäksi vähintään 30 litraa vesijohtovettä anioninvaihtimen läpi. Tällöin vaihtimesta poistuvan veden pH oli noin 11 ja sähkönjohtokyky 750–800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . [26, s. 26–28.] Kuten kationinvaihtimen regeneroinnissakaan, BWT:ltä ei saatu tarkkaa tietoa elvytysvaiheista, eikä toimittajan vastauksessa otettu kantaa vaihtimien regeneroinnin aikaisiin pH:n tai sähkönjohtokyvyn arvoihin.



Anioninvaihtimen elvytys suoritettiin kuten kationinvaihtimen elvytys, ja venttiilit asetettiin samalla tavalla: V3 alas, V4 ylös ja V5 oli kiinni. Erona oli, että kationinvaihtimeen tulevan putken kiinnitys siirrettiin anioninvaihtimeen kationinvaihtimen sijasta. Tällä haluttiin varmistaa elvytysliuoksen haluttu kulku laitteistossa ja estää emäksen kulkeutuminen kationinvaihtimeen. Anioninvaihtimen läpi ajettavasta elvytysliuoksesta otettiin myös näytteitä, ja näytteenotto suoritettiin samalla tavalla kuin kationinvaihtimen regeneroinnissa.

### 5.2.3 Kationin- ja anioninvaihtimen loppuhuuhtelu

Kationin- ja anioninvaihtimien loppuhuuhtelun aikana vesiprosessilaitteistoon syötettiin vesijohtovettä, jotta ioninvaihtimien suodatinosat saatiin vielä jälkipesulla puhdistettua. Edellisessä insinööriyössä laitteiston läpi ajettiin noin 300 litraa hanavettä loppuhuuhtelun aikana. Tällöin veden sähkönjohtavuuden arvoksi saatiin noin 5–10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ja pH-arvoksi 6–8, kun laitteiston vettä kierrätettiin. [26, s. 29.] Tämän insinööriyön loppuhuuhteluvaihe suoritettiin erissä lisäämällä vettä 30 litraa kerrallaan syöttösäiliöön.

Ennen ioninvaihtimien loppuhuuhtelua laitteistoon kytkettiin letkupumppu (Watson-Marlow 520S) pumpaamaan vettä anioninvaihtimelta mittauskennostoon, ja sen virtaus kalibroitiin. Letkupumppuun kuuluva alkuperäinen letku oli hävinnyt, joten pumppuun sovitettiin useita erilaisia ja erikokoisia letkuja. Soveltuvaksi letkuksi löydettiin suhteellisen paksu ja elastinen letku, jonka sisähalkaisija oli noin 8 mm ja seinämänpaksuus 2 mm.

Letkupumpun toinen pää liitettiin anioninvaihtimen ulostuloon ja toinen mittauskennostoon liitinosien avulla. Vesiprosessilaitteiston vesi ohjattiin kulkemaan kationinvaihtimesta anioninvaihtimeen siten, että V3 osoitti alas, V4 ylös ja V5 ylös. Ohitusventtiili V2 pidettiin kiinni. Mittauskennostosta lähtevä vesi ohjattiin letkun kautta lattiakaivoon.

### 5.3 Vesiprosessilla tuotetun veden seuranta

Vesiprosessilaitteistolla tuotettua vettä seurattiin mittauskennostoon asetettujen antureiden avulla. Loppuhuuhtelun aikana mittausdataa kerättiin jatkuvatoimisesti 20 sekunnin välein tietokoneeseen liitetyn Vernierin LabQuest-datankeruulaitteen välityksellä. LabQuestin laitteelle kytkettiin mittausanturit, joita ohjattiin tietokoneella Logger Pro 3.15

-ohjelman avulla. Mittauskennostoon liitettiin lisäksi lämpötila-anturi, joka yhdistettiin toiseen LabQuest-mittalaitteeseen. Lämpötilaa mitattiin kerran minuutissa, ja mittaustuloksia seurattiin suoraan mittalaitteelta.

### 5.3.1 pH:n mittaus

Ioninvaihtohartsien elvytysten seurannassa veden pH määritettiin Handylab 12 -mittarilla. Ioninvaihtimien loppuhuuhtelussa veden pH:ta mitattiin jatkuvatoimisesti mittauskennostoon syötettävästä vedestä Vernierin geelitäytteisellä pH-elektrodilla, joka oli liitetty Vernierin LabQuestin datankeruulaitteeseen. Vernierin pH-anturin ilmoitettu mitaustarkkuus oli  $\pm 0,2$  pH-yksikköä.

### 5.3.2 Veden johtokyvyn mittaus

Veden sähkönjohtavuutta seurattiin Handylab LF 12 -johtokykyttarilla ioninvaihtimien regenerointiliuosten läpiajon mittauksissa. Loppuhuuhtelussa sähkönjohtavuutta mitattiin jatkuvatoimisesti mittauskennostoon syötettävästä vedestä Vernierin Platinum-Cell Conductivity Probe -anturilla, joka oli liitetty Vernierin LabQuestin datankeruulaitteeseen. Vernierin sähkönjohtokykyanturissa on kaksi erilaista lämpötilakompensaation asetusta: 0 % ja 2 %, joista jälkimmäisin tarkoitettiin käytettäväksi vesiliuosten mittauksissa. Kyseisellä asetuksella sensorin lukema kompensoitiin automaattisesti välille 5–35 °C, ja tätä asetusta käytettiin myös mittauksissa. Vernierin johtokykyanturin ilmoitettu mitaustarkkuus oli  $\pm 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Loppuhuuhtelun aikana veden sähkönjohtavuudesta tehtiin lisäksi satunnaisesti tarkistusmittauksia Handylab LF 12 -johtokykyttarilla.

### 5.3.3 Redox-potentiaalin mittaus

Redox-potentiaalia mitattiin ioninvaihtimien loppuhuuhteluvaiheessa Vernierin ORP-elektrodilla mittauskennostoon syötettävästä vedestä. ORP-sensori koostui mittaavasta platinametallikennosta, jossa redox-reaktio tapahtuu, sekä geelitäytteisestä Ag/AgCl-referenssikennosta, johon platinakennon jännitettä verrattiin. Positiivisella alueella olevat lukemat olivat merkki vahvasti hapettavasta liuoksesta ja vastaavasti negatiivisen lukemat indikoivat vahvasti pelkistävästä liuoksesta. Ilmoitettu mittausrésoluutio ORP-sensorilla oli 0,5 mV.



#### 5.3.4 Liunneen hapen pitoisuuden mittaus

Liunneen hapen määrää mitattiin myös ainoastaan ioninvaihtimien loppuhuuhtelun aikana. Mittauksia tehtiin Vernierin Optical DO -happianturilla, joka mittasi optisesti liuokseen liunneen hapen määrää. Happianturin toiminta perustui luminesenssiin: kun happimolekyylit ja sähköisesti virittyneessä tilassa oleva molekyylit tai atomit törmäävät, punainen valo emittoituu diodille signaalina. Mitä enemmän happea oli läsnä, sitä lyhempi aika kului punaisen valon emittoitumiseen. Anturilla mitattiin tätä aikaa ja suhteutettiin hapen konsentraatioon. Anturin valoa emittoivasta diodista kulkeutui anturin korkin läpi sinistä valoa, joka toimi sisäisenä referenssinä punaiselle valolle. Happianturi kompensoi lämpötilan automaattisesti. Vernierin ilmoittama happianturin mittauserävarmuus oli  $\pm 0,2$  mg/l alle 10 mg/l lukemissa, ja tämän pitoisuuden ylittävissä mittauksissa  $\pm 0,4$  mg/l.

#### 5.4 Regeneroinnin tulosten seuranta

Regeneroinnin aikaisia tuloksia seurattiin kahdessa eri vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa keskityttiin vaihtimien toiminnan tarkastamiseen kationin- ja anioninvaihtohartsien regeneroinnissa, jossa seurattiin analogisesti pH:n ja johtokyvyn muutoksia Handylab 12 -pH-mittarin ja Handylab LF 12 -johtokyky mittarin avulla. Toisessa vaiheessa regenerointi suoritettiin loppuun ioninvaihtimien jälkipesu- eli loppuhuuhteluvaiheessa, jossa monitoroitiin jatkuvatoimisesti puhdistuvan veden ominaisuuksia. Monitorointi mahdollistettiin Vernierin LoggerPro 3.15 -ohjelmalla, johon kerättiin dataa LabQuestin mittalaitteeseen liitettyjen antureiden avulla.

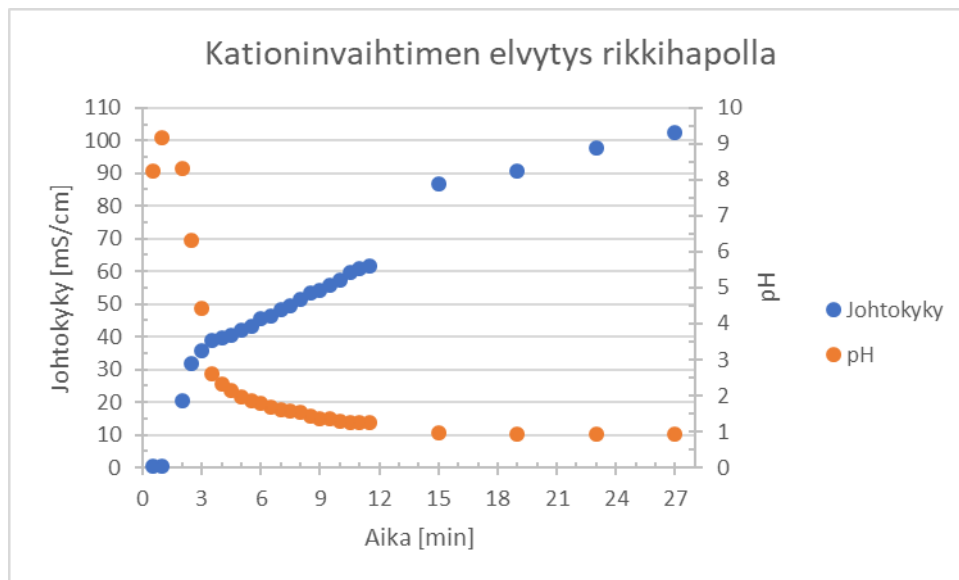
##### 5.4.1 Kationinvaihtohartsin regeneroinnin seuranta

Kationinvaihtohartsin regeneroinnin mittauksia tehtiin elvytysliuoksen eli rikkihappoliuoksen läpiajon sekä hapon syrjäytyksen aikana. Kaikki kationinvaihtohartsin regenerointivaiheessa tehdyt mittaustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 3.

Elvytys aloitettiin ajamalla 3-prosenttista rikkihappoliuosta kationinvaihtimen läpi. Vaihtimesta ulosvirtaavasta liuoksesta otettiin näyte dekantterilasiin tietyn väliajoin, josta mitattiin pH ja johtokyky. Ennen mittauksia tiedettiin, että liuos asettuisi lopulta tiettyyn hap-

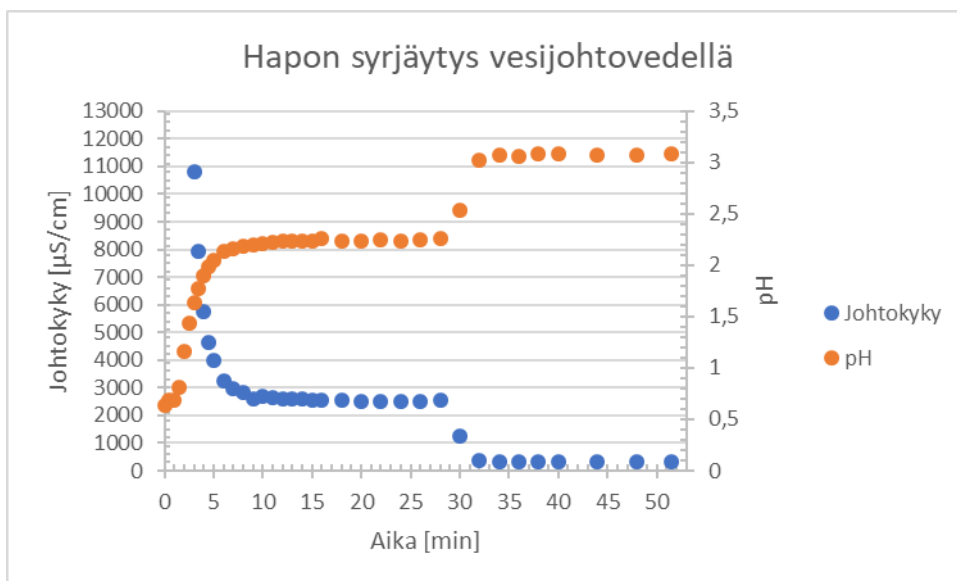
pamaan pH arvoon, kun rikkihappoa ajetaan vaihtimen läpi. Lisäksi hapon  $H^+$ -ionien pääteltiin kasvattavan näytteen sähkönjohtokykyä, joka aiheutuu liuoksessa olevien ionien määrästä ja liikkeestä. Kationinvaihtimen rikkihappoelvytyksen aikana tehdyt mittaukset on esitetty kuvassa 17.

Rikkihappoelvytyksessä tehtyjen mittausten perusteella huomataan, että edellä oletetut asiat pitivät paikkaansa, josta voidaan päätellä elvytyksen edenneen kuten pitikin. Mittauksia jatkettiin säännöllisin väliajoin noin 12 minuuttia ajan, ja kun mittaustulokset taasaantuivat, elvytysliuos ajettiin suoraan vaihtimesta keräysastiaan. Neljä viimeistä näyttää otettiin seuraavan 30 litran aikana, eivätkä niiden ajanottohetket ole siis todellisia. Näiden perusteella kuitenkin nähdään, että pH tasoittuu noin yhteen, ja sähkönjohtavuus kasvaa loivasti noin 100 mS:iin/cm.



Kuva 17. Kationinvaihtimen rikkihappoelvytyksen pH:n ja sähkönjohtavuuden muutokset.

Seuraavaksi kationinvaihtimen happo syrjäytettiin ajamalla 50 litraa vesijohtovettä vaihtimen läpi kahdessa erässä. Elvytys- ja syrjäytysvaiheen mittaukset tehtiin peräkkäin eri päivinä, ja siten molemmilla on eri nollakohdat. Rikkihapon syrjäytyksessä tapahtuva pH:n ja johtokyvyn muutokset on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Kationinvaihtimen rikkihapon syrjäytyksen pH:n ja johtokyvyn muutokset.

Rikkihapon syrjäytyksen kuvaajassa johtokyky laskee ja pH vastaavasti nousee huomattavasti ensimmäisen viiden minuutin aikana. Tulos indikoi rikkihappoliuoksen ionien poistumista vaihtimen suodatinosasta, ja vaihtimen läpi virtaavan veden pH on oletetusti alhainen. Tuloksista havaittiin pH:n ja johtokyvyn tasoittuvan 10–30 minuutin välillä. Sen jälkeen vesiprosessilaitteistoon syötettiin seuraavat 20 litraa vesijohtovettä, minkä seurauksena molemmissa mittaustuloksissa tapahtui uusi muutos, jonka jälkeen arvot tasaantuivat. Johtokyky laski entisestään arvoon 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ja pH nousi hieman yli kolmeen.

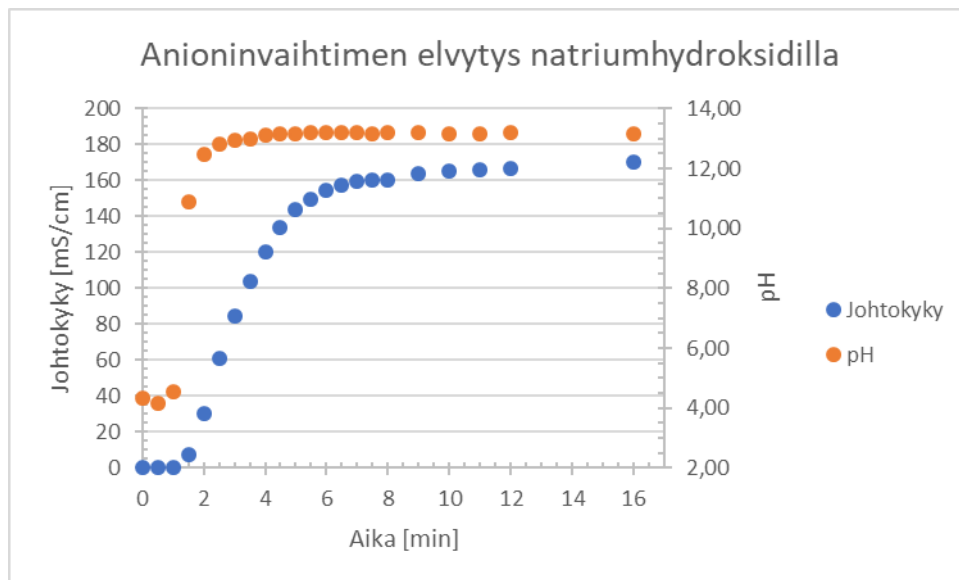
#### 5.4.2 Anioninvaihtohartsin regeneroinnin seuranta

Anioninvaihtohartsin regeneroinnissa anioninvaihtimeen pumpattiin ensin emäsluosta eli natriumhydroksidiliuosta, minkä jälkeen emäs syrjäytettiin ionivaihdetulla vedellä ja lopuksi vielä vesijohtovedellä. Anioninvaihtohartsin elvytysliuoksen ja veden läpiajon aikana näytteistä tutkittiin vaihtimesta ulos virtaavan veden pH ja johtokyky. Anioninvaihtimen regeneroinnin mittaustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 3.

Elvytys aloitettiin 4-prosenttisella natriumhydroksidiliuoksella. Mittauksia ennen tiedettiin, että jossakin vaiheessa vaihtimen läpi ajettava liuos tasaantuisi tiettyyn emäksiseen

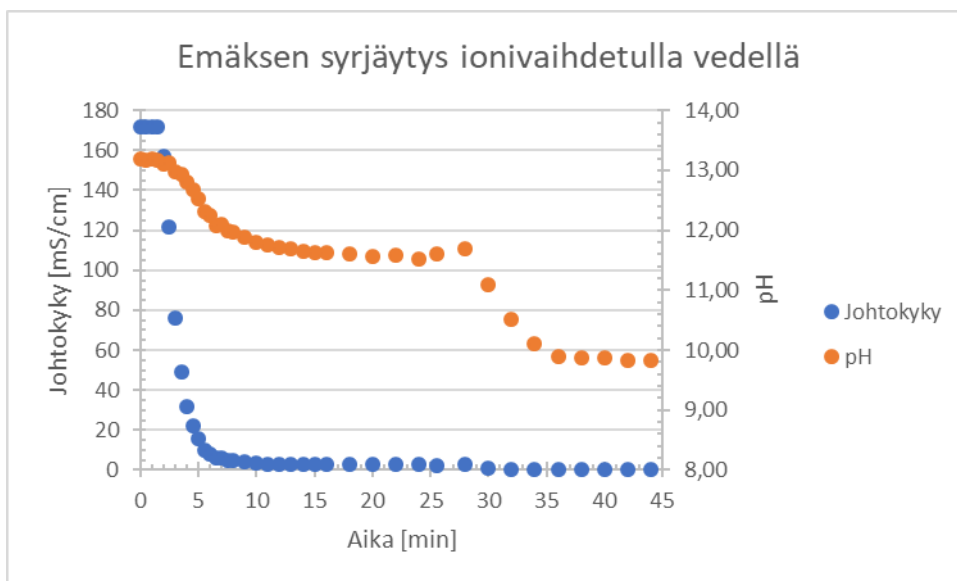
pH-arvoon, ja samalla myös näytteiden sähkönjohtavuus kasvaisi ajan funktiona, sillä emäsluoksen OH<sup>-</sup>-ionit aiheuttaisivat sen kasvun.

NaOH-elvytyksen tuloksista (kuva 19) havaitaan sekä pH:n että johtokyvyn nousevan, kuten etukäteen pääteltiin. Ensimmäisten viiden minuutin aikana nähdään johtokyvyn voimakasta kasvua, jonka jälkeen se tasaantuu arvoon 170 mS/cm. Myös pH-arvon lukemissa huomataan hyvin nopeaa nousua, minkä päätteeksi se vakiintuu jo kahden minuutin jälkeen pH-arvoon 13. Molempien mitattavien suureiden kohdalla viimeiset mitauspisteet tehtiin tarkistusmielessä, eivätkä niiden ajanottohetket ole todellisia. Näillä haluttiin varmistaa johtokyvyn ja pH:n tasaisuus, ja näyte otettiin emäsluoksen syöttämisen loppuvaiheessa. Näin voidaan vahvistua siitä, että kyseiset arvot todella tasoittuvat edellä mainittuihin lukemiin.



Kuva 19. Anioninvaihtimen NaOH-elvytysprosessin sähkönjohtokyvyn ja pH:n muutokset.

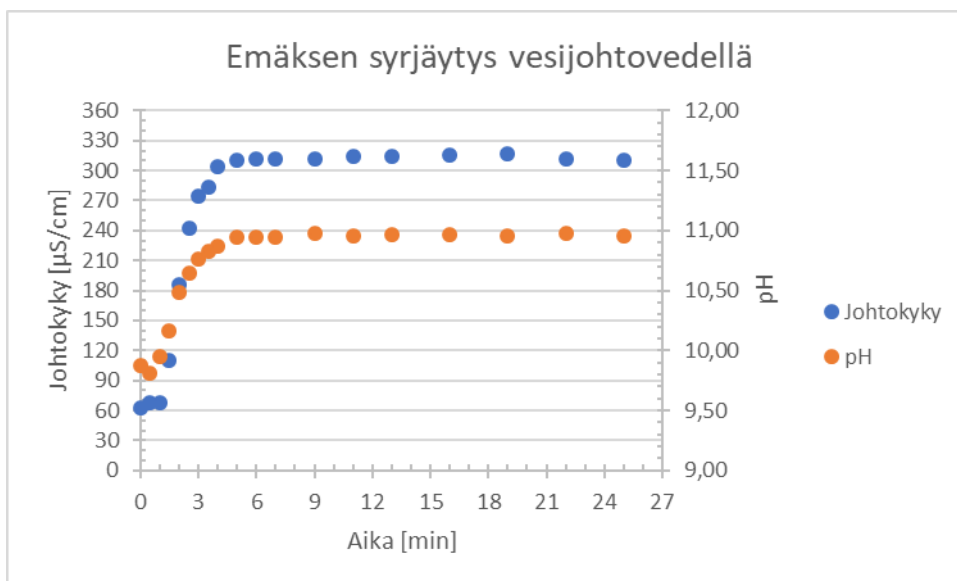
Seuraavaksi emäs syrjäytettiin ionivaihdetulla vedellä. Ionivaihdettua vettä syötettiin syöttösäiliöön kahdessa erässä, ja kuvassa 20 on esitetty peräkkäisen mittauksen pH:n ja johtokyvyn muutokset emäksen syrjäytysvaiheessa.



Kuva 20. Anioninvaihtimen emäksen syrjäytys ionivaihdetulla vedellä ja ajossa tapahtuvat pH:n ja johtokyvyn muutokset.

Kuvan 20 tuloksista huomataan sähkönjohtavuuden laskevan hyvin nopeasti ensimmäisen viiden minuutin aikana. Koska lasku on näin suuri, kuvaajasta ei pysty havaitsemaan sähkönjohtokyvyssä tapahtuvia pieniä muutoksia seuraavan 30 minuutin aikana. Yksi hieman korkeampi mittaustulos pH:ssa ( $t = 28$  min) johtuu luultavasti siitä, että seuraava 20 litran vesierä ajettiin seuraavana päivänä, jolloin ionivaihdettu vesi ehti seistä pidempään vaihtimessa. Tuloksista voidaan todeta johtokyvyn laskevan lopulta noin  $60 \mu\text{S}/\text{cm}$  ionivaihdetulla vedellä tehtävässä syrjäytyksessä, mikä on järkevää, sillä ionivaihdetussa vedessä ei varsinaisesti pitäisi olla sähkönjohtavuuteen vaikuttavia ioneja. Veden pH-arvon alkalisuus vaikuttaa myös järkeväksi, sillä anioninvaihtomassa on emäksistä.

Anioninvaihtohartsin regeneroinnin viimeisessä vaiheessa emäs syrjäytettiin ajamalla 30 litraa vesijohtovettä vaihtimen läpi. Kuvasta 21 nähdään vaihtimesta ulostulevan veden pH:n ja johtokyvyn muutokset hanavedellä tehtävän syrjäytyksen aikana.



Kuva 21. Anioninvaihtimen emäksen syrjäytys vesijohtovedellä ja ajossa tapahtuvat pH:n ja johtokyvyn muutokset.

Kuvaajasta havaitaan pH:n ja sähkönjohtavuuden kasvavan ensimmäisten kuuden minuutin aikana, minkä jälkeen pH:n ja johtokyvyn lukemat vakiintuvat. Vesijohtoveden ajan aikana johtokyvyn lukemat asettuivat karkeasti arvoon 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja pH:hon 11.

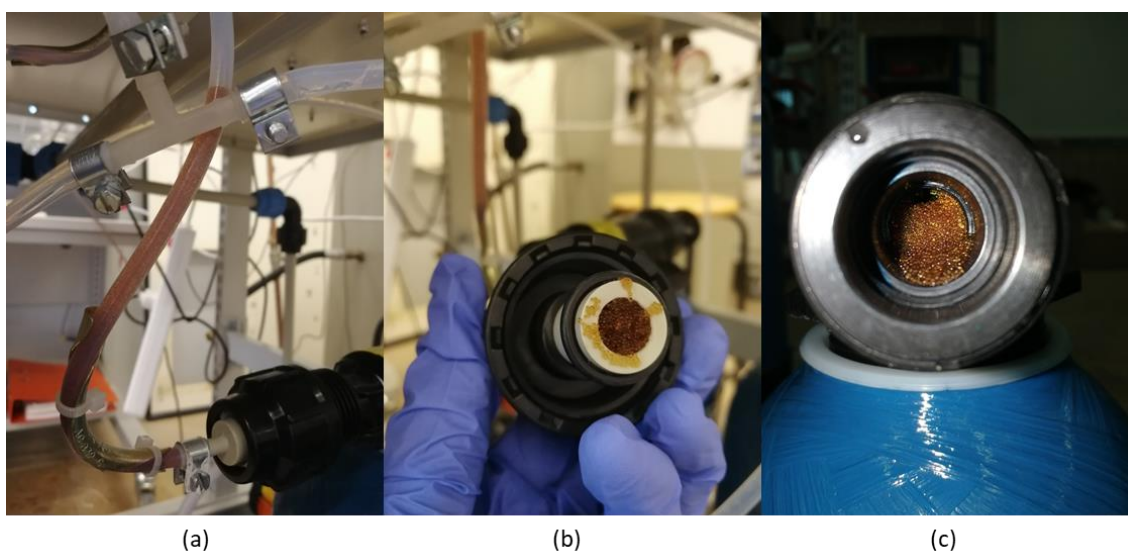
#### 5.4.3 Ioninvaihtimien loppuhuuhtelun monitorointi

Loppuhuuhtelun aikana vesiprosessilaitteistosta mittauskennostoon virtaavasta vedestä tutkittiin pH:n, sähkönjohtokyvyn, redox-potentiaalin sekä liuenneen hapen muutoksia jatkuvatoimisesti 20 sekunnin välein. Kaikki mittaustulokset on esitetty liitteessä 4.

Letkupumppu asetettiin pumppaamaan vettä aluksi 500 ml minuutissa, mikä vaikutti sopivalta nopeudelta. Ensimmäisen vesierän ajon aikana mittauksissa havaittiin isoimmat muutokset ensimmäisten kymmenen minuutin aikana, jonka jälkeen kaikki mitattavat suureet alkoivat vakiintumaan happea lukuun ottamatta. Myös satunnaisesti tehdyt sähkönjohtavuusmittaukset Handylab LF 12 -mittarilla osoittivat näyttävän lähes samoja lukemia Vernierin johtokykyanturiin verrattuna. Noin 26 minuutin kohdalla kennostosta tulvi vettä ulos, jolloin nopeutta jouduttiin pienentämään useaan otteeseen. Väliillä letkupumppu pysäytettiin, koska kennosto tulvi niin paljon.

Seuraava vesierä (2. erä) lisättiin syöttösäiliöön (t = 60 min), jolloin liuennan hapen määrässä tapahtui selvä notkahdus alaspäin. Tämän jälkeen (t = 105 min) huomattiin, että kationinvaihtohartsia oli kertynyt kationinvaihtimeen menevään letkuun noin 15 cm:n matkalle, ja hetken päästä havaittiin myös nopeaa johtokyvyn ja potentiaalın nousua sekä pH:n laskua mittauksissa. Tällöin myös huomattiin, että letkupumpun toiminta oli keskeytynyt luultavasti vesikiertolaitteistossa olevan tukoksen takia. Ensimmäisen ja toisen vesierän mittaustulokset on esitetty liitteen 4 kuvaajissa.

Kationinvaihtimen kiinnitykset avattiin ja todettiin, että vaihtimeen menevä putki oli tukkeutunut kationinvaihtomassasta. Kationinvaihtimen kiinnitysosasta poistettiin vaihtohartsia, ja se huuhdottiin vesijohtovedellä puhtaaksi. Myös kationinvaihtimeen menevän putken tukkeuma poistettiin ja siitä päästettiin vettä läpi, kunnes hartsijäämiä ei enää näkynyt. Vaihtomassan aiheuttamat tukokset on esitetty kuvassa 22. Anioninvaihtimen tarkistettiin myös varmuuden vuoksi, mutta sen kiinnitysliittimistä tai putkista ei löytynyt hartsia.

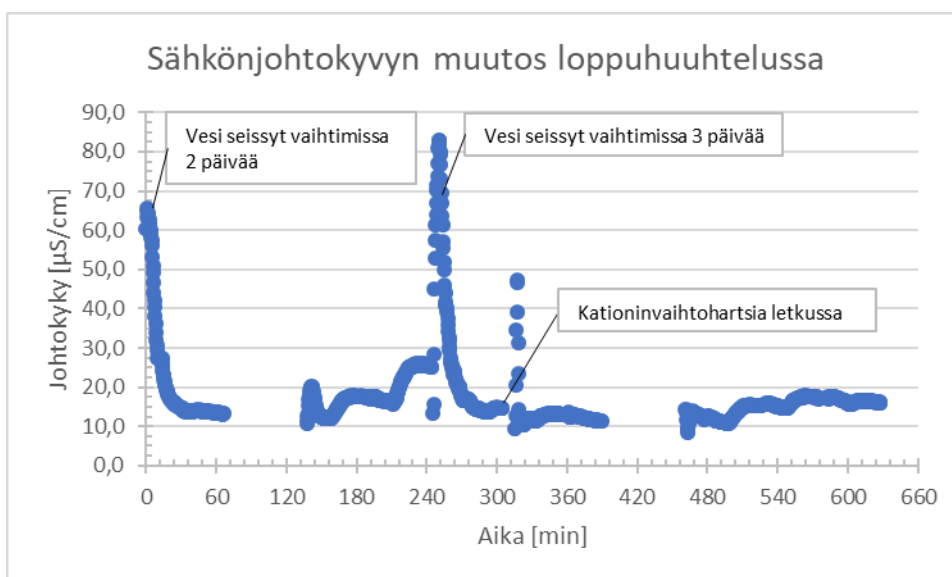


Kuva 22. Loppuhuuhtelun aikana syntynyt tukos kuvattuna letkun ulkopuolelta (a), sisäpuolelta (b) sekä kationinvaihtimen kiinnitysosan sisällä oleva hartsimassan tukos (c).

Tukoksen poistamisen sekä puhdistamisen jälkeen mittaukset aloitettiin alusta. Letkupumpun virtausnopeus säädettiin aluksi 400 ml:iin/min, mutta nopeutta kuitenkin nostettiin, jolloin mittauskennostolle syötettävä veden määrä oli 550 ml/min. Tämän todettiin olevan varsin hyvä nopeus, vaikka mittausten alkuvaiheessa se vaikutti liian suurelta. Kyseisellä virtausnopeudella 30 litran vesierä tyhjensi syöttösäiliöstä noin 50 minuutissa.

Johtokyvyn mittaustuloksissa (kuva 23) havaitaan heti kolme suurempaa piikkiä. Ensimmäinen piikki ( $t = 0$  min) mittauksissa selittyy mittauksista pidetyllä parin päivän tauolla, jolloin vesi oli seissyt laitteistossa, jolloin veteen on saattanut liueta hiilidioksidia ilmasta. Tämä nähdään veden sähkönjohtavuuden merkittävänä laskuna, kun vettä ajettiin ioninvaihtimien läpi. Toinen piikki ( $t = 240$  min) tuloksiin aiheutui myös veden seisomisesta laitteistossa, ja taukoa pidettiin tällä kertaa kolmen päivän ajan. Tällöin veden sähkönjohtokyky kasvaa lähes  $90 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

Seitsemännen vesierän syöttämisen jälkeen keskipakopumppu kytkettiin päälle, mutta letkupumpun käynnistä-painiketta ei muistettu painaa. Tällöin keskipakopumpulla pumpattiin reilun viiden minuutin ajan vettä laitteistoon ilman letkupumppua ja kun asia huomattiin, oli kationinvaihtimeen menevään putkeen ehtinyt jo kertyä kationinvaihtohartsia. Tämä aiheutti kolmannen piikin mittaustuloksiin ( $t = 310$  min). Putki puhdistettiin kuten aikaisemmin (s. 40), ja mittauksia jatkettiin. Sähkönjohtokyvyn voidaan havaita nousevan hetkellisesti noin  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$  kyseisen erehdyksen vuoksi.



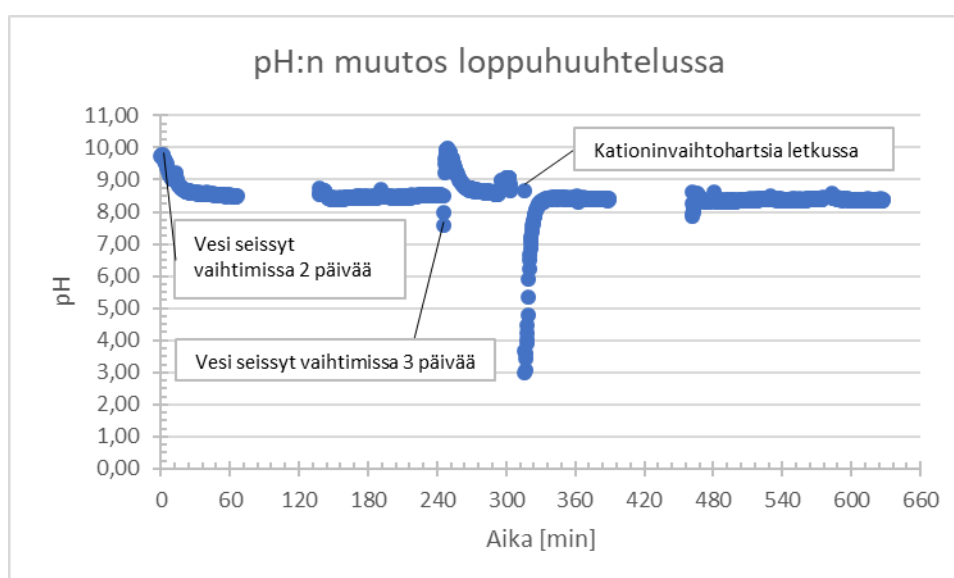
Kuva 23. Sähkönjohtokyvyn mittaustulokset loppuhuuhtelun aikana.

Loppuhuuhtelun aikana veden sähkönjohtokyvyn tasoittuu välille  $10\text{--}20 \mu\text{S}/\text{cm}$ , mikä tarkoittaa sitä, että laitteistolla valmistettiin lähes puhdasta vettä. Ilman mittauksissa tapahtuneita erehdyksiä tai seisonta-aikoja sähkönjohtokyky olisi todennäköisesti tasoittunut



nopeammin näihin lukemiin, jolloin puhdistustaso voitaisiin saavuttaa pienemmällä vesimäärällä. Muut pienemmät sähkönjohtokyvyssä havaittavat nousut aiheutuivat lyhempi-aikaisista keskeytyksistä, kun laitteistoa ei käytetty. Tämän perusteella voidaan päätellä, että laitteistoon ja mittauskennostoon on saattanut muodostua epäpuhtauksia, jotka ovat nostaneet veden sähkönjohtokykyä.

Sähkönjohtokyvyn tuloksiin verrattuna pH:n muutokset loppuhuuhtelun aikana vaikuttavat olevan hyvin samankaltaisia. Kuvassa 24 on esitetty loppuhuuhteluvaiheen pH:n mittaustulokset. Myös pH:n mittaustuloksissa voidaan havaita kolme piikkiä ( $t = 0$ ,  $t = 240$ ,  $t = 310$  min), jotka ovat olleet seurausta samoista asioista kuin johtokykymittauksissa.



Kuva 24. Veden pH:n mittaustulokset loppuhuuhtelun aikana.

Kaksi ensimmäistä piikkiä kuvaajassa johtuu veden seisomisesta vaihtimissa, kun laitetta ei ole käytetty, ja tämä voidaan nähdä pH:n nousuna noin kymmeneen. Kationinvaihtohartsin kertyminen vesiprosessilaitteiston kationinvaihtimen syöttöputkeen ( $t = 310$  min) on nähtävissä veden pH:n merkittävänä alenemisena. Veden pH:n lasku selittyy sillä, että rikkipapolla elvytetty kationinvaihtoharts on erittäin hapanta ( $\text{pH} = 1$ ), ja se havaitaan myös mittaustuloksissa. Koska kationinvaihtoharts havaittiin suhteellisen nopeasti laitteistossa, kuvaajan piikki on terävä. Veden pH-mittaustulosten piikkejä lukuun ottamatta pH-lukemien nähdään tasoittuvan mittausten välissä ja loppupuolella pH-arvoon 8,0–8,5.

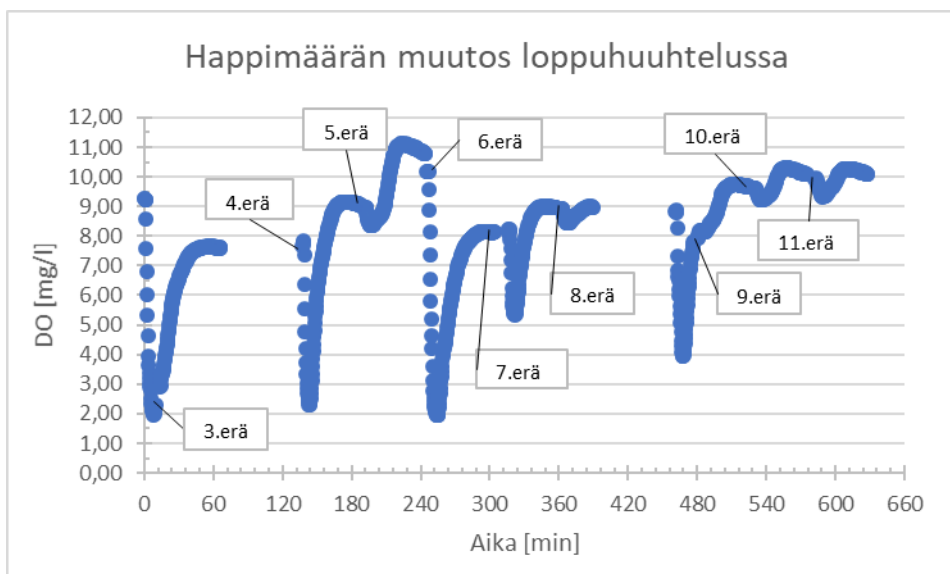
Veteen liunneen hapen määrään todettiin aikaisemmin vaikuttavan pääasiassa veden lämpötila, ja siksi vedestä tehtiin myös lämpötilamittauksia. Keskimääräiset lämpötilamittaukset on taulukoitu vesieräkohtaisesti taulukkoon 5. Taulukon lämpötilamittausten perusteella voidaan todeta, että veden lämpötila ei ole muuttunut merkittävästi uuden vesierän kohdalla. Ainoana poikkeuksena on viides vesierä, jossa veden lämpötilaksi mitattiin 16 °C. Kaikkien muiden vesierien lämpötilat ovat huoneenlämpötilassa.

Taulukko 5. Lämpötilamittaukset vesiprosessin syöttösäiliöön syötettävästä vesierästä sekä vesierän lisäämisen ajanhetki (t).

Vesierä (30 l)	t [min]	T [°C]
1	- (*)	20
2	- (*)	20
3	10	19
4	143	20
5	194	16
6	245	19
7	295	20
8	361	20
9	477	20
10	529	18
11	582	18

\*Eri mittausarja

Lämpötilamittausten perusteella liunneen hapen määrän (DO) ei pitäisi muuttua merkittävästi loppuhuuhtelun aikana, ja kyseisillä lämpötila-arvoilla veteen liunneen hapen määrä pitäisi olla noin 8–10 mg/l (kuva 7, s. 15). Kuvassa 25 on esitetty loppuhuuhtelun aikana tehdyt DO-mittaukset, ja kuvaajan perusteella liunneen hapen määrän vaihtelee johtokykyä ja pH:ta herkemmin. Muutoksia näyttää tapahtuvan aina silloin, kun uusi vesierä on lisätty syöttösäiliöön ja myös silloin, kun laitteistoa ei hetkeen käytetty.



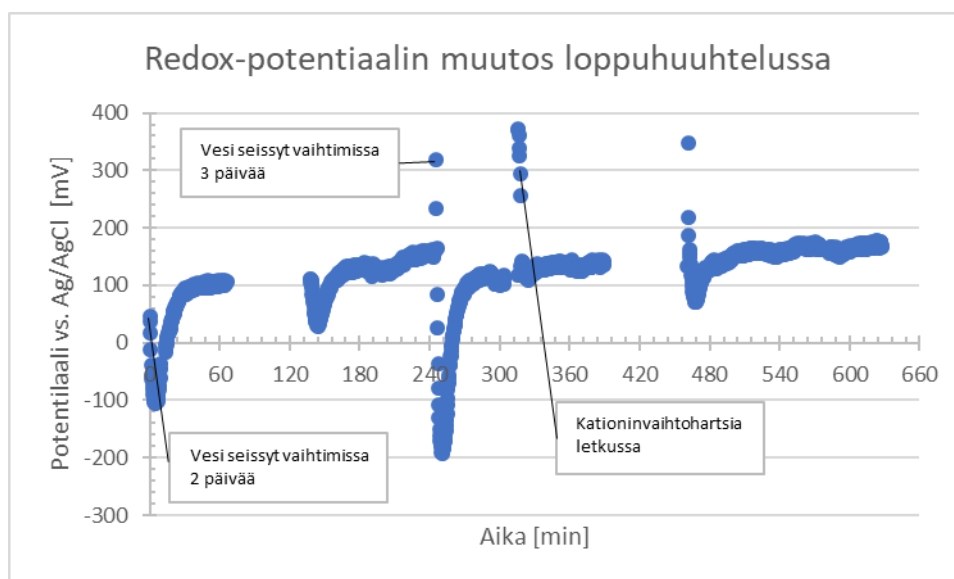
Kuva 25. Veteen liunneen hapen määrän muutokset loppuhuuhtelun aikana.

Happimäärän tuloksista huomataan, että lähes jokaisen vesierän lisäyksen jälkeen liunneen hapen määrä on kasvanut, mutta välillä se on myös laskenut. Nämä muutokset havaitaan kuvaajassa v-mallisina piikkeinä. DO-määrissä tapahtuvat äkilliset laskut voidaan perustella sillä, että laitteisto on ollut käyttämättä ennen mittausten aloittamista. Esimerkiksi alussa ( $t = 0$  min) laitteisto oli ollut käyttämättä kahden päivän ajan, jonka jälkeen mittaukset aloitettiin. Seuraava lasku on tapahtunut neljännen vesierän syöttämisen jälkeen, ja tällöin mittauksista pidettiin taukoa noin tunnin ajan. Viidennen vesierän lämpötilan mitattiin olevan hieman alhaisempi, ja tämä voidaan huomata happimäärän kasvuna, mikä on loogista, sillä kylmempään veteen liukenee enemmän happea. Ennen kuudennetta vesierää mittauksista pidettiin jälleen kolmen päivän tauko, joka huomataan jälleen DO-määrän laskuna.

Seitsemännen vesierän kohdalla tapahtunut kationinvaihtomassan pääsy letkuun keskeytti myös mittausten suorittamisen, ja tämä keskeytys on vaikuttanut selvästi DO-määrän vähenemiseen. Toisaalta happaman kationinvaihtohartsin sisältämät  $H^+$ -ionit saattavat vaikuttaa hapen pelkistymiskykyyn (yhtälö 6, s. 16), jolloin liunneen hapen määrä kuuluisikin vähentyä. Lisäksi kahdeksannen ja yhdeksännen vesierän välillä pidettiin tauko mittauksista, jolloin kuvaajassa havaitaan jälleen äkillinen lasku veteen liunneen hapen määrässä.

Käytännössä loppuhuuhtelun aikana jokaisen vesierän lisäämisen yhteydessä mittaukset jouduttiin keskeyttämään hetkeksi, ja tämä on havaittavissa DO-määrän kuvaajassa. Jos vesierän lisäys tehtiin nopeasti ja mittauksia jatkettiin lyhyemmällä aikavälillä, niin mittauksissa on nähtävissä vain pieni lasku. Vastaavasti pidempi aika vesierän lisäämisen sekä mittauksen jatkamisen välillä aiheuttaa suuremman pudotuksen happimäärässä. Jos häiriöitä ei oteta huomioon, tasoittuu veteen liuenneen hapen määrä aina hetkittäin 8–10 mg/l välille, eli teoreettisesti mittaustulokset vaikuttavat järkeviltä. Ilman pysäytyksiä happimäärän voisi olettaa tasaisemmaksi.

Veden redox-potentiaalin mittaustuloksissa havaittiin myös melko suuria vaihteluita. Redox-potentiaalin kuvaajasta (kuva 26) erotetaan heti viisi piikkiä, jotka ovat ajan hetkillä  $t = 0$ ,  $t = 130$ ,  $t = 240$ ,  $t = 310$  ja  $t = 460$  min. Myös näissä mittauksissa mittausten keskeytyminen on vaikuttanut tuloksiin. Kolme ensimmäistä piikkiä sekä viimeinen piikki ovat seurausta mittausten keskeytymisestä, jotka havaitaan redox-potentiaalin kuvaajassa v-mallisia piikkeinä. Kolmas piikki ( $t = 310$  min) on seurausta kationinvaihtohartsin kertymisestä laitteiston putkistoon, ja se voidaan havaita hyvin terävänä potentiaalin kasvuna.



Kuva 26. Redox-potentiaalin muutokset loppuhuuhtelun aikana.

Koska redox-potentiaaliin vaikuttaa veteen liuenneen hapen määrä, on selvää, että mitaustulosten käyttäytyminen on verrattavissa DO-mittauksiin. Mittaustulokset, jossa hapen määrä tasoittuu todelliseen arvoon (8–10 mg/l), vaikuttavat myös redox-potentiaalin tuloksiin verraten järkeviltä. Näissä kohdissa potentiaalin arvo tasoittuu välille 100–200 millivolttia ja positiivinen potentiaalin arvo on looginen, sillä se on merkki vahvasti hapettavan aineen eli hapen läsnäolosta.

## 5.5 Mittaustulosten tarkastelu

Kokeellisessa työssä tutkittiin ioninvaihtimien regeneroinnissa tapahtuvia muutoksia. Regenerointi jaettiin kahteen osaan, jonka ensimmäisessä vaiheessa ioninvaihtimien hartsit elvytettiin erikseen elvytysliuoksilla ja liuoksen sisältämät ionit syrjäytettiin vaihtimesta veden avulla. Toisessa vaiheessa regenerointi suoritettiin loppuun molempien vaihtimien jälkipesulla eli loppuhuuhtelussa. Mittaustuloksia verrattiin aikaisemman insinööriyön tuloksiin, sillä hartsien toimittajalta ei saatu asiaan kelvollista vastausta.

Ensimmäisen regenerointivaiheen mitaustulokset eivät olleet täysin yhteneviä aikaisemmin tehdyn insinööriyön tulosten kanssa (taulukko 6). Veden pH oli elvytysvaiheessa samalla tasolla sekä kationin- että anioninvaihtimen regeneroinnissa, mutta johtokyky oli molempien vaihtimien jälkeen paljon alhaisempi edelliseen työhön verrattuna. Anioninvaihtohartsin regeneroinnin sähkönjohtokyvyn tulokset olivat kuitenkin samankaltaisia kationinvaihtohartsin regeneroinnin tuloksiin nähden, ja tällä perusteella elvytysliuoksilla suoritettavat hartsien regeneroinnit tulkittiin onnistuneiksi.

Taulukko 6. Elvytysvaiheen mitaustulokset hapen ja emäksen syrjäyttämisen jälkeen.

Hartsien elvytysten mitaustulokset			Edellisen insinööriyön tulokset [26]	
	pH	Johtokyky [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	pH	Johtokyky [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
Hapon syrjäytys	3	300	< 3	1000
Emäksen syrjäytys	11	300	11	750-800

Regeneroinnin loppuhuuhtelussa tutkittiin veden johtokykyä, pH:ta, happipitoisuutta sekä redox-potentiaalia. Kaikista mitaustuloksista havaittiin, että veden seisomisella laitteistossa ja mittauskennostossa oli vaikutusta tuloksiin. Vaikutukset olivat havaittavissa

jokaisen mitattavan suureen kuvaajassa, jotka erotettiin piikkeinä. Yksi piikki oli havaittavissa myös jokaisen kuvaajan samassa kohdassa noin 300 minuutin kohdalla, joka aiheutui siitä, ettei letkupumpun käynnistä-painiketta muistettu painaa, jolloin kationinvaihtohartsia pääsi tunkeutumaan putkistoon. Loppuhuuhtelun lopulla laitteistolla saatiin valmistettua vettä, jonka ominaisuudet on taulukoitu alla olevaan taulukkoon 7, josta selviää myös aikaisemmassa insinööriyössä saadut lopulliset mittaustulokset.

Taulukko 7. Regeneroinnin loppuhuuhtelun mittaustulokset.

Loppuhuuhtelun mittaustulokset		Edellisen insinööriyön tulokset [26]
Johtokyky [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	10–20	5–10
pH	8,0–8,5	6–8
DO [mg/l]	8–10	-
Redox-pot. [mV]	100–200	-

Loppuhuuhtelun mittaustulokset eivät eroa suuresti johtokyvyn tai pH:n osalta edellisen insinööriyön tuloksiin nähden, mutta pH-alue on edelliseen työhön verrattuna kapeampi. Loppuhuuhtelun mittaustulosten käsittelyssä huomattiin, että jokaisessa mitattavassa suuressa tapahtui muutoksia samaan aikaan. Muutoksia tapahtui eniten silloin, kun laitteistoa ei käytetty ja silloin, kun mittaukset keskeytettiin. Työn aikana kationinvaihtimesta pääsi myös kaksi kertaa ioninvaihtomassaa vaihtimen ulkopuolelle, ja sen vaikutukset havaittiin myös mittaustuloksissa. Vaihtomassan tukokset aiheutuivat todennäköisesti letkupumpusta, joka mittausten alussa välillä sammutettiin tulvimisen vuoksi ja toisella kerralla erehdyksestä, jolloin sitä ei kytketty päälle käynnistä-painikkeesta. Tämä synnytti painetta muualla vesiprosessissa, mikä sai aikaan kationinvaihtomassan tunkeutumisen ulos vaihtimesta.

Tulosten perusteella pääteltiin, että mittauskennostoon olisi ehtinyt muodostumaan epäpuhtauksia, jotka vaikuttivat jokaisen mitattavan suureen tuloksiin. Epäpuhtauksia on voinut liueta ilmasta veteen hiilidioksidina, ja ioninvaihtomassasta on voinut myös irrota ionit puhdistettavaan veteen. Tätä perusteltiin sähkönjohtokyvyn muutosten perustella, joita tapahtui aina kun mittauksissa pidettiin taukoa, ja jonka muutokset indikoisivat parhaiten laitteiston epäpuhtauksista. Lisäksi pH-mittauksissa ilmeni muutoksia, jotka tukivat kyseistä epäilyä.

Veteen liuenneen hapen määrällä ja redox-potentiaalin välillä huomattiin selkeä yhteys mittaustuloksissa. Kuvaajat muistuttivat toisiaan, sillä molemmissa tapahtui samaan aikaan samantyyppisiä muutoksia. Mittaustulosten perusteella todettiin, että mitä suurempi happimäärä vedessä on, sitä suurempi redox-potentiaali myös on. Tämän todettiin pätevän myös teoreettisesti, sillä positiivinen potentiaalin arvo on merkki hapettavan aineen läsnäolosta. Myös DO-mittausten tulokset vaikuttivat loogisilta, sillä kirjallisuudesta katsotut arvot olivat mittaustulosten kanssa yhteneviä (kuva 7, s. 15). Todettiin, että taukojaksojen aikana muodostuneet epäpuhtaudet selittäisivät muutokset myös liuenneen hapen määrissä sekä redox-potentiaalin mittaustuloksissa.

Mittaustulosten perusteella ioninvaihtimet oli saatettu toimintakuntoon, sillä laitteistolla valmistettiin lähes puhdasta vettä. Käytännössä vesiprosessilaitteistolla valmistettiin vettä, jonka sähkönjohtokyky oli  $10\text{--}20\ \mu\text{S}/\text{cm} \pm 10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ . Loppuhuuhtelun aikana laitteistoon syötetystä hanavedestä mitattiin myös sähkönjohtokyky, joka oli  $143\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , joka on kymmenen kertaa suurempi kuin laitteistolla puhdistettu. Tämän perusteella laitteistolla onnistuttiin todistetusti puhdistamaan vettä, jolloin ioninvaihtimien toiminta osoitettiin kunnolliseksi.

## 6 Yhteenveto

Tässä insinööriyössä selvitettiin käyttämättä jääneen vesiprosessilaitteiston sekä siihen kuuluvien osien kuntoa ja toimivuutta, sillä laite oli seissyt kymmenen vuoden ajan käyttämättömänä Metropolian prosessilaboratoriossa. Tavoitteena oli saada laitteisto toimintakuntoon, jotta ioninvaihtomenetelmällä toimivalla vesiprosessilaitteistolla voitaisiin valmistaa puhdasta vettä ja laitteistoa voitaisiin käyttää Metropolian oppilastöissä.

Kokeellinen osuus aloitettiin vesiprosessilaitteistoon ja sen virtauksiin tutustumisella. Laitteistosta teetetty PI-kaavio todettiin epäselväksi, eikä siitä juuri ollut apua virtausten tulkitsemisessa. Edellisessä insinööriyössä ei ollut myöskään selkeitä ohjeita siitä, miten laitteisto käytännössä toimii, ja siitä syystä pyrittiin kuvaamaan selkeämmin työn eri vaiheita. Ensimmäiseksi vesiprosessilaitteiston virtauksista ja ohjausventtiilien asennoista haluttiin saada käyttövarmuus, ja niitä tutkittiin irrottamalla ioninvaihtimet laitteistosta ja kokeilemalla venttiilien eri asentoja. Tällä tavalla selvitettiin, mistä vesi tulee milloinkin ulos. Venttiilien kokeilujen tuloksista laadittiin taulukko (taulukko 3, s. 28), ja laitteiston toiminnasta saatiin selkeämpi ja varmempi kuva.

Toisena vaiheena oli ioninvaihtimien regenerointi, jonka tarkoituksena oli varmistaa ioninvaihtohartsien toimintakyky veden puhdistuksessa. Ioninvaihtohartsit regeneroitiin elvytysliuoksilla, jonka jälkeen elvytyksessä käytetyt ionit huuhdottiin vedellä molemmista vaihtimista pois. Sen jälkeen vaihtimille tehtiin vielä loppuhuuhtelu, jonka aikana tutkittiin vedessä tapahtuvia muutoksia sähkönjohtavuus-, pH-, redox-potentiaali- sekä veteen liuenneen happimittausten avulla.

Elvytysliuosten syöttö- ja syrjäytysvaiheessa tehtyjen mittaustulosten pohjalta todettiin, että kationinvaihtimen suodatinosasta onnistuttiin poistamaan rikkihappoliuoksen sisältämät ionit, ja myös anioninvaihtimen suodattimesta syrjäytettiin onnistuneesti emäsliuoksen sisältämät ionit (taulukko 6, s. 47). Ioninvaihtimien loppuhuuhtelun monitorointituloksista havaittiin taukojaksojen vaikuttavan jokaisen mitattavan suureen tuloksiin, minkä pääteltiin johtuneen epäpuhtauksien muodostumista mittauskennostoon ja laitteistoon. Tämä perusteltiin mm. sähkönjohtokyvyn kasvuna, joka havaittiin aina mittauksista pidetyn tauon jälkeen, mikä voisi selittyä hiilidioksidin liukenemisella veteen tai hart-



sista veteen siirtyneillä ioneilla. Mittaustulosten perusteella ioninvaihtimien osoitettiin kuitenkin olevan toimintakuntoisia, sillä laitteistolla onnistuttiin todistetusti valmistamaan lähes puhdasta vettä (taulukko 7, s. 48).

Jatkossa kannattaa huomioida epäpuhtauksien muodostuminen laitteistoon ja niiden vaikutus mittaustuloksiin. Mittausten aikana huomattiin, että jo yhden tunnin aikana laitteistoon muodostuu epäpuhtauksia, jotka aiheuttavat tuloksiin epätasaisuutta. Ilman näitä häiriöitä lopullinen tulos olisi luultavasti saavutettu aikaisemmin, jolloin loppuhuuhTELussa käytettävä vesimääräkin olisi voinut olla pienempi kuin 300 litraa.

Insinöörityölle asetetut tavoitteet saavutettiin onnistuneesti suurilta osin, ja vesiprosessilaitteistolle tehtyjen kokeilujen pohjalta saatiin hyvä kuva laitteiston käytöstä sekä sen toiminnasta. Lisäksi regeneroinnin eri vaiheista ja mittaustuloksista saatiin päivitettyä ja helpommin löydettävää dataa tarkkan selostuksen ja mittausten avulla. Insinöörityössä kerättyjä tietoja voidaan hyödyntää tulevaisuudessa tehtävissä opiskelijatöissä esimerkiksi virtausten ohjauksessa, osien kiinnityksessä tai laitteistolla puhdistettavan veden ominaisuuksien vertailussa. Työssä olisi voinut vielä selvittää, miten mittausanturit olisivat reagoineet eri kemikaalien lisäykseen, ja tätä voitaisiin jatkaa seuraavassa insinöörityössä. Lisäksi voitaisiin tutkia, miten laitteistoon muodostuvia epäpuhtauksia voitaisiin estää.

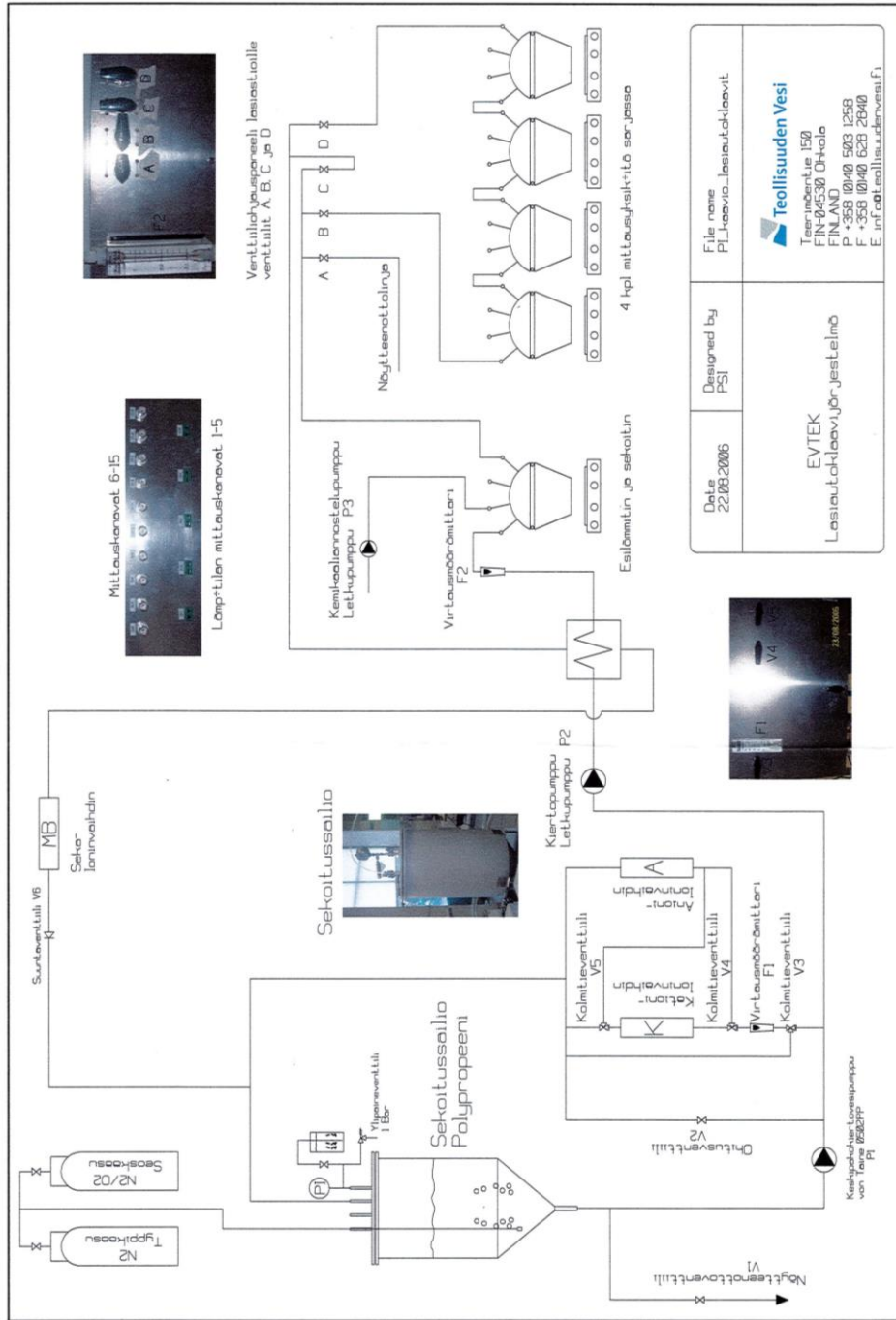
## Lähteet

- 1 Huhtinen, Markku; Kettunen, Arto; Nurminen, Pasi & Pakkanen, Heikki. 2000. Höyrykattilatekniikka. 5., uusittu painos. Helsinki: Edita.
- 2 Why is steam boiler water treatment essential. Verkkoaineisto. Feedwater Ltd. <<https://feedwater.co.uk/boiler-water-treatment/#consult>>. Luettu 5.3.2019.
- 3 Huhtinen, Markku; Korhonen, Risto; Pimiä, Tuomo & Urpalainen, Samu. 2013. Voimalaitostekniikka. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.
- 4 SFS-EN 12952-12. Vesiputkikattilat ja niihin liittyvät laitteistot. 2003. Laatuvaatimukset syöttö- ja kattilavedelle. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 5 Höyrykattilan toimintaperiaate. Verkkoaineisto. KnowEnergy. <[http://www.knowenergy.net/suomi/monipoltt\\_kattilat/5\\_0\\_hoyrykatt\\_periaate/frame.htm](http://www.knowenergy.net/suomi/monipoltt_kattilat/5_0_hoyrykatt_periaate/frame.htm)>. Luettu 4.3.2019.
- 6 Vähäsarja, Susanna. 2016. Verkkoaineisto. DocPlayer. <<https://docplayer.fi/19019544-Veden-sisaltamat-epapuhautudet-ja-raakaveden-esikasittely-susanna-vahasarja-af-consult.html>>. Luettu 27.2.2019.
- 7 What is Limescale or Calcium Scale. 2014. Verkkoaineisto. Envirofluid. <<https://envirofluid.com/articles/what-is-limescale-or-calcium-scale/>>. Luettu 22.4.2019.
- 8 Boiler Feed Water Treatment Basics. Verkkoaineisto. Feedwater Ltd. <<https://feedwater.co.uk/boiler-water-treatment/#faq>>. Luettu 5.3.2019.
- 9 Kaukolämmön kiertoveden käsittely. 2007. Verkkoaineisto. Energiategollisuus. <[https://energia.fi/files/840/SuositusKK3\\_2007\\_Kaukolammon\\_kiertoveden\\_kasittely.pdf](https://energia.fi/files/840/SuositusKK3_2007_Kaukolammon_kiertoveden_kasittely.pdf)>. Luettu 4.3.2019.
- 10 Laitinen, Timo. 2016. Sähkökemian. Luentomoniste. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 11 Lehtonen, Pekka & Lehtonen, Paula. 2008. Teknisten alojen kemia. 1. painos. Helsinki: WSOY Oppimateriaalit Oy.
- 12 Atkins, Peter & de Paula, Julio. 2013. Elements of Physical Chemistry. 6th ed. Oxford: Oxford University press.

- 13 SFS-EN 27888. Veden laatu: Sähkönjohtavuuden määrittäminen. 1994. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 14 Cell Potential Under Standard Conditions. 2018. Verkkoaineisto. LibreTexts. <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/20%3A\\_Electrochemistry/20.4%3A\\_Cell\\_Potential\\_Under\\_Standard\\_Conditions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/20%3A_Electrochemistry/20.4%3A_Cell_Potential_Under_Standard_Conditions)>. Luettu 12.3.2019.
- 15 Water treatment for industrial steam boilers. Verkkoaineisto. Eurowater. <[https://www.eurowater.com/process\\_water/boiler\\_water/industrial\\_steam\\_boilers.aspx](https://www.eurowater.com/process_water/boiler_water/industrial_steam_boilers.aspx)>. Luettu 5.3.2019.
- 16 Saarinen, Heikki & Lajunen, Lauri. 2004. Analyttisen kemian perusteet. 4., muuttamaton painos. Oulu: Oulun yliopistopaino.
- 17 Pihkala, Juhani. 2005. Prosessitekniikan yksikköprosessit. 3., tarkistettu painos. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 18 Fundamentals of ion exchange. Verkkoaineisto. Hydro Group. <<https://www.hydrogroup.biz/areas-of-use/industry-power-stations-commercial-enterprises/ion-exchange.html>>. Luettu 27.2.2019.
- 19 Ruha, Tea. 2011. Polttolaitoksen vedenkäsittely. Opinnäytetyö. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 20 Kolstad, Charles. 2018. Understanding reverse osmosis valve functionality. Verkkoaineisto. Water Technology. <<https://www.watertechonline.com/understanding-reverse-osmosis-valve-functionality/>>. Luettu 28.2.2019.
- 21 Van der Bruggen, Bart. 2015. Advances in electrodialysis for water treatment. Advances in membrane technologies for water treatment, s. 185–203. Belgium: Elsevier BV.
- 22 Ruokosalo, Hannu. 2010. Voimalaitoksen vedenkäsittely: Sekaioninvaihtimen korvaaminen elektrodeionisaatiolaitteistolla. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 23 Elektrodeionisaatio. 2019. Verkkoaineisto. BWT Group. <<https://www.bwtwater.fi/fi/toimintasektorit-ja-tuotteet/teollisuus-ja-kunnat/Tuotteet-ja-liiketoiminta-alueet/tuotteet/EDI/Sivut/Elektrodeionisaatio.aspx>>. Luettu 14.3.2019.
- 24 Evoqua Water Technologies. 2015. How ionpure CEDI products work Verkkoaineisto. <<https://www.youtube.com/watch?v=gevnRssjM>>. Luettu 28.2.2019.

- 25 Arar, Özgür; Yüksel, Ümran; Kabay, Nalan & Yüksel, Mithat. 2014. Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment - A short review. *Desalination*. Vol. 342, s. 16–22.
- 26 Mäkinen, Erkka. 2009. Prosessiolosuhteita simuloivan vesikiertopiirin veden puhdistuksen kehittäminen. *Insinööri*. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 27 Piippula, Jarmo. 2019. Myyntipäällikkö, BWT Separtec Oy, Raisio. Sähköpostiviesti. 29.3.2019.

# Vesiprosessilaitteiston PI-kaavio



## Ioninvaihtimien regenerointiohje [26]

EWTEK					
ioninvaihtimien kapasiteetilaskenta ja elvytys					
hartsimäärä	7 l	kationi	7 l	anioni	
Virtausnopeus	70 l/h				
käyttökapasiteetti	1,2 eq/l		0,8 eq/l		
Veden suolat	2 meq/l		2 meq/l	Arvio esim. Helsingin Vesi	
Kapasiteetti	4200 l		2800 l		
Huom. Anioni ehtyy ensin, jonka jälkeen kationissa on vielä kapasiteettia ja puhtaan veden pH alkaa laskea sekä johtokyky nousta.					
Elvytys tehdään myötävirtaelvytyksenä. Elvytyksessä määräävä tekijä on kuinka paljon käytetään happoa/emästä/litra hartsia. Mitä enemmän käytetään happoa tai emästä suhteessa hartsimäärään, sitä suurempi käyttökapasiteetti hartsille muodostuu. Se on kuitenkin aina vain osa kokonaiskapasiteetista. Teollisissa sovellutuksissa se on yleensä tuota yllä esitettyä tasoa, koska ei ole järkeä käyttää suuria määriä happoa/emästä nostamaan käyttökapasiteettia muutamalla prosentilla. Oheon on laskettu yksi esimerkki elvytysmääristä ko. hartsimääriille. Jos haluaa käyttää suolahappoa, sen määrät ovat lähes samat kuin rikkihapon. Sitä on höyryjen takia kuitenkin ilkeämpi käyttää.					
Elvytys	kationi		anioni		
Happomäärä (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 100 %	250 g/l	NaOH, 100%	200 g/l		
kokonaismäärä	1750 g		1400 g		
Happoelvytys, 3%	100 l/h	NaOH, 4 %	50 l/h		
Ajoaika	35 min		42 min		
Syrjäytys vesijohtovedellä	40 l (*)	Syrjäytys kationivaihdetulla vedellä	50 l (**)		
Loppuhuuhdeltu vesijohtovedellä niin kauan, kunnes johtokyky on pudonnut tasolle alle 5 uS/cm. (***)					

\* Erkka Mäkisen insinööriyön poikkeamat:

(\*) Hapon syrjäytykseen käytettävä vähintään 50 litraa vesijohtovettä.

(Veden sähkönjohtavuus vaihtimen jälkeen noin 1000 µS/cm ja pH hieman alle 3)

(\*\*) Emäksen syrjäytys tehtiin ensin ionivaihdetulla vedellä ja lisäksi vesijohtovedellä.

Ionivaihdettua vettä ajettiin noin 50 litraa, ja sen jälkeen vähintään 30 litraa vesijohtovettä.

(Veden sähkönjohtavuus vaihtimen jälkeen 750-800 µS/cm ja pH noin 11)

(\*\*\*) Loppuhuuhdeltuvaiheessa ajettu noin 300 litraa vesijohtovettä

(Veden sähkönjohtavuus vaihtimien jälkeen 5-10µS/cm ja pH neutraali 6-8)

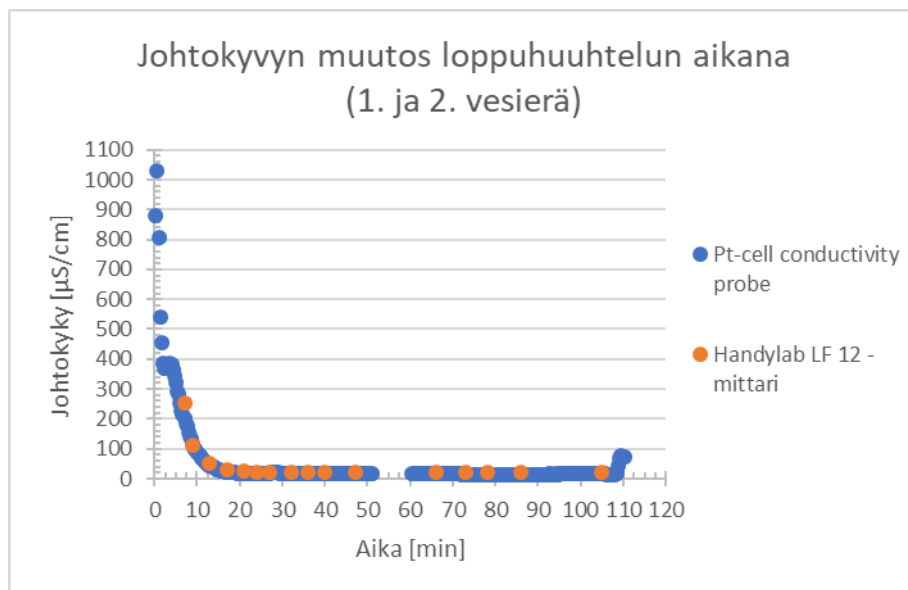
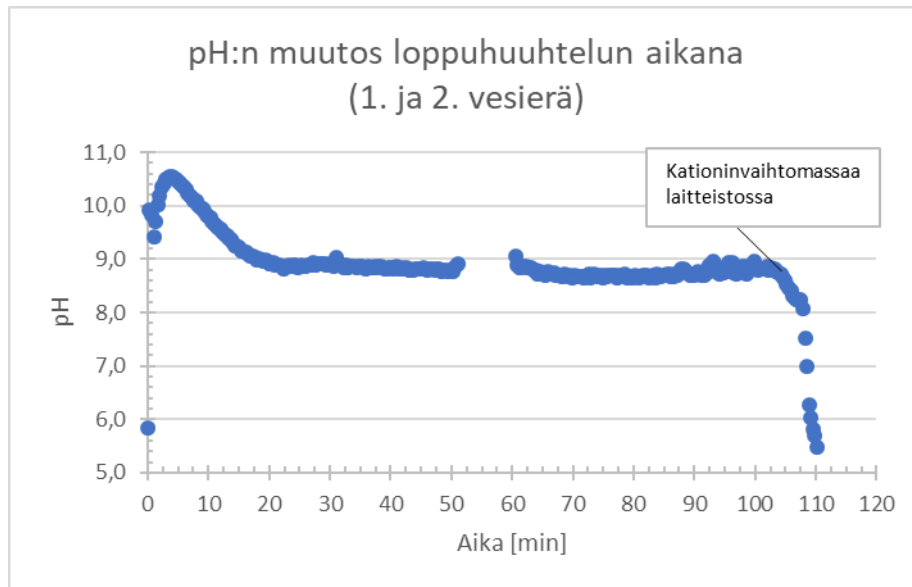
## Ioninvaihtohartsien regeneroinnin mittaustulokset

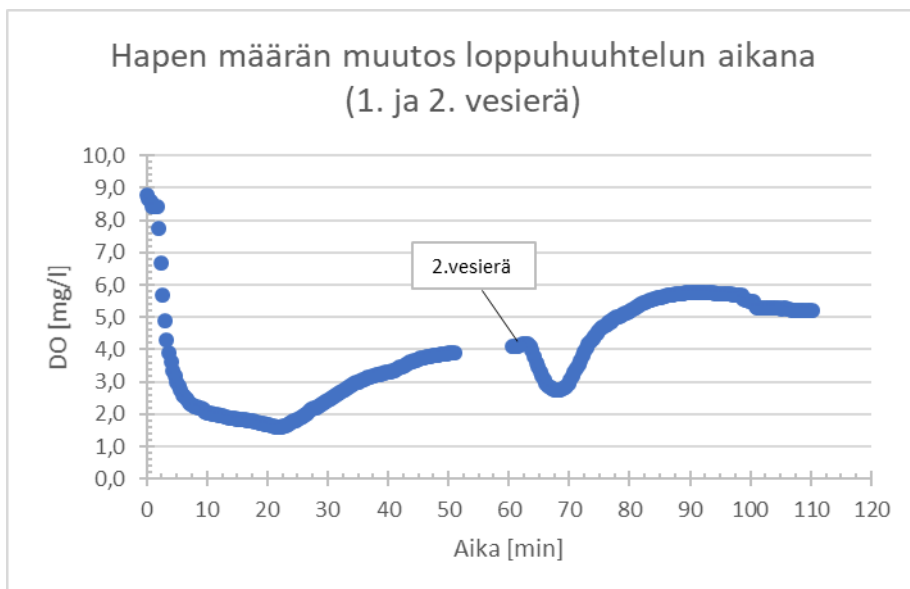
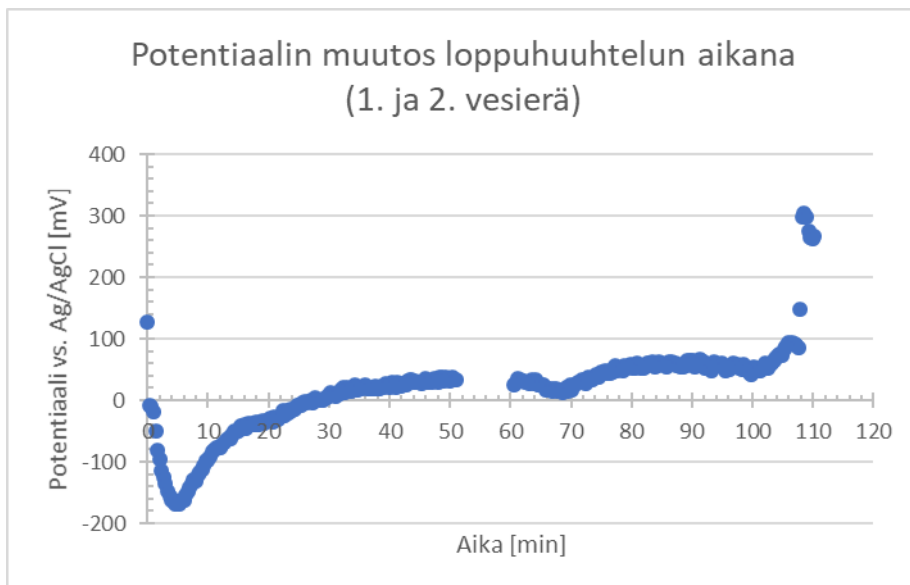
Kationivaihtimen regenerointi				Hapon syrjäytys vesijohtovedellä			
Elvytysliuoksen ajo				Vesijohtovesi			
H2SO4	3 %	30 l	T= 20			50 l	T=20
Aika min	pH	Johtokyky [mS/cm]		Aika	pH	Johtokyky [µS/cm]	
0,5	8,24	0,322		0	0,64	120000	
1	9,17	0,306		0,5	0,69	118000	
2	8,32	20,4		1	0,69	116000	
2,5	6,30	31,9		1,5	0,81	81600	
3	4,42	35,6		2	1,16	31500	
3,5	2,60	38,9		2,5	1,43	17200	
4	2,31	39,6		3	1,64	10800	
4,5	2,13	40,3		3,5	1,77	7920	
5	1,97	42,2		4	1,90	5740	
5,5	1,84	43,2		4,5	1,99	4620	
6	1,77	45,4		5	2,05	3970	
6,5	1,67	46,3		6	2,13	3240	
7	1,61	48,2		7	2,16	2980	
7,5	1,56	49,6		8	2,19	2830	
8	1,52	51,5		9	2,20	2600	
8,5	1,42	53,3		10	2,21	2670	
9	1,37	54,2		11	2,22	2640	
9,5	1,36	55,6		12	2,23	2600	
10	1,29	57,2		13	2,24	2610	
10,5	1,24	59,5		14	2,23	2580	
11	1,24	60,8		15	2,24	2570	
11,5	1,24	61,8		16	2,26	2560	
15	0,97	86,7 (*)		18	2,23	2530	
19	0,93	90,6 (*)		20	2,24	2520	
23	0,92	97,7 (*)		22	2,25	2510	
27	0,92	102 (*)		24	2,24	2510	
*Tarkistusmittauksia uudella 30 l erällä, ei todellisia ajanottohetkiä				26	2,25	2500	
				28	2,26	2540 (*)	
				30	2,54	1240	
				32	3,02	371	
				34	3,07	321	
				36	3,06	322	
				38	3,08	316	
				40	3,08	311	
				44	3,07	312	
				48	3,07	313	
				51,5	3,09	306	
				*Vesijohtovettä seuraavat 20 l			

Anionivaihtimen regenerointi						
Elvytysliuoksen läpiajo				Emäksen syrjäytys ionivaihdetulla vedellä		
NaOH	4 %	30 l	T=18	Ionivaihdettu vesi	50 l	T=19
Aika	pH	Johtokyky [mS/cm]		Aika	pH	Johtokyky [mS/cm]
0	4,32	0,131		0	13,20	172
0,5	4,16	0,117		0,5	13,18	172
1	4,56	0,683		1	13,19	172
1,5	10,90	7,68		1,5	13,16	172
2	12,45	30,5		2	13,10	157
2,5	12,80	61,2		2,5	13,12	121
3	12,94	84,9		3	12,97	76,0
3,5	12,98	104		3,5	12,94	49,4
4	13,10	120		4	12,80	32,0
4,5	13,14	134		4,5	12,67	22,1
5	13,16	144		5	12,52	15,5
5,5	13,19	150		5,5	12,32	10,2
6	13,19	155		6	12,25	8,18
6,5	13,20	158		6,5	12,07	5,84
7	13,18	160		7	12,09	6,05
7,5	13,16	161		7,5	11,99	4,90
8	13,18	160		8	11,97	4,77
9	13,20	164		9	11,88	4,01
10	13,17	165		10	11,79	3,41
11	13,16	166		11	11,75	3,13
12	13,20	167		12	11,71	2,93
16	13,17	170 (*)		13	11,70	2,82
*Tarkistusmittaus, ei todellinen ajanottohetki				14	11,64	2,71
				15	11,62	2,60
				16	11,62	2,62
				18	11,60	2,54
				20	11,56	2,59
				22	11,59	2,58
				24	11,51	2,58
				25,5	11,61	2,48
				28	11,70	2,61 (*)
				30	11,10	0,864
				32	10,52	0,239
				34	10,11	0,106
				36	9,90	0,074
				38	9,87	0,065
40	9,88	0,062				
42	9,83	0,062				
44	9,83	0,061				
				*Vesi seissyt yhden päivän, seuraavat 20 l vettä		
				Emäksen syrjäytys vesijohtovedellä		
				Vesijohtovettä	30 l	T=20
				Aika	pH	Johtokyky [µS/cm]
				0	9,87	62,4
				0,5	9,81	67,3
				1	9,95	67,6
				1,5	10,16	110
				2	10,48	186
				2,5	10,65	243
				3	10,76	274
				3,5	10,83	283
				4	10,87	304
				5	10,94	310
				6	10,94	312
				7	10,95	312
				9	10,98	312
				11	10,96	314
				13	10,97	314
				16	10,97	316
				19	10,96	317
				22	10,98	312
				25	10,96	310



### Ioninvaihtimien loppuhuuhtelun mittaustulokset















614,65	173,72	8,35	16,53	10,24						Satunnaiset johtokykymittaukset					
614,98	165,42	8,39	16,76	10,25						Aika [min]	LF12 [ $\mu\text{S/cm}$ ]				
615,32	166,55	8,38	16,38	10,25						1	65,7				
615,65	173,12	8,36	16,38	10,24						7	46,4				
615,98	169,50	8,39	16,38	10,26						15	25,2				
616,32	174,53	8,35	16,60	10,22						19	20,6				
616,65	171,01	8,38	16,30	10,25						34	18,8				
616,98	172,00	8,37	16,30	10,22						41	19				
617,32	168,30	8,38	16,68	10,23						49	18,5				
617,65	174,57	8,34	16,45	10,24						55	17,6				
617,98	165,09	8,39	16,45	10,21						142	25,3				
618,32	175,97	8,34	16,45	10,21						154	18,9				
618,65	167,60	8,38	16,53	10,22						161	18,4				
618,98	167,25	8,37	16,53	10,21						184	17,7				
619,32	173,65	8,36	16,53	10,20						194	18,1				
619,65	165,95	8,38	16,45	10,20						205	15,1				
619,98	167,00	8,37	16,38	10,20						219	15,6				
620,32	166,51	8,37	16,38	10,18						227	17,1				
620,65	164,44	8,40	16,38	10,16						234	16,7				
620,98	174,64	8,34	16,45	10,18						243	16,9				
621,32	169,68	8,37	16,30	10,18						249	63,9				
621,65	167,81	8,39	16,38	10,16						255	56,7				
621,98	175,23	8,34	16,23	10,18						262	22,4				
622,32	170,06	8,37	16,38	10,16						271	18,9				
622,65	166,30	8,39	16,30	10,15						277	18,7				
622,98	178,36	8,33	16,30	10,17						289	18,3				
623,32	178,54	8,33	16,38	10,16						317	75,8				
623,65	167,46	8,39	16,07	10,15						320	15,1				
623,98	169,78	8,36	16,30	10,16						329	17,5				
624,32	170,63	8,36	16,23	10,14						340	17,7				
624,65	169,11	8,37	16,38	10,15						353	18,4				
624,98	171,29	8,35	16,30	10,14						363	15,7				
625,32	175,76	8,34	16,30	10,11						378	18,3				
625,65	164,12	8,41	16,23	10,14						387	18,6				
625,98	175,62	8,34	16,07	10,12						463	14,6				
626,32	173,86	8,34	16,07	10,11						468	20				
626,65	176,18	8,34	16,15	10,10						476	18,3				
626,98	173,65	8,36	16,23	10,10						482	18,5				
627,32	168,76	8,38	15,92	10,08						491	17,4				
627,65	165,95	8,39	15,85	10,10						499	18				
										520	17,9				
										530	17,8				
										547	17,7				
										560	17,5				
										567	17,6				
										584	17,8				
										594	17,8				
										610	17,5				
										627	15,2				