



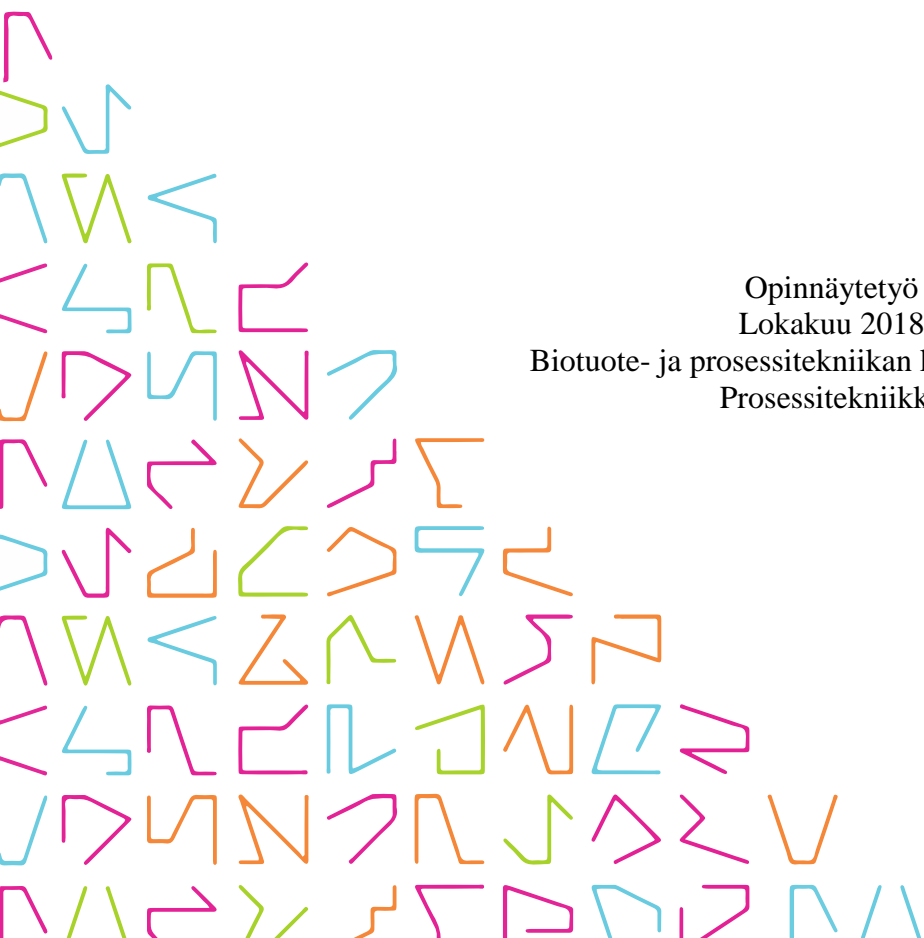
TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

KÄÄNTEISOSMOOSIN KÄYTTÖ JÄTEGLYKOLIN PUHDISTAMISESSA

Jussi Rappe

Opinnäytetyö
Lokakuu 2018

Biotuote- ja prosessiteknikan koulutusohjelma
Prosessiteknikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka
Prosessitekniikka

RAPPE, JUSSI

Käänteisosmoosin käyttö jäteglykolin puhdistamisessa.

Opinnäytetyö 44 sivua, joista liitteitä 3 sivua
Lokakuu 2018

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia käänteisosmoosin käyttökelpoisuutta jäteglykolin regeneroinnissa. Kierrättämätön jäteglykoli on vaarallista jätettä, minkä vuoksi sen regenerointi vähentää ympäristön kuormitusta. Regeneroinnilla mahdollistetaan neutraalisen glykolin korvaaminen teollisuuden sovelluksissa. Tässä työssä tutkitaan olisiko käänteisosmoosi käyttökelpoinen menetelmä korvaamaan nykyisen ioninvaihtolaitteiston sekä käsitellään teoriassa muita teollisuudessa käytettäviä glykolin puhdistusmenetelmiä.

Työssä keskityttiin menetelmien vertailuun teoriassa, sillä kokeellista osiota varten ei löytynyt laitteistoa, jolla testejä olisi voitu suorittaa. Käsitellyt menetelmät olivat käänteisosmoosi, tislauk, nanosuodatus sekä ioninvaihtomenetelmä. Työssä käsiteltiin teoriassa menetelmien toimintaperiaatteet sekä pohdittiin niiden käyttökelpoisuutta puhdistusprosessissa. Lisäksi työssä vertailtiin nykyistä ioninvaihtomenetelmää ja käänteisosmoosia tuloksien havainnollistamiseksi sekä esiteltiin muutamia toiminnassa olevia glykolin puhdistusmenetelmiä.

Tutkimuksissa selvisi, että käänteisosmoosia voidaan käyttää jäteglykolin puhdistamiseen, mutta sen käyttö ei ole yleistä vaan puhdistus toteutetaan useimmin vaihtoehtoisilla menetelmillä. Käänteisosmoosin etuina voidaan pitää sen automatiikkaa, alhaista kemikaalien tarvetta sekä kilpailukykyistä kapasiteettia. Tuloksien tueksi tarvittaisiin kokeellinen osio, jotta voitaisiin määrittellä prosessille soveltuvat käänteisosmoosikalvot sekä muut toiminnan kannalta oleelliset parametrit.

Asiasanat: ioninvaihto, jäteglykoli, käänteisosmoosi, nanosuodatus, regenerointi, tislauk

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering
Process Engineering

RAPPE, JUSSI

The Use of Reverse Osmosis in The Purification of Waste Glycol

Bachelor's thesis 44 pages, appendices 3 pages
October 2018

The purpose of this Bachelor's thesis was to research the usability of reverse osmosis in regeneration of waste glycol. Unrecycled waste glycol is hazardous matter for the environment which is why the purification of waste glycol reduce environmental load. Virgin glycol can be replaced by using regenerated glycol. In this Bachelor's thesis the suitability of reverse osmosis as a replacement of an ion exchange plant was researched. In addition, other possible methods were presented and investigated.

The Bachelor's thesis focuses on the comparison of the methods in theory because a set-up was not found for the experimental part. The methods discussed were reverse osmosis, distillation, nanofiltration and ion exchange. The principles of the methods and their usefulness in the purification process of waste glycol are discussed. In addition, the current ion exchange method and reverse osmosis are compared in order to illustrate the results and some alternative glycol purification methods were also introduced.

Based on the results of the research, it was found that reverse osmosis is an appropriate but not a common method to use in regeneration of waste glycol. Generally the purification of glycol is implemented by using alternative methods. The advantages of reverse osmosis are be high automation rate, low need for chemicals and competitive capacity. To support the result of this thesis, an experimental section would be needed in order to determine appropriate reverse osmosis membranes and other parameters of the process.

Key words: distillation, ion exchange, nanofiltration, recover, reverse osmosis, waste glycol

SISÄLLYS

ERITYISSANASTO	5
1 JOHDANTO.....	6
2 RECLOG OY	7
2.1 Historia.....	7
2.2 Tulevaisuuden suunnitelmat	7
3 GLYKOLIN OMINAISUUDET	8
3.1 Etyleeni- ja propyleeniglykoli	8
3.2 Jätteglykolin käsittely	9
4 IONINVAIHTOTEKNIikka	11
4.1 Ioninvaihtimen rakenne	11
4.2 Ioninvaihtohartsit	13
5 TISLAUS.....	14
5.1 Tislausprosesseja	14
5.2 Tislauskolonni.....	15
5.3 Tislaus jätteglykolin puhdistamisessa.....	15
6 NANOSUODATUS	18
6.1 Nanosuodatuskalvot.....	19
6.2 Nanosuodatuslaitteisto	20
7 OSMOOSI JA KÄÄNTEISOSMOOSI.....	21
7.1 Osmoosi	21
7.2 Käänteisosmoosi	22
7.2.1 Käänteisosmoosilaitteisto.....	23
7.2.2 Käänteisosmoosikalvot	25
7.2.3 Jätteglykoli ja käänteisosmoosi.....	28
8 MENETELMINEN VERTAILU	30
9 TEOLLISUUDEN SOVELLUKSET.....	33
9.1 TPI Control	33
9.2 Honeywell International Inc.	34
9.3 Environmental Hydrotech, Inc.....	35
10 POHDINTA.....	36
LÄHTEET	38
LIITTEET	42
Liite 1. Kalvosuodatusprosessien käyttökohteita.	42
Liite 2. Käänteisosmoosilaitteiston esikäsittelymenetelmän valinta.....	43
Liite 3. Käänteisosmoosi moduulityypit.	44

ERITYISSANASTO

Absorptio	Molekyylien, ionien sekä atomien imeytyminen
Adiabaattinen	Prosessi, jossa lämpöä ei kulje systeemiin tai siitä ulos
Adsorptio	Aineen tarttuminen toiseen aineeseen
Alite	Tislauksessa pohjatuotteeksi väkevöitynyt nestefaasi
Antiskalanttikemikaali	Kemikaali, joka liittyy haluttuun ioniin kulkeutuen kalvon läpi
Diffuusio	Aineen siirtyminen faasista toiseen konsentraatioeron avulla
Elvytyskemikaali	Happo tai emäs, jonka avulla järjestelmän likaantuneet kalvot saadaan puhdistettua toimintakykyisiksi
Evaporaattori	Haihdutin
Permeaatti	Kalvosuodatuksessa puhdistettu talteen otettava osa
Regenerointi	Elvytys, jolla tuotteelle saadaan neitseelliset ominaisuudet
Retentaatti	Konsentraatti tai rejekti, kalvosuodatuksen jälkeen epäpuhtaudet sisältävä osa, joka ei läpäise kalvoa.

1 JOHDANTO

Glykoli on yksi eniten käytetyistä teollisuuden kemikaaleista, minkä vuoksi myös jäteglykolin vuosittainen kertymä on suuri. Jäteglykoli luokitellaan ongelmajätteeksi, minkä vuoksi sen kierrättäminen uudelleenkäyttöä varten on ympäristölle hyödyllistä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia ReCLog Oy:n jäteglykolin puhdistusprosessin toteuttamista käänteisosmoositekniikalla ja saada luotettavaa tietoa menetelmän toimivuudesta yrityksen nykyisen ioninvaihtolaitteiston korvaajana. ReCLog Oy:llä on ollut tähän asti käytössään ioninvaihtolaitteisto, jonka toiminta perustuu synteettisiin ioninvaihtohartseihin. Laitteisto on ollut tähän asti riittävä yrityksen tarpeisiin, mutta laitteiston vanhan iän ja käänteisosmoosilaitteistojen kehittymisen myötä yritys on alkanut miettiä vaihtoehtoisia menetelmiä.

Opinnäytetyön ensisijaisena tavoitteena oli selvittää käänteisosmoosin käyttökelpoisuus jäteglykolin puhdistamisessa verrattuna nykyiseen ioninvaihtotekniikkaan kustannuksien, energiatehokkuuden, kapasiteetin ja puhtausasteen osalta. Lisäksi mahdollisuuksien mukaan käänteisosmoosilaitteiston testaaminen tulosten käytettävyyden ja luotettavuuden parantamiseksi. Saatujen tulosten avulla kyetään selvittämään jäteglykolin puhdistamismahdollisuudet ioninvaihtolaitteistolle vaihtoehtoisilla menetelmillä.

Työssä käsitellään myös muita jäteglykolin puhdistamisessa mahdollisesti käyttökelpoisia keinoja teoriassa, joita ovat erilaiset kalvosuodatustekniikat ja tislaukset. Lisäksi työssä tutustutaan muutamiiin käytössä oleviin glykolin puhdistusprosesseihin.

2 RECLOG OY

ReCLog Oy on vuonna 1981 perustettu Mänttä-Vilppulassa sijaitseva suomalainen yritys, jonka pääliiketoimintaa on kierrätys. Yritys regeneroi jäteglykolia uusiokäyttöön ja sen toiminnan keskeisimpiä teemoja ovat ympäristöystävällisyys ja kiertotalous. ReCLog Oy työllistää noin 10 henkilöä ja sen liikevaihto vuonna 2016 oli noin 1,2 miljoonaa euroa. Hallituksen puheenjohtajana toimii Arto Pajukko. (Majamäki, 2018)

Yrityksen nimi muodostuu sanoista recycling, chemistry ja logistic ja se on syntynyt kolmen eri yrityksen yhdistyessä. Recycling eli kierrätysosaston toiminta koostuu jäteglykolin vastaanotosta, sen puhdistamisesta ioninvaihtotekniikalla toimivalla laitteistolla sekä puhdistetun glykolin myynnistä eteenpäin esimerkiksi kiinteistöjen lämmitykseen/jäähdytykseen. Chemistry eli kemian osaston liiketoiminta perustuu ympäristöystävällisten teollisuuden tuotteiden valmistukseen kuten pesuaineisiin. Logistic eli logistiikka osaston liiketoiminta muodostuu asiakkaiden- sekä omien tuotteiden teollisesta jakelusta ja varastoinnista. (ReCLog Oy)

2.1 Historia

Ennen yritysten yhdistymistä yritys toimi liimapajana valmistuen erilaisia liimoja pape-riteollisuuden tarpeisiin. Ajan myötä yrityksen nimi muuttui Teknokem Oy:ksi, jolloin aloitettiin lisäksi pesuaineiden valmistus. Vuonna 2014 yrityksen nimi vaihtui ReCLog Oy:ksi, jolloin liiketoiminta vakiintui nykyisenlaiseksi. (Majamäki, 2018)

2.2 Tulevaisuuden suunnitelmat

Glykolin kulutus pelkästään Suomessa on miljoonia kiloja vuodessa, minkä vuoksi yrityksellä on potentiaalia kasvaa entisestään. (Nieminen, Lettenmeier, Saari, 2005) Maailmanlaajuisesti glykolia valmistetaan vuosittain jopa 6,7 miljoonaa tonnia. (Biancari, Di Palma, Ferrantelli, Merli. 2003) Yritys panostaa tulevaisuudessa myös metsäteollisuuden käyttämien tuotteiden kuten pöllivärien ja kantosuojan kehittämiseen. Lisäksi ReCLog Oy tekee alihankintaa jatkuvasti. (Majamäki, 2018)

3 GLYKOLIN OMINAISUUDET

3.1 Etyleeni- ja propyleeniglykoli

Etyleeniglykoli (EG) eli tutummin glykoli on maailmanlaajuisesti yksi eniten teollisuudessa käytetyistä kemikaaleista. Neitseellisen glykolin valmistaminen on kierrätettyä kaliumliimppi prosessi. Neitseellistä glykolia valmistetaan jalostetusta etyleenioksidista (EO) katalyyttisellä reaktiolla veden avulla korkeassa lämpötilassa. Sivutuotteena saadaan dietyleeniglykolia sekä trietyleeniglykolia. Glykolin valmistusprosessissa vesi ja EO sekoitetaan keskenään, jolloin tuotteena saadaan laimennettu oksidivesiliuos. Seos pumpataan esilämmittimien läpi adiabaattiseen reaktoriin, jossa EO hydratoidaan monoetyleeniglykoliksi ja sivutuotteiksi. Reaktiossa veden määrää lisäämällä ja vähentämällä voidaan vaikuttaa sivutuotteiden muodostumiseen. (Bakir)

Glykolireaktorit on suunniteltu siten, että glykoliseoksen höyrystymiseltä vältytään säätämällä painetta tilanteeseen sopivaksi. Tavallisimmin käyttöpaine on noin 14-22 bar ja lämpötila 190-200 °C. Glykolivesiseos syötetään ensin paineistetun ja tämän jälkeen alhaisessa paineessa tai tyhjiössä toimivaan haihduttimeen. Lopulta haihdutuksen jälkeisestä väkevöidystä glykoliliuoksesta poistetaan vesi ja jäljellä olevat epäpuhtaudet tislaukskolonnissa (light end column). (Bakir)

Puhdas etyleeniglykoli on väritön kirkas neste, maultaan makea ja koostumukseltaan hieinan siirappimainen. Etyleeniglykoli on erittäin myrkyllistä nieltynä. Glykolia käytetään yleisesti kaupallisissa- ja teollisissa sovelluksissa, kuten lämmön- ja ilmanvaihtojärjestelmissä, ilmastointilaitteissa, pakkasnesteessä sekä laajasti teollisuuden raaka-aineena. Dietyleeni- ja trietyleeniglykolilla on omat käyttökohteensa teollisuuden lisäaineina ja raaka-aineina. (American chemistry council)

Propyleeniglykolin valmistus noudattaa hyvin pitkälle samaa kaavaa kuin etyleeniglykolin, mutta valmistusprosessissa käytetään propyleenioksidia. Sivutuotteina hydraatioprosessista saadaan di- ja tripropyleeniglykolia tyypillisesti suhteessa 90 % monopropyleeniglykolia ja 10 % sivutuotteita. Hydraation jälkeen ylimääräinen vesi poistetaan haihduttimien avulla ja lopuksi propyleeniglykoli puhdistetaan suurtyhjiötislauksella. (Martin & Murphy)

Propyleeniglykoli on etyleeniglykolin tapaan hajuton, kirkas neste. Sen etuna etyleeniglykoliin verrattuna on myrkyttömyys, minkä vuoksi sitä käytetään esimerkiksi kosmetiikkateollisuudessa. Myrkyttömyyden vuoksi siitä on tullut merkittävä kilpailija etyleeniglykolille myös teollisuuden muissa sovelluksissa. (Martin & Murphy)

3.2 Jäteglykolin käsittely

Kierrättämätön jäteglykoli on vaarallista jätettä, minkä vuoksi se toimitetaan vaarallisten nesteiden kierrätyslaitokselle, jossa se loppukäsitellään. Jäteglykolin uudelleen käyttäminen vähentää ympäristön kuormitusta. Jäteglykoli sisältää normaalisti vettä ja lisäksi usein pieniä määriä raskasmetalleja, korroosionestoaineita ja vaahtoamisenestoainetta, minkä vuoksi sen hävittäminen kuormittaa ympäristöä. (Länsi- ja Sisä-Suomen aluehallintavirasto, 2013) ReCLog Oy:n puhdistama jäteglykoli sisältää 15-30 % glykolia, jonka lisäksi vettä, lämmitysputkistoista irronneita suoloja sekä mahdollisesti pieniä määriä öljyä. (Majamäki, 2018)

Jäteglykolin regenerointi eli elvytys on prosessi, jolla glykolille saadaan palautettua neutseellisen glykolin ominaisuudet, minkä vuoksi sitä voidaan hyödyntää samoissa paikoissa kuin neutseellistä tuotetta, mutta edullisemmin. Regenerointimenetelmiä on useita, mutta kaikille prosesseille yhteistä on suodatus- ja erotustapahtumat. Eniten käytettyjä menetelmiä ovat ioninvaihtotekniikka ja vakuumi-monivaihetislaus, mutta käänteisosmoosin kehittymisen myötä myös sitä on alettu testata osana puhdistusprosessia. (Aluehallintavirasto, 2013)

Käänteisosmoosi on kalvosuodatusprosessi, jotka voidaan jakaa mikrosuodatukseen, ultrasuodatukseen, nanosuodatukseen ja käänteisosmoosiin. Kalvosuodatusprosessi perustuu puoliläpäisevän kalvon läpi korkeassa paineessa tapahtuvaan komponenttien erottamiseen permeaatiksi ja konsentraatiksi. Prosessi voi olla sekä jatkuvatoiminen että katkeava riippuen syöttövirtauksen suuntauksesta kalvoon. Käytettävä menetelmä valitaan prosessin tarpeiden mukaan.

Kalvosuodatusmenetelmien ominaisuudet vaihtelevat menetelmän mukaan. Käänteisosmoosilla saavutetaan suurin erotuskyky, nanosuodatuksella puolestaan on esimerkiksi

erinomainen orgaanisten liuosten pidätyskyky. Erotuskyky riippuu käytetystä suodatusmenetelmästä. Epätarkin erotuskyky on mikrosuodatuksella erotettavien partikkeleiden koon ollessa $50\text{-}10^4$ nm. Tarkin erotuskyky saavutetaan käänteisosmoosilla, jolla kyetään erottamaan jopa <1 nm suuruisia partikkeleja, esimerkiksi yksiarvoisia suoloja kuten NaCl. (Saarinen, 2016) Liitteessä 1 on esitetty kullekin kalvosuodatusmenetelmälle tyypillisiä prosesseja.

4 IONINVAIHTOTEKNIikka

Ioninvaihto perustuu ympäristön ionienvaihtoon soveltuvien aineiden käyttöön ioninvaihtolaitteistossa. Aineet voivat olla joko kiinteitä tai nesteitä ja ne jaotellaan anionin- ja kationinvaihtajiin. Ioninvaihtolaitteet voidaan jaotella yksi- ja kaksialustaisiin laitteisiin. Teollisuudessa laitteistot ovat lähes aina kaksialustaisia, sillä yksialustaisten regenerointi on vaikeampaa, mikä hidastaisi teollisuusprosesseja. Kaksialustaisessa ioninvaihtolaitteistossa ioninvaihtoon käytettävät hartsit ovat eri kolonneissa, yksialustaisessa puolestaan sekoittuneina samassa säiliössä. (Pihkala, 2011)

Ioninvaihtohartsit ovat useimmin halkaisijaltaan noin 0,5-1 millimetrin suuruisia polymeeripalloja, joiden sienimäinen rakenne mahdollistaa ioninvaihdon. Ioninvaihto suoritetaan joko kolonnissa panosprosessina tai jatkuvatoimisena ioninvaihtoprosessina. Panosprosessissa eli jaksollisena prosessina toimivassa ioninvaihtolaitoksessa on useita kolonneja rinnan, joista osa on aina ioninvaihtovaiheessa ja osa regenerointivaiheessa. Tällöin prosessi saadaan pysymään yhtäjaksoisena. Jatkuvatoimisessa ioninvaihtoprosessissa puolestaan ei ole erillisiä vaiheita vaan sekä nestettä että hartsia kierrätetään yhtä aikaa. (Auvinen & Haverinen, 2011)

Ioninvaihtohartsien kuluttua loppuun ne voidaan elvyttää kemikaalien avulla uudelleen käytettäväksi. Kationihartsit elvytetään useimmiten joko rikki- tai suolahapolla ja anionihartsit natriumhydroksidilla. Hartsien loppuun kulumiseen vaikuttaa merkittävästi puhdistettavan liuoksen puhtausaste. Mitä likaisempi liuos sitä nopeammin ioninvaihtohartsit täytyy elvyttää. (Auvinen & Haverinen, 2011)

4.1 Ioninvaihtimen rakenne

ReCLog Oy:llä on käytössään kaksialustainen ioninvaihtolaitteisto jäteglykolin puhdistamiseen. Laitteiston toiminta perustuu synteettisten ioninvaihtohartsien toimintaan. Kuvassa 1 on esitetty yrityksen käyttämä laitteisto.



KUVA 1. ReCLog Oy:n ioninvaihtolaitteisto. (Kuva: Pekka Majamäki 2006)

Ioninvaihtimet eroavat toisistaan rakenteensa, elvytyskemikaalien käytön ja suodatusperiaatteen mukaan. Ioninvaihtojärjestelmät koostuvat venttiileistä, pumpuista ja toimilaitteista, jotka seuraavat prosessin sujuvuutta sekä esisuodattimesta (osassa järjestelmistä), vaihtimista, hartsinpidättimistä sekä välipohjista ja suuttimista. (Pihkala, 2011)

ReCLog Oy:n ioninvaihtolaitteistossa puhdistusta vaativa glykoliseos pumpataan aluksi syöttöpumpulla patruunasuodattimien kautta massasuodattimeen, mitä kutsutaan karkeasuodatuksi. Patruunasuodattimien tehtävänä on suodattaa 15 µm suuremmat epäpuhtaudet. Suurimpien partikkelien poistamisen jälkeen liuos ohjataan massasuodattimeen, jonka avulla poistetaan pienempiä epäpuhtauksia. Massasuodattimen toiminta perustuu hiekkasuodatuksiin ja aktiivihilleen. Molemmat suodattimet puhdistavat suspendoituneita nesteitä. Hiekkasuodattimen suodatusprosessi toteutetaan absorptiomenetelmällä. Aktiivihiliisuodatin poistaa molekyyliä adsorption ja huokoisen rakenteensa avulla sitoen pinnalleen molekyyliä. (Salopää, 2018)

Esisuodatettu glykoli-vesiseos johdetaan syöttösäiliöön, jonka jälkeen aloitetaan ioninvaihto. Ioninvaihtolaitteistossa liuos johdetaan kationivaihtimen kautta kahteen anionivaihtimeen. Tuloksena saadaan puhdistettu vesi-glykoliseos, jonka glykolipitoisuus on tavallisimmin noin 10-50 %. ReCLog Oy:n ioninvaihtolaitteisto hyödyntää myötävirtatekniikkaa. Halutun glykoli-vesiseoksen pakkaskestävyyden täytyy olla - 20 °C, joka vastaa noin 36-37% glykoliseosta, minkä vuoksi puhdistettua seosta täytyy modifioida, mi-

käli se on liian laimeaa. Ioninvaihtolaitteisto toimi automaattisesti laitteiston ja pumppujen käynnistyksen jälkeen. Ajon aikana tarkkailtavia parametreja ovat laitteiston paine, virtausnopeus sekä syöttöliuoksen riittävyys. (Salopää, 2018)

4.2 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtomateriaalit ovat liukenemattomia aineita, joiden tarkoituksena on vaihtaa ei haluttuja ioneja haluttuihin ioneihin. Ioninvaihdon aikana ei tapahdu fyysisiä muutoksia ioninvaihtomateriaaleissa. Ioninvaihtimet ovat liukenemattomia happoja ja emäksiä, jotka sisältävät liukenemattomia suoloja, mikä mahdollistaa niiden vaihtamisen joko positiivisesti varautuneisiin ioneihin tai negatiivisesti varautuneisiin ioneihin. Positiivisesti varautuneita ioneja vaihtavat kationinvaihtimet ja negatiivisesti varautuneita anioninvaihtimet. Ioninvaihtohartsit luokitellaan neljään ryhmään, jotka ovat heikot ja vahvat kationi- ja anionihartsit. (Alchin, 2009)

Luonnollisista materiaaleista esimerkiksi proteiinit ja elävät solut omaavat ioninvaihtominaisuuksia. Ensimmäiset nykyisten synteettisten ioninvaihtomateriaalien kaltaiset hartsit kehitettiin 1930-luvulla. Nykyiset ioninvaihtohartsit puolestaan kehitettiin noin 1950-luvulla, joista yleisin vahva ioninvaihtohartsit on divinyylibentseenipolymeeri. Heikot ioninvaihtohartsit puolestaan ovat yleisesti rakenteeltaan monimutkaisempia. (Auvinen & Haverinen, 2011)

ReCLog Oy käyttää laitteistossaan Amberlite (TM) IRA120 NA Resin, IRA402 CL Resin ja Amberlite (TM) IRA96 Resin ioninvaihtohartseja. IRA96 on heikko pohja-anionihartsit. Hartsilla on erittäin vakaa ja huokoinen rakenne ja sitä käytetään vahvojen happojen poistoon vedestä, useimmin vahvan happokationihartsin jälkeen. Hartsia käyttämällä saavutetaan hyvä suoja orgaanista likaantumista vastaan. (Majamäki, 2018)

Amberlite IRA120 NA on yleisesti käytetty kationinvaihtohartsit, jota käytetään pääasiassa veden pehmentämiseen. IRA120 Na on kemiallisilta ominaisuuksiltaan erittäin hapan ja sulfonoitua polystyreeniä. Amberlite IRA402 Cl on kemiallisilta ominaisuuksiltaan kirkkaan geelimäisen ristosilloitetun polystyreenirakenteen omaava anioninvaihtohartsit. Hartsin regenerointitehokkuus ja kapasiteetti ovat riittäviä useisiin nesteiden käsittelyprosesseihin, minkä vuoksi se on yleisesti käytetty teollisuudessa.

5 TISLAUS

Tislaus on eniten kemiallisessa prosessiteknikassa käytetty aineiden erotusprosessi maailmassa. Tislaus luokitellaan yksikköprosessiksi eli se ei ole kemiallinen reaktio. Prosessissa kaksi toisiinsa liuennutta nestettä erotetaan höyryksi ja nesteeksi. Nesteiden seoksesta helpommin höyrystyvän aineen komponentit väkevöityvät tisleeksi eli höyryfaasiksi. Vaikeammin haihtuvat komponentit puolestaan väkevöityvät pohjatuotteeksi nestefaasiin, jota kutsutaan myös alitteeksi. Prosessi perustuu aineiden erilaisiin haihtuvuuksiin, minkä vuoksi suuremman suhteellisen haihtuvuuden omaavat aineet tislautuvat helpommin. (Pihkala, 2011)

Tislausmenetelmää on käytetty jo keskiajalla, mutta teollisuuden käyttöön se vakiintui 1900-luvun alussa, jolloin sitä alettiin hyödyntää esimerkiksi ilman erottamiseen typeksi ja hapeksi sekä polymeerien raaka-aineiden valmistuksessa. Nykyisin tislauksesta on kehitetty lukuisia sovelluksia. Prosessina tislaus on korkeakustanteinen, sillä se kuluttaa runsaasti energiaa suuren lämmitystarpeen vuoksi. Öljynjalostus on tislausta eniten hyödyntävä teollisuudenala. (Pihkala, 2011)

5.1 Tislausprosesseja

Tislausmenetelmät jaetaan fraktioivaan eli jakotislaukseen, vesihöyrytislaukseen, vakuimitislaukseen ja atseotrooppitislaukseen. Jakotislauksessa nesteet tislataan erilleen niiden kiehumispisteiden ollessa riittävän erilaiset. Kiehumispisteeseen kyetään vaikuttamaan ulkoisilla olosuhteilla, kuten paineen avulla. Vakuimitislauksen avulla tarvittavaa lämpötilaa kyetään laskemaan suorittamalla tislaus matalammassa paineessa. (Pihkala, 2011) Panostislaus on erotusprosesseista yksinkertaisin ja eniten käytetty sen helppouden vuoksi. Panostislaus on järkevää, jos erotettavat aineet ovat hyvin erilaisia haihtuvuudeltaan, erotettavan materiaalin määrä on vähäistä tai jos tislauksen tarve ei ole jatkuvatoimista.

5.2 Tislauskolonni

Tislausprosessi tapahtuu käytännössä tislauskolonnissa, minkä vuoksi se on tislauslaitteiston tärkein osa. Tislauskolonnit koostuvat kiehuttimesta, lauhduttimesta ja täytekappaleista sekä tislauspohjista. Pohjakolonneissa paine-erolla liikutetaan höyryä ylöspäin välipohjien välillä samalla nesteen valuessa alas painovoiman vaikutuksesta. Nesteen ohjaamiseen käytetään joko paluukaukaloa tai höyryn nostamisputkia. (Pihkala, 2011)

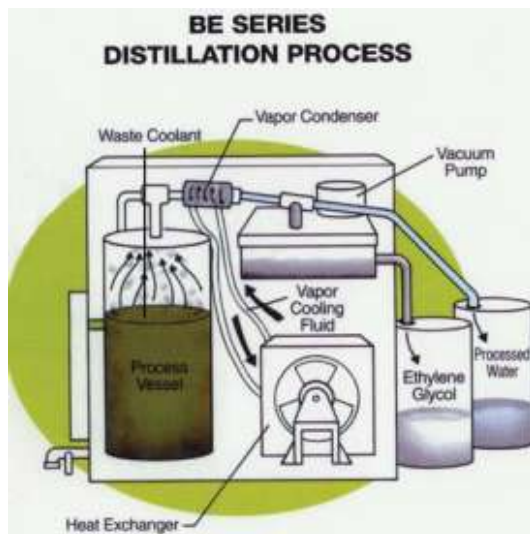
Tislauksessa eniten käytettyjä kolonnityyppejä ovat seulapohjakolonni, kellopohjakolonni ja täytekappalekolonni. Seulapohjakolonnin ja kellopohjakolonnin toimintaperiaatteet ovat keskenään samanlaisia. Kolonnien pohjalla on nestepatja, jota pitkin neste virtaa patoreunan yli palautusputkeen höyryn virratessa nestepatjan ja pohjan läpi. Tällä tavoin helpommin höyrystyvä komponentti rikastetaan höyryyn. Kolonnin pohjalukua kasvattamalla voidaan vaikuttaa erottumistarkkuuteen, koska jokaisella pohjalla tapahtuu nesteytyminen ja höyrystyminen. Lisäksi pohjatyypillä, kolonnin fyysisellä koolla sekä höyry-nestevirran suhteella on vaikutusta kolonnin erotuskyvyn optimointiin. (Salander, 2017)

Täytekappalekolonnin toimintaperiaate perustuu erilaisiin kiinteisiin täytekappaleihin, joita pitkin neste virtaa joutuen kosketuksiin ylöspäin nousevan höyryn kanssa. Nesteen tasaisen jakaantumisen varmistamiseksi täytekappalekolonnissa on erilaisia venttiilejä jakamassa nesteen virtausta. Täytekappaleiden materiaaleina käytetään happeja kestävää muovia, metallia sekä keramiikkaa. Kaikille täytekappaleille yhteistä on suuri kosketuspinta-ala nesteen ja höyryn välillä sekä nesteen ja höyryn välisen tasaisen virtauksen ja jakaantumisen mahdollistaminen. (Pihkala, 2011)

5.3 Tislaus jäteglykolin puhdistamisessa

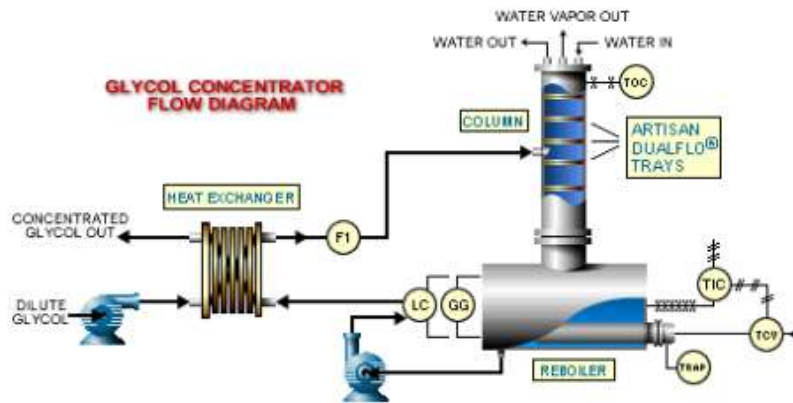
Tislaus on vaihtoehtoinen tapa jäteglykolin puhdistamiseen, mutta prosessin suuren energiankulutuksen vuoksi sen sopivuutta kannattaa etukäteen mitoitaa. Tislauksen vahvuuksiin kuuluvat korkea puhtausaste ja menetelmän laaja tutkimusnäyttö puhdistusprosessissa. Tislaus on yksi eniten käytetyistä menetelmistä puhdistaa jäteglykolia. Prosessi suoritetaan yleisimmin monivaihetislauksena alhaisessa paineessa. (Biancari, Di Palma, Ferrantelli, Merli, 2003)

Finish Thompson Inc. valmistaa vakuumitislaukkeitaitteistoja, joilla jäteglykolia (pääasiassa epäpuhtauksia ja vettä sisältävää jäähdytysnestettä) voidaan regeneroida uudelleenkäytettäväksi. Järjestelmän suurin hyöty on, ettei se tarvitse esikäsitteilymenetelmiä vaan jäteglykolia voidaan puhdistaa suoraan laitteistolla. Lisäksi vakuumitislauksella saavutetaan erittäin suuri puhtausaste. Laitteistossa syöttöneste lämmitetään kiehuvaaksi, jolloin vesipitoinen höyry alkaa nousta ylöspäin sen alhaisemman kiehumispisteen ansiosta. Vesihöyry kulkee lämmönvaihtimen läpi, jolloin se muuttuu nestemäiseksi ja kulkeutuu omaan säiliöönsä painovoimaisesti. Kun suurin osa vedestä on prosessoitu alkaa jäteglykolisäiliön lämpötila nousta entisestään, jolloin tyhjiöpumppu ja ohjausmagneettikytkin aktivoituvat. Systeemissä tapahtuva tislautuminen suoritetaan tyhjiössä, joka laskee glykolin kiehumispistettä ja saa sen erottumaan omaan säiliöönsä. Lopputuloksena tislattu vesi sekä puhdas glykoli ovat omissa säiliöissään ja jäljelle jäänyt jäte poistetaan. Laitteiston kapasiteetti on 12,13 l/h ja säiliön kokonaistilavuus 208,5 dm³. Kuviossa 1 jäteglykolin puhdistuksessa käytettävä tisluslaitteisto. (Finish Thompson Incorporated)



KUVIO 1. Vakuumitislaukkeitaitteisto. (Finish Thompson Incorporated)

Kapasiteetiltaan suuremmat tislusprosessit toteutetaan monivaihetislauksella. Kuviossa 2 on esitetty Artisan Industries Incorporated yhtiön monivaihetislaukkeitaitteisto.



KUVIO 2. Monivaihetislauslaitteisto. (Artisan Industries Incorporated)

Suuremmissa mittakaavoissa tisluslaitteistoa käytetään esimerkiksi Yhdysvalloissa sijaitsevan Salt Lake Cityn kansainvälisen lentokentän toiminnassa. The Environmental Quality Company vastaa lentokentän ADF (Aircraft Deicing Fluid) nesteen regeneroinnista. Kyseessä on kaksivaiheinen puhdistusmenetelmä. Ensimmäisessä vaiheessa glykolikonsentraatiota nostetaan, minkä jälkeen vakuumitisluslaitteistolla glykolille saadaan jopa 99 % puhtausaste. (Kurowski, 2001)

6 NANOSUODATUS

Tislauksen ja ioninvaihtotekniikan lisäksi muita vaihtoehtoisia menetelmiä jäteglykolin puhdistuksessa ovat pervaporaatio, ultra- ja nanosuodatus sekä yhdistelmälaitteistot, jolloin hyödynnetään kahta tai useampaa eri erotusmenetelmää. Nanosuodatus olisi varteenotettava vaihtoehto, sillä menetelmää on käytetty Suomessakin samankaltaisissa soveluksissa.

Nanosuodatus (NF = nanofiltration) on kalvosuodatusprosessi, joka otettiin käyttöön teollisuudessa 1980-luvulla. Nanosuodatus on hyvin samankaltainen prosessi kuin käänteisosmoosi, minkä vuoksi sitä kutsutaan usein harvaksi tai löysäksi käänteisosmoosiksi. Nanosuodatus kuitenkin eroaa käänteisosmoosista suodatuskyvyn sekä –tekniikan perusteella. Nanosuodatuskalvot käyttävät erotukseen sekä ionien kokoa että varausta. (Kusera, 2015) Nanosuodatuksessa komponenttien pidätyskyky perustuukin sähköisiin voimiin, seulontaan ja diffuusioon. Molekyyli- ja ioniyhdisteet retentoidaan koon ja muodon perusteella siten, että kalvon aukkoja pienemmät yhdisteet läpäisevät kalvon suurempien jäädessä retentaattiin eli konsentraattiin. (Salmenhaara, 2016) Käänteisosmoosissa erotus tapahtuu diffuusion avulla (Kusera, 2015).

Nanosuodatusta käytetään useilla teollisuuden aloilla, kuten vedenkäsittelyssä sekä elintarvike- ja kaivosteollisuudessa. Jäteveden käsittelyssä NF voidaan hyödyntää esimerkiksi metalli-ionien sekä karsinogeenien poistossa. Kaivosteollisuudessa NF käytetään esimerkiksi kuparin jalostuksessa poistamaan haitallisia kolmiarvoisia ioneja (mangania, rautaa ja kloridia). Yleisin käyttökohde nanosuodatukselle on veden pehmennys käänteisosmoosia alhaisemman paineentarpeen vuoksi.

Nanosuodatuslaitteistot pystyvät tyypillisesti poistamaan kaksiarvoisia sekä suurimpia yksiarvoisia ioneja kuten metalleja käänteisosmoosilaitteistojen kyetessä poistamaan myös pienempiä yksiarvoisia ioneja. Menetelmän etuna käänteisosmoosiin verrattuna on nanosuodatuslaitteistojen alhaisempi paineen tarve sekä kalvojen vähäisempi likaantuminen. (Baker, 2004) Tavallisimmin nanosuodatuksessa käytettävä paine on 5-35 bar (Wagner, 2001).

6.1 Nanosuodatuskalvot

Nanosuodatus luokitellaan kalvojen erotuskyvyn perusteella ultrasuodatuksen ja käänteisosmoosin väliin, sillä ultrasuodatuskalvot ovat huokosvirtaustyyppisiä ja käänteisosmoosikalvot huokosettomia liuosdiffuusiokalvoja. Nanosuodatuskalvojen huokokset luokitellaan erittäin pienen huokoskoon vuoksi useimmin ”vapaaksi tilaksi” valikoivien kerrosten sisällä polymeeriverkossa kuin putkimaisiksi kapillaarin huokosiksi. Kalvojen huokoskoko on noin 1 nm.

Nanosuodatuskalvot ovat synteettisesti valmistettuja ja ne valitaan käyttökohteen mukaan, jolloin saavutetaan vaaditut kemialliset, mekaaniset ja kestävyysominaisuudet. Kalvomateriaalilla on suuri vaikutus haluttuihin ominaisuuksiin. Synteettisten kalvojen valmistukseen voidaan käyttää esimerkiksi polymeerejä, lasia tai metalleja. Lisäksi kalvot jaetaan symmetrisiin ja epäsymmetrisiin. Symmetristen kalvojen massansiirto-ominaisuudet ovat identtiset koko vaikutusalalla ja virtauksen suuruus määräytyy kalvonpaksuuden mukaan. Epäsymmetriset kalvot puolestaan sisältävät huokoisen tai huokosettoman ohutkalvokerroksen sekä kaksi lisäkerrosta. (Salmenhaara, 2016)

Yleisimmin käytettyjä nanosuodatuskalvoja ovat rakenteeltaan epäsymmetriset komposiittikalvot. Lisäksi nykyisin käytetään myös hybridikalvoja. Komposiittikalvojen etuina perinteisiin epäsymmetrisiin kalvoihin on, että kalvon jokainen kerros voidaan spesifioida haluttujen ominaisuuksien mukaiseksi. Päälimmäisen kerroksen kemiallinen rakenne koostuu usein ristosilloitetuista polymeeriketjuista, jolloin saavutetaan erittäin hyvä kemiallinen kestävyys rakenteen ollessa riippumaton alemmista kerroksista. Erittäin huokoinen pohjakerros valmistetaan tukirakenteen päälle yleisesti PIT (phase inversion technique) tekniikalla. Pohjakerros voidaan myös mitoittaa itsenäiseksi minimoiden tällöin permeaatin virtausvastusta sekä parantaen kalvon puristuskestävyyttä. (Dalwani, 2011) Komposiittikalvoja käytetään myös käänteisosmoosikalvoina, minkä vuoksi aiheutta käsitellään jäljempänä lisää.

6.2 Nanosuodatuslaitteisto

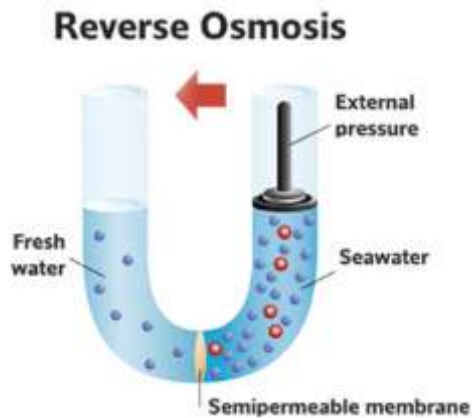
Nanosuodatusta voidaan pitää käänteisosmoosille vaihtoehtoisena keinona jäteglykolin puhdistuksessa olettaen sen täyttävän glykolin puhtausasteelle asetetut vaatimukset. Laitteistot kykenevät erottamaan keskimäärin kooltaan suurempia kuin 200-1000 g/mol ioneja. Pirkkalassa sijaitseva TPI Control Oy on tutkinut laitteen toimintaa vesi-glykoli-seokselle. Lisäksi menetelmää on käytetty lentokenttien propyleeniglykolin puhdistukseen. Menetelmällä on saatu hyviä tuloksia glykoli-vesiseoksen puhdistuksessa, mutta optimaalisen tuoton kannalta laitteiston yhteydessä on hyvä käyttää oikeanlaista esisuodatusmenetelmää. Lisäksi esisuodattimella on vaikutusta kalvojen kestävyys- ja tukkeutumisen minimoimiseen. Esisuodattimen tulisi kyetä poistamaan öljyt ja rasvat sekä suuret partikkelit suodatettavasta glykolista, minkä vuoksi esimerkiksi aktiivihiili-suodatin olisi toimiva ratkaisu. (Koppanen, 2008)

Nanosuodatusmenetelmässä puhdistuksen aikana tarkkailtavia suureita ovat lämpötila, paine, nesteen väri ja johtokyky sekä metallipitoisuudet. Parametrien tarkkailuun käytetään mittareita, jotka on integroitu nanosuodatuslaitteeseen. Mittareiden avulla seurataan laitteiston toimintaa esimerkiksi kalvojen tukkeutumisen varalta. (Koppanen, 2008)

Käytettäviä moduulityyppejä ovat putki-, onttokuitu-, levy ja spiraalimoduulit. Kalvosuodatusmoduuleihin perehdytään laajemmin kappaleessa 7.2.2.

7 OSMOOSI JA KÄÄNTEISOSMOOSI

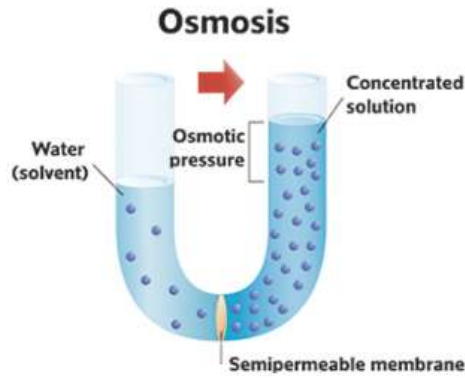
Osmoosi on ilmiö, jossa liuotin kulkee puoliläpäisevän kalvon läpi. Puoliläpäisevä kalvo päästää vain pieniä molekyylejä lävitseen pyrkien tasoittamaan pitoisuuksia korkeamman pitoisuuden omaavan aineen puolelle. Tämän seurauksena vahvemman pitoisuuden omaavan liuoksen tilavuus kasvaa sen vastaanottaessa liuosta kalvon läpi. Usein liuottimena toimii vesi. Käänteisosmoosi on osmoosille päinvastainen ilmiö. Käänteisosmoosissa paine nostetaan järjestelmän osmoottista painetta sekä kalvon virtausvastusta suuremmaksi, jolloin aikaansaadaan osmoosille päinvastainen virtaus. Tämän avulla saavutetaan kalvon reikien oikeanlainen läpäisevyys. (Auvinen & Haverinen, 2011) Kuviosta 3 havaitaan käänteisosmoosin peruseriaate.



KUVIO 3. Käänteisosmoosin peruseriaate. (Easymetal)

7.1 Osmoosi

Osmoosia hyödyntävät luonnossa esimerkiksi kasvit. Kasvien veden käyttö toimii siten, että ne ottavat vettä maasta juurien välityksellä ja se haihdutetaan lehtien kautta ilmaan. Maasta otettu vesi siirtyy juurikarvasoluihin osmoosin välityksellä, sillä kasvien soluneste on väkevämpää kuin ympäriltä tuleva vesi, minkä vuoksi vesi siirtyy osmoottisesti kasviin. Puoliläpäisevänä kalvona tapahtumassa toimivat kasvisolujen soluseinät. Kuviosta 4 on esitetty osmoosin toimintaperiaate. (Ruokatieto)



KUVIO 4. Osmoosin havainne kuva. (Easymetal)

7.2 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosiprosessissa permeaatiksi kutsutaan puhdistettua, talteen otettavaa ainetta. Rejektiksi tai konsentraatiksi puolestaan ainetta, joka sisältää kalvoerotuksella poistetut epäpuhtaudet eikä läpäise kalvoa. Konsentraatti johdetaan usein joko jätteeksi säiliöön tai vaihtoehtoisesti uudelleenpuhdistettavaksi. Vedenpuhdistuksessa konsentraatti johdetaan usein viemäriin. Prosessissa haluttu tuote voi kuitenkin olla permeaatin lisäksi myös konsentraatti tai molemmat. Permeaatin määrää voidaan säädellä säätämällä laitteiston painetta tai lämpötilaa. (Mäkelä, 2006) Taulukossa 1 on esitetty eri suureiden muuttamisen vaikutus RO-laitteiston tehokkuuteen.

TAULUKKO 1. RO-laitteiston tehokkuuden muuttuminen. (Puskala, 2018)

Toimenpide	Permeaatti	Suolan poisto
Paineen korotus	Saanto lisääntyy	Lisääntyy (tiettyyn pisteeseen asti)
Lämpötilan korotus	Saanto lisääntyy	Vähenee
Saantoprosentin kasvattaminen	Saanto vähenee	Vähenee
Syöttöliuoksen suolapitoisuuden korottaminen	Saanto vähenee	Vähenee

Käänteisosmoosilaitteiston painetta kasvattamalla kyetään nostamaan saantoa tiettyyn pisteeseen asti. Paineen kasvattaminen lisää kuitenkin käyttökustannuksia kasvattamalla sähköntarvetta. Lämpötilan korottaminen lisää permeaatin saantoa, mutta samalla vähentää suolanpoistotehokkuutta, sillä lämpötilan kasvattaminen pienentää nesteen viskositeettia lisäten nesteen virtaamaa, jolloin laitteiston läpi pääsee suurempi määrä myös suoloja. Saantoprosentin kasvattaminen heikentää permeaatin saantoa sekä suolanpoistoa osmoottisen paineen kasvaessa. Lämpötilan ja syöttöpaineen pysyessä vakiona syöttöliuoksen suolapitoisuuden korottaminen vähentää permeaatin saantoa osmoottisen paineen kasvaessa. Lisäksi permeaatin laatu kärsii. (Puskala, 2018)

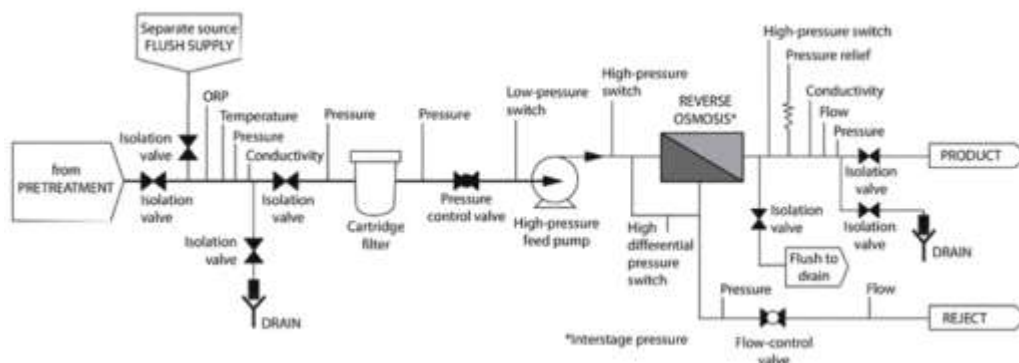
Suurin yksittäinen käyttökohde käänteisosmoosilaitteistoille ovat vedenpuhdistuslaitoksien suolanpoistoyksiköt, joilla merivedestä saadaan juomakelpoista. Käänteisosmoosi onkin yksi eniten käytettyjä vedenpuhdistusmenetelmiä maailmassa. Muita sovelluksia ovat esimerkiksi elintarviketeollisuus ja kaivosteollisuus. Suomalaisista yrityksistä muun muassa Terrafame käyttää käänteisosmoosimenetelmää prosessivesien puhdistuksessa käyttövedeksi. (Terrafame Oy, 2017)

Käänteisosmoosilaitteistot ovat joko dead-end tai cross-flow tyyppisiä. Dead-end suodatus on panosprosessi ja mahdollistaa kalvon pysäyttävän kaikki kiintoaineet. Virtaus liikkuu kohtisuorasti kalvoa vastaan. Tämän vuoksi kalvo kerää epäpuhtauksia ja menee tukkoon ajan myötä, jolloin kalvo täytyy puhdistaa ja puhdistusprosessi pysäyttää. Cross-flow suodatus on käytetyin menetelmä, sillä se vähentää kalvojen likaantumista tangentiaalisen virtauksen aikaansaadessa leikkausvoimia, jotka vähentävät epäpuhtauksien kertymistä kalvolle. Cross-flow suodatuksessa puhdistettava liuos virtaa tangentiaalisesti kalvon pintaan, jolloin suurin osa epäpuhtauksista jää kalvoon permeaatin virratessa sen läpi. Kyseessä on periaatteessa jatkuvatoiminen prosessi, vaikka kalvojen puhdistus onkin välttämätöntä ajan kuluessa.

7.2.1 Käänteisosmoosilaitteisto

Käänteisosmoosilaitteistot rakennetaan käyttötarkoituksiin sopiviksi ja niiden konfiguraatiot voivat vaihdella yksinkertaisista monimutkaisiin riippuen laitteiston koosta, tarvittavasta kapasiteetista ja esikäsitteilymenetelmästä. Laitteistoissa on kuitenkin yleisesti

seuraavat osat: esisuodattimet, käänteisosmoosisuodatinmoduulit, paineenkorotuspumput, kiteytymisenestoaineen syöttölaitteisto, putkistoja ja venttiilejä, antureita ja muita tarvittavia instrumentteja sekä CIP-pesulaitteisto. (Karppanen, 2017) Kuviossa 5 on esitetty käänteisosmoosiprosessi.



KUVIO 5. Käänteisosmoosiprosessi. (Kusera, 2015)

Suurimpien epäpuhtauksien ja kiinteiden kappaleiden erottaminen tehdään erilaisilla mekaanisilla ja kemiallisilla puhdistimilla. Tarkoitukseen sopivia erotusmenetelmiä ovat prosessista riippuen esimerkiksi flokkulointi, saostus ja erilaiset suodattimet kuten hiekka- tai aktiivihiilisuodatin. Esisuodattimien tehtävänä on poistaa mahdolliset suuret partikkelit, jotka voisivat vahingoittaa RO-kalvoa tai vaihtoehtoisesti likaisivat sen liian nopeasti. Esisuodattimen huokoskoko on mikrometrien luokkaa riippuen käytettävästä moduulityypistä. Tyypillisimpien epäpuhtauksien poistamiseen käytettäviä esikäsittelymenetelmiä on lueteltu liitteessä 2.

RO-suodatinmoduulit ovat kalvorakenteista koostuvia kemikaalinkestäviä osia. Kemikaalinkestävyys saavutetaan suojakuoren avulla, jonka täytyy olla lisäksi ominaisuuksiltaan korkean paineen kestävä sekä vedenkestävä. Tämän vuoksi esimerkiksi lasikuitu on yleisesti käytössä oleva materiaali. Suodatinmoduulit ovat yksi-, kaksi- tai monivaiheisia käyttötarkoituksesta riippuen. Yksivaiheisessa kennossa moduulit ovat rinnakkain, kaksivaiheisessa puolestaan jaettu kahteen osaan: primääri- ja sekundääriosaan. Kaksivaiheisessa kennojärjestelmässä sekundäärinen syöte on primääripuolen konsentraattia. (Karppanen, 2017)

Paineenkorotuspumppujen tehtävänä on mahdollistaa riittävän suuri paine järjestelmään ennen varsinaista suodatinmoduulia. Paineenkorotuspumput mahdollistavat käänteisosmoosin toiminnan, sillä toimiakseen laitteiston paine nostetaan järjestelmän osmoottista

painetta sekä kalvon virtausvastusta suuremmaksi, jolloin aikaansaadaan osmoosille päinvastainen virtaus. Paineen ollessa liian alhainen kalvojen oikeanlainen läpäisevyys kärsii. Nykyaikaisimmissa laitteistoissa konsentraatin painetta voidaan hyödyntää uudelleenkäytettäväksi, mikä nostaa laitteiston hyötysuhdetta merkittävästi. (Karppanen, 2017) Käytettävä paine riippuu laitteistolta vaadittavista ominaisuuksista, kuten moduulityypistä, puhtausasteesta ja syöttönesteestä. Paineen korotuspumppujen tuottama paine on tavallisimmin 10-60 bar, maksimipaineen ollessa jopa 150 bar. (Cardew & Le, 1998; Wagner, 2001) Jätglykolin puhdistuksessa on käytetty 20-30 bar suuruisia arvoja.

Kiteytymisenestoaineen syöttölaitteistolla vähennetään epäpuhtauksien kertymistä käänteisosmoosikalvoille. Epäpuhtauksien estoon käytetään erilaisia antiskalanttikemikaaleja, useimmin synteettisiä polymeerejä, jotka valitaan prosessikohtaisesti. (Karppanen, 2017) Antiskalanttikemiaaleja lisätään syöttönesteeseen, jolloin ne vähentävät kalvojen likaantumista häiritsemällä epäpuhtauksien muodostumista.

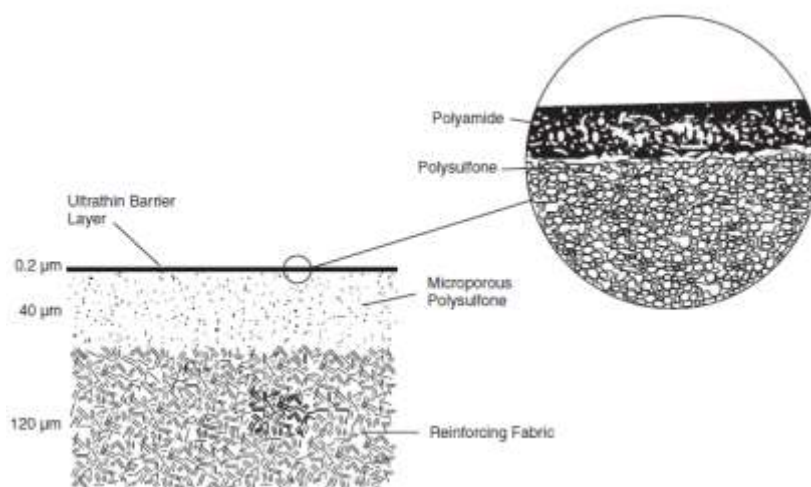
Putkistot, venttiilit, anturit ja muut instrumentit ovat kehitetty varmistamaan ja säätämään käänteisosmoosilaitteiston toimintaa. Laitteistossa on aina muutamia mitattavia suureita, joilla sen toiminta pystytään optimoimaan. Pääasiallisesti mitattavia suureita ovat paine, lämpötila, virtausvastus, pH sekä sähkönjohtavuus. Mittauksista on hyötyä syöttöliuoksen, konsentraatin sekä permeaatin laadun tarkkailussa. (Karppanen, 2017)

7.2.2 Käänteisosmoosikalvot

Käänteisosmoosikalvomateriaalit ovat pääsääntöisesti synteettisesti valmistettuja epäsymmetrisen rakenteen omaavia aromaattisia polyamidikalvoja (PA), jotka tunnetaan myös komposiittikalvoina. Aiemmin selluloosa-asettaattikalvot (CA) olivat edullisuutensa ja kloorinkestonsa vuoksi valta-asemassa kalvomateriaaleina, mutta synteettisten kalvojen kehittyessä niiden ominaisuudet kuten pH:n ja lämpötilan kesto ovat tehneet niistä aiempia kalvomateriaaleja käyttökelpoisemman vaihtoehdon. CA-kalvoja käytetään kuitenkin edelleen teollisuudessa. Lisäksi nykyaikaisten kalvojen matalampi paineen tarve mahdollistaa prosessikustannuksien säästämisen. (Auvinen & Haverinen, 2011)

Kalvosuodatuslaitteistojen kalvot voidaan jakaa symmetrisiin ja epäsymmetrisiin. Epäsymmetrisen kalvon kerrokset koostuvat yleensä samasta materiaalista. Mikäli materiaalit

eroavat toisistaan kutsutaan kalvoa komposiittikalvoksi. (Lior, 2012) Kalvomateriaalien kehittymisen myötä komposiittikalvot ovat vähitellen yleistyneet ja nykyisin teollisuudessa eniten käytettyjä ovat aromaattiset polyamidikalvot, jonka rakenne on esitetty kuviossa 6. Komposiittikalvoille ominaista on erittäin hyvä veden läpäisykyky, liuenneiden aineiden pidätyskyky, alhainen hinta sekä kestävä rakenne. Niiden toiminta perustuu tukirakenteen päälle polymeroituun erottelukykyiseen kerrokseen. Tukirakenne koostuu yleisimmin polysulfonikalvosta ja tämän päällä olevasta suodattavasta kerroksesta. (Gröhn, 2009)



KUVIO 6. RO-komposiittikalvon poikkileikkauskuva. (Bergman, 2007)

Käänteisosmoosikalvot likaantuvat niiden läpi menneen syöttönesteen vaikutuksesta. Kalvoja likaannuttavat niin kemialliset, biologiset, orgaaniset kuin kiintoaineiden aiheuttamat tekijät. Likaantunut kalvo on kerännyt pinnalleen suodatettavia epäpuhtauksia tai vaihtoehtoisesti sen huokoset ovat tukkeutuneet. Likaantumista voidaan hidastaa esisuodattimilla, mutta ajan kuluessa kalvojen puhdistus on välttämätöntä. (Kusera, 2015)

Käänteisosmoosikalvojen puhdistustarve vaihtelee käyttökohteesta, käsiteltävän aineen epäpuhtauksien määrästä ja esisuodattimien tehosta riippuen. Yleisesti puhdistaminen tulee suorittaa vähintään muutaman kerran vuodessa. Vaihtoehtoisesti kalvojen puhdistus tulee suorittaa, mikäli saanto putoaa 10 % tai epäpuhtauksien läpäistessä kalvon 10 % alkuperäistä enemmän. Lisäksi paine-eron kasvaminen painemoduulin tai -kalvon yli vähintään 15 % tarkoittaa, että kalvo täytyy puhdistaa. (Kusera, 2015) Kalvonvalmistajien määrittelemiä raja-arvoja noudattamalla saadaan tarkka puhdistustarve selville.

Käänteisosmoosilaitteistojen puhdistus suoritetaan yleisesti CIP- (Clean In Place) pesulaitteistolla, joka mahdollistaa kemiallisen pesun suorittamisen ilman laitteiston purkua (Wagner, 2001). Kalvojen puhdistus suoritetaan tavallisimmin erikseen sekä korkean että matalan pH:n omaavalla liuoksella. Mineraalit ja epäorgaaniset aineet poistetaan alhaisen pH:n liuoksella, orgaaniset ja biologiset epäpuhtaudet puolestaan korkean pH:n liuoksella. Liuoksille on määritelty raja-arvot, jotta kalvojen vahingoittumiselta vältytään. Puhdistus on monivaiheinen prosessi, jonka aikana laitteisto on noin vuorokauden poissa käytöstä. Puhdistusvaiheet ovat pesukemikaalien lämmittäminen, korkean ja matalan pH:n liuosten kierrättäminen laitteistossa, 1-12 tunnin vaikutusjakso sekä uudelleen käynnistys. Jokaisen vaiheen välissä suoritetaan huolellinen laitteiston huuhtelu. (Bergman, 2007).

Puhdistuksen kannalta on oleellista käyttää korkeaa lämpötilaa lopputuloksen parantamiseksi. Tarvittava lämpötila riippuu käytettävistä kalvoista ollen yleisesti 45-75 °C. Paine sen sijaan pidetään alhaisena, jotta kalvojen vahingoittumiselta vältytään. Yleisesti syöttöpumpun tuottama 2-8 bar on riittävä. (Wagner, 2001) Puhdistus suoritetaan useimmiten myötävirtapuhdistuksena, mutta myös vastavirtapuhdistusta käytetään. Myötävirtapuhdistuksessa puhdistusneste virtaa samaan suuntaan kuin syöttöliuos. Vastavirtapuhdistuksessa puhdistusliuos kulkee normaalivirtaukseen nähden vastakkaiseen suuntaan. Menetelmän etuina on saavutettu normaalivirtausta parempi kolloidisen materiaalin poisto syöttöpuolen elementeistä. Vastavirtapuhdistus vaatii järjestelmältä erikoisputkistorakenteen. (Andes, Bartels, Liu, Sheehy, 2013)

Käänteisosmoosimoduuleista on olemassa neljä eri konfiguraatiota, jotka ovat levy-, spiraali-, onttokuitu- ja putkimoduuli. Kunkin konfiguraation kuvat löytyvät liitteestä 4. Vedenkäsittelyssä käytetään tyypillisimmin spiraali- ja onttokuitumoduuleita, sillä levy- ja putkimoduulit ovat suurempikokoisia ja omaavat pienemmän kalvopakkaustiheyden, mikä nostaa niiden kustannuksia. Levy- ja putkimoduuleja tarvitaan teollisuuden aloilla, joissa laitteiston läpi menee suspendoituneita kiintoaineita tai korkean viskositeetin omaavia nesteitä, esimerkiksi elintarviketeollisuudessa. Lisäksi levymoduulit soveltuvat suotoveden puhdistukseen. (Lior, 2012)

Onttokuitumoduulien toiminta perustuu painesäiliössä elementin sisällä olevien millimetrin kymmenysoosan kokoisten kuitukalvonippujen välissä syöttöputkessa virtaavaan syöttöliuokseen. Painesäiliö on yleisesti lasikuituvahvisteista muovia, jonka on suunnit-

teltu kestämaan jopa 80 bar painetta. Onttokuitumoduulien suurin etu on suuri pakkaustiheys ja kalvojen taipuisa rakenne. Suurin haittapuoli kalvojen tukkeutuminen ja rikkoutuminen. Onttokuitumoduuleja voidaan käyttää kahdella tavalla riippuen prosessista, joko siten, että syöttöliuos virtaa onttokuitujen sisällä tai niiden ulkopuolella. (Salmenhaara, 2016)

Onttokuitu- ja spiraalimoduulit ovat yleisimmin käytettyjä suuren kalvopinta-alansa vuoksi. Näistä spiraalimoduuli on teollisuudessa suosituin, sillä se tarjoaa onttokuitumoduulia helpomman operoitavuuden, likaantumisen hallinnan, permeaatin läpäisyasteen ja pakkaustiheyden. Lisäksi spiraalimoduulilla on laaja käyttöalue, jonka ansiosta se soveltuu useisiin erilaisiin sovelluksiin. Spiraalimoduulit koostuvat permeaattilevystä, joka on peitetty molemmin puolin suodatuskalvoilla ja syöttösäleiköllä (feed channel spacer). Moduulin rakenne on suunniteltu mahdollistamaan molemminpuolisen massansiirron kalvojen läpi permeaattiputkeen ja syöttösäleikkö parantamaan massansiirtoa lähellä kalvoa. Spiraalimoduulien suurimpia ongelmia ovat painehäviö sekä polarisoituminen. (Lior, 2012)

Putki- ja levymoduuleja käytettiin laajemmin kalvotekniikoiden kehitysvaiheessa. Putkimoduulit ovat ”tukevampia” versioita onttokuitumoduuleista suuremman kokonsa vuoksi, mikä tekee niistä vähemmän alttiita tukkeutumiselle ja mahdollistaa helpomman puhdistettavuuden. Levymoduulit ovat kalvosuodatuksen vanhimpia moduulityyppejä. Niiden rakenne koostuu tasomaisista päällekkäin kasatuista, toisistaan erotetuista suodatus- ja syöttölevyistä. Putki- ja levymoduulit tarjoavat spiraali- ja onttokuitumoduuleja huomattavasti pienemmän kalvopakkaustiheyden, mikä nostaa niiden käyttökustannuksia. Nykyisin niitä käytetään lähinnä elintarviketeollisuudessa esimerkiksi heran erottamiseen. (Bergman, 2007)

7.2.3 Jätteglykoli ja käänteisosmoosi

Käänteisosmoositekniikalla jätteglykolin puhdistamisessa huomioitavia seikkoja ovat jätteglykolin sisältämien epäpuhtauksien erottaminen ilman kalvojen tarkoituksen vastaista likaantumista, kustannus- ja energiatehokkuus sekä puhtausaste. Näiden avulla voidaan havainnollistaa laitteiston toimivuutta ja mahdollisuutta korvata ioninvaihtolaitteisto.

Puhtausasteen riittävyys täytyy selvittää kokeellisesti, sillä tällöin saadaan optimoitua oikeanlaisten kalvojen ja parametrien käyttö.

Tuloksia voidaan havainnollistaa esimerkiksi mittaamalla permeaatin metallipitoisuutta ja sähkönjohtokykyä. Teoriassa puhdistaminen toimii, kun käytetään oikeanlaista esisuodatusta sekä RO-kalvoa ja löydetään prosessille sopivin käyttöpaine, jolloin puhdistettu glykoli-vesiseos saadaan permeaattina talteen. Retentaatti puolestaan sisältää poistetut epäpuhtaudet. Menetelmää on käytetty käytännössä vastaavissa sovelluksissa. Vaihtoehtoisesti voitaisiin ajatella prosessia, jossa glykoli erotetaan vedestä, jolloin saataisiin väkevämpää puhdistettua glykoliliuosta. Menetelmän toiminta on kuitenkin haasteellista, sillä useiden käänteisosmoosikalvojen kyky erottaa glykolin kaltaista nestettä vedestä on rajallinen. (Kusera, 2015)

Käänteisosmoosilaitteisto tarvitsee toimiakseen tarkoitukseen soveltuvan jäteglykolin esikäsittelymenetelmän, sillä käänteisosmoosikalvot eivät kestä jäteglykolin mahdollisesti sisältämää öljyä, minkä lisäksi muut epäpuhtaudet nopeuttaisivat kalvojen likaantumista. Mikäli öljyä sisältävää nestettä ei ajeta, on vaihtoehtoisesti mahdollista hankkia käänteisosmoosilaitteisto ilman öljyn poistavaa esisuodatusta, mikä on kustannuksiltaan halvempi ratkaisu. Kalvojen määrää ja pinta-alaa lisäämällä saavutetaan korkeampi puhtausaste, joka mahdollistaa laitteiston tehokkaamman toiminnan. Lisäksi moduulin valinnalla kyetään vaikuttamaan puhdistettavuuteen ja laitteiston ominaisuuksiin.

8 MENETELMINEN VERTAILU

Käänteisosmoosi, nanosuodatus, ioninvaihto ja tislaukset poikkeavat toisistaan muun muassa käytettävyyden ja tekniikan osalta. Käytettävyyteen liittyvät parametrit lisäävät työkentelymukavuutta ja vaikuttavat mahdollisesti säästävästi tai tuoden lisäkuluja nykytilanteeseen verrattuna. Työn rajauksen vuoksi taulukossa 2 on esitetty vain käänteisosmoosin ja ioninvaihtomenetelmän eroja.

TAULUKKO 2. Käänteisosmoosin ja ioninvaihtotekniikan ominaisuuksia.

Toimenpide	Käänteisosmoosi	Ioninvaihto
Operointi	Automaattinen	Automaattinen
Kapasiteetti	Kapasiteetti laitteistosta riippuvainen, 0,1-20 m ³ /h Talteenottoasteen huomioonottaminen	Riittävä nykyiseen käyttöön Hartsien oikeanlaisuuden varmistaminen
Energian kulutus	Lämmitys Paineenkorotuspumput	Alhainen
Puhtausaste	Erotuskyky jopa 0,1 nm Suodattaa 95-99 % suoloista Vedenpuhdistuksessa johtavuus jopa < 20 µS/cm	Puhtausaste vaaditun raja-arvon sisällä Sähkönjohtavuus alle 250 µS/cm
Huoltotoimenpiteet	Käänteisosmoosikalvojen puhdistus ja vaihto Esisuodattimien puhdistus ja massan vaihto	Ioninvaihtohartsien elvytys ja vaihto Massa- ja aktiivisuodattimen massan vaihto Suodatinpatruunoiden pesu.
Käyttökustannukset	Kalvojen puhdistus Lämmitys Esisuodattimen puhdistus Paineenkorotus	280€/ elvytyskertaa 50€ massasuodattimen hiekka (vuosittain)
Esikäsittelymenetelmä	Mekaaninen suodatin Aktiivihiehiili Hiekkasuodatin	Suodatinpatruunat (15µm) Massasuodatin (sisältää aktiivihiehiili/hiekkasuodattimen)

Ioninvaihto- ja käänteisosmoosilaitteistot ovat automaattisia. Ioninvaihtolaitteisto vaatii pumppujen käynnistyksen jälkeen syöttöliuoksen riittävyden sekä paineen tarkkailua.

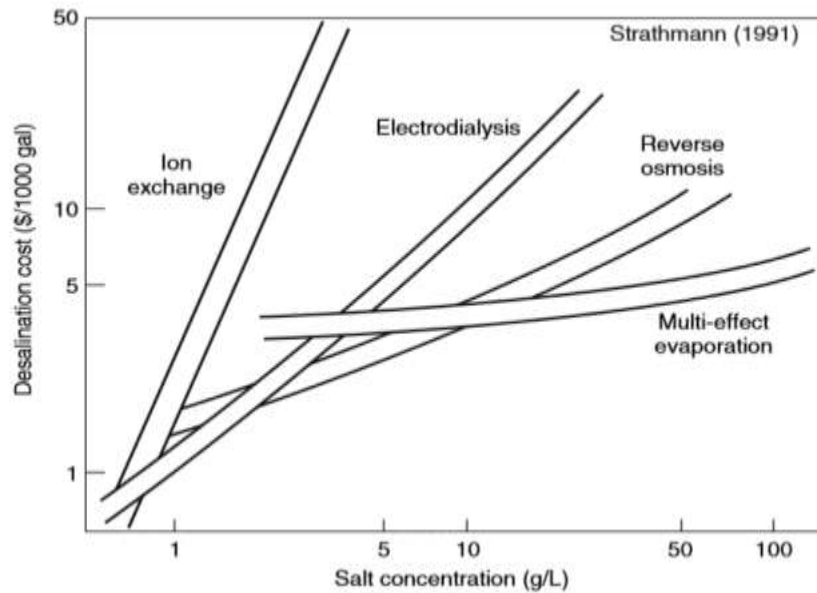
Käänteisosmoosilaitteiston toiminnan seuranta tapahtuu mittareiden välityksellä. Yrityksen käytössä oleville ioninvaihtohartseille olisi mahdollista tehdä lisätutkimuksia, sillä erilaisilla hartseilla voitaisiin saavuttaa nykyistä parempi puhdistustulos tai vähentää niiden likaantumista. Nykyisellä laitteistolla glykolille asetetut puhtausvaatimukset täyttyvät. Puhtausastetta mitataan sähkönjohtavuudella ja tuotteen ulkonäöllä. Käänteisosmoosilaitteistojen puhdistuskyky on teoriassa riittävä oikeanlaisia kalvoja sekä esisuodatusmenetelmää käyttämällä. Nanosuodatuslaitteistoissa on käytetty epäsymmetrisiä polyamidikalvoja, minkä vuoksi ne olisivat varteenotettava vaihtoehto myös käänteisosmoosilaitteiston testaamisessa.

Nykyisen ioninvaihtolaitteiston käyttökustannukset ovat alhaiset. Kustannuksia aiheutuu sähkönkulutuksesta, hartsien elvytyksestä, massasuodattimen vaihdosta sekä kemikaalien ostamisesta. Kemikaaleina käytettäviin HCL (V=35 l) ja NaOH (V=21 l) liuoksiin kuluu elvytyskerta kohden noin 20 € per liuos. Sähköstä aiheutuva kustannus on laskujen kannalta tarpeeton. Työhön kuluva osa per elvytyskerta on noin 240€, jolloin kokonaiskustannukseksi saadaan 280€ per elvytyskerta. Elvytyskertojen määrästä riippumatta kustannukset pysyvät vuositasolla melko alhaisina. Lisäksi massasuodattimen hiekan ja aktiivihiilen vaihto täytyy suorittaa noin kerran vuodessa. Tästä aiheutuvat kustannukset ovat noin 50€ kertaa kohden.

Käänteisosmoosilaitteistojen kapasiteetit ovat riippuvaisia halutusta puhtausasteesta, prosessityypistä sekä laitteistosta. Tyypillisesti teollisuusmittakaavassa pienikokoisilla laitteistoilla päästään 0,1-20 m³/h arvoihin ja kalvosuodatuksessa glykolin puhdistuksessa on saavutettu 1 m³/h arvoja. Käänteisosmoosilaitteistojen talteenottoaste vaihtelee prosessista riippuen. Talteenottoasteen ollessa esimerkiksi 85 %, saadaan syöttöliuoksesta 85 % permeaattina ja 15 % konsentraattina. Laitteistossa aina osa puhdistettavasta liuoksesta päätyy konsentraatiksi ja osa permeaatiksi.

Käänteisosmoosilaitteistojen käyttökustannukset koostuvat suurimmaksi osaksi kalvojen puhdistukseen tarvittavista kemikaaleista ja työstä, esisuodattimien puhdistuksesta sekä tarvittavista huolloista. Lisäksi lämmitys ja erityisesti paineenkorotuspumppujen toiminta kuluttavat energiaa, mikäli käytetään korkeita paineen arvoja. Vuonna 2011 tehdyssä vertailussa voimalaitoksen vedenpuhdistusjärjestelmän käänteisosmoosi- ja ioninvaihtolaitteistojen käyttökustannukset eivät eronneet merkittävästi toisistaan. Tehdyssä vertailussa

laitteistojen kapasiteetit olivat suurempia. (Auvinen & Haverinen, 2011). Suuressa mittakaavassa kemikaalien vähäisempi käyttö käänteisosmoosilaitoksissa on merkittävä säästökohde ioninvaihtolaitteistoihin verrattuna. Kuvassa 8 on esitetty arvio ioninvaihto- ja käänteisosmoosilaitteiston suhteellisista kustannuksista suolanpoistotarpeesta riippuen.



KUVIO 7. Käänteisosmoosin ja ioninvaihtotekniikan suhteelliset kustannukset. (Baker, 2004)

Kuviosta 7 havaitaan vedenpuhdistuksessa ioninvaihtomenetelmän olevan edullisin ratkaisu suolanpoistotarpeen ollessa alhainen. RO-menetelmä puolestaan on kustannustehokkain korkeammilla pitoisuuksilla.

9 TEOLLISUUDEN SOVELLUKSET

Kalvosuodatuslaitteistoja käytetään laajasti erilaisissa teollisuuden sovelluksissa. Yleisimpänä vedenpuhdistus juomavedeksi sekä elintarvike- ja lääkitieteellisuuden sovellukset. Lisäksi käänteisosmoosin käytöstä jäteglykolin puhdistamisessa löytyy muutamia käytännön sovelluksia. Tässä osiossa on esitelty muutamia sovelluksia, joissa kalvosuodatus on hyödynnetty glykolin puhdistamisessa.

9.1 TPI Control

TPI Control Oy:n käyttämä kalvosuodatuslaitteisto puhdistaa glykolikiertoisia lämmitysjärjestelmiä pesuainetta hyödyntäen. Pesuaineena käytetään dispergointiaineita, kelaatin muodostajia ja erilaisia biosideja. Näiden avulla järjestelmässä olevat epäpuhtaudet saadaan irtoamaan, minkä jälkeen epäpuhtaudet poistetaan kalvosuodatuksella, membraanilla, joka kykenee erottamaan puhdistetusta nesteestä sekä epäpuhtaudet että pesuaineen. Laitteistossa käytetään epäsymmetrisiä kalvoja. Puhdistettu vesi-glykoli seos saadaan permeaattina ja epäpuhtaudet poistuvat konsentraattina säiliöön. Laitteisto toimii myös ilman pesuainetta. Laitteiston käyttöpainne on noin 20-30 bar ja syötönesteen tilavuudesta 90-95 % saadaan hyödynnettyä. (PatInfo, 2011)

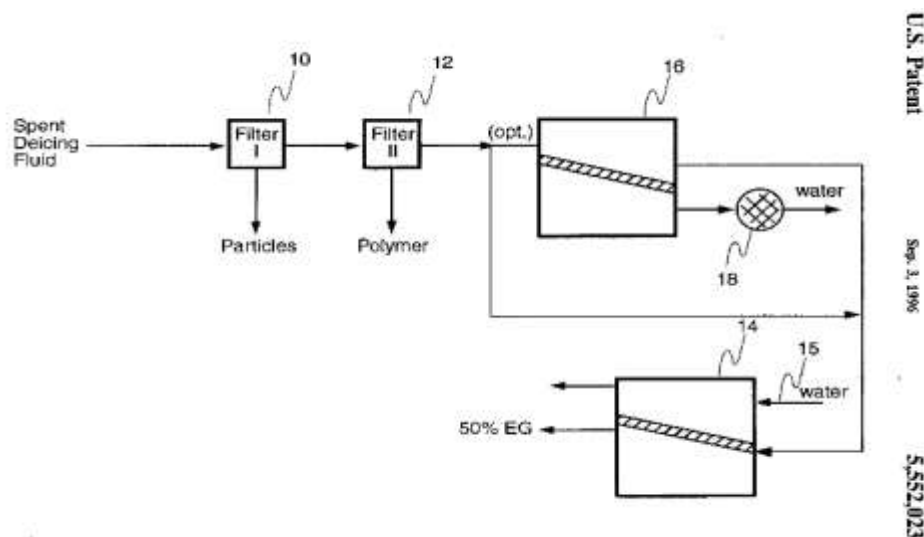
Optimaalisen permeaatin tuoton kannalta on tärkeää tutkia puhdistettavan nesteen koostumus, jotta voidaan valita oikeanlaiset suodatinkalvot. Laitteistolla saavutetaan parhaimmillaan 1 m³/h kapasiteetti (TPI Control, 2017). Varmistamalla suodatinkalvojen sopivuus vältytään kalvojen tarkoituksenvastaiselta likaantumiselta sekä rikkoutumiselta. Kalvosuodatuslaitteiston kalvojen käyttöikä voidaan parantaa myös käyttämällä suodatimia ennen varsinaista laitteistoa. Mekaaninen suodatin sekä aktiivihiilisuodatin ovat yleisimmin käytettyjä, mutta eivät välttämättömiä kyseisessä laitteistossa. (PatInfo, 2011)

Regeneroidulle liuokselle asetetut laatuvaatimukset mitataan seuraavien parametrien avulla ja niiden tavoitearvot ovat: pakkaskesto: -17 °C - -24 °C, pH 8,5–9,5, Mo <150 mg/l, Fe < 0,5 mg/l, Cu < 0,2 mg/l, Zn < 0,5 mg/l, Cr < 0,5 mg/l, Pb < 0,1 mg/l, nitriitti < 100 mg/l, väri: väritön. Viitearvoihin pääsemiseksi joudutaan liuosta kierrättämään mahdollisesti useita kertoja laitteistossa. (TPI Control, 2017)

9.2 Honeywell International Inc.

Honeywell International Inc. on käyttänyt glykolin elvytykseen menetelmää, jossa käänteisosmoosilaitteisto on osana glykolin regenerointiprosessia. Menetelmää on hyödynnetty lentokoneiden jäänestoaineen regeneroinnissa siten, että esisuodatettu vesipitoinen glykoli-vesiseos on johdettu polyamidikalvoa käyttävän RO-laitteiston ja kalvotislauslaitteiston (MD) läpi. Esisuodattimen erotuskyky on 5 mikrometriä, jonka lisäksi käytetään ultrasuodatusta poistamaan lisäaineita ja muita pienempiä epäpuhtauksia. RO-suodatuksen ollessa osana laitteistoa 1-10 % glykolikonsentraatioisen liuoksen konsentraatiota kyetään nostamaan 50-80 % lopputuotteeksi. Tavallisimmin tuotteena saadaan noin 50 % liuos. (Recovery of spent deicing fluid, 1996)

RO-laitteiston avulla pitoisuus kyetään nostamaan jopa 20 % liuokseksi hyödyntäen kalvoa, joka kykenee erottamaan vettä glykolista. Lisäveden poistamiseksi prosessi viimeistellään kalvotislauksella. RO-prosessi vaatii toimiakseen korkeaa painetta, noin 50-70 bar vedenerotuksen onnistumiseksi lämpötilan ollessa noin 20 °C. Kuviossa 8 piirros laitteistosta, jossa numerot 10 ja 12 ovat esisuodattimia, 16 käänteisosmoosiyksikkö, 18 biologinen rikastusyksikkö ja 14 kalvotislauslaitteisto. (Recovery of spent deicing fluid, 1996)



KUVIO 8. SDF puhdistusprosessi. (Recovery of spent deicing fluid, 1996)

9.3 Environmental Hydrotech, Inc.

Yhdysvalloissa sijaitseva pienen kokoluokan yritys Environmental Hydrotech Inc. valmistaa vedenpuhdistukseen tarkoitettuja käänteisosmoosilaitteistoja. Raaka-aineiden ja jätevesien uudelleenkäyttö on erittäin hyödyllistä, minkä vuoksi laitteistot soveltuvat myös potentiaalisimpien liuosten talteenottoon. Laitteistoilla kyetään jäteglykolin (auton jäähdytysnesteiden) regenerointiin. RO-laitteisto poistaa oikeanlaista kalvoa hyödyntämällä moniarvoiset ionit, suspendoituneet kiintoaineet ja värin jäteglykolista. Puhdistettu glykoliliuos on uudelleenkäytettävissä samankaltaisissa sovelluksissa. Lisäksi samaa menetelmää hyödynnetään esimerkiksi kuparin talteenotossa. (Environmental Hydrotech, Inc.)

10 POHDINTA

Nykyinen ioninvaihtolaitteisto on yrityksen käyttöön pääsääntöisesti riittävä, mutta laitteiston vanha ikä, rajallinen kapasiteetti sekä käytettävyyteen liittyvät ongelmat tuovat haasteita. Ioninvaihtolaitteiston suurimpia etuja ovat sen matalat käyttökustannukset sekä ioninvaihtohartsien käänteisosmoosikalvoja pidempi ikä. Lisäksi käytettävä vastavirtaelvytys mahdollistaa tehokkaan hartsien elvyttämisen. Toisaalta korkeilla ajomäärillä hartsien elvytystarve kasvaa ja laitteiston ongelmat voivat lisääntyä.

Yrityksen tavoitellessa kasvua tai halutessaan tehostaa toimintaa on ajankohtaista miettiä laitteiston uusimista. Nykyinen laitteisto vaatii operaattorin seuraavan laitteiston toimintaa varmistaen puhdistettavan glykolin riittävyyden syöttösäiliössä. Lisäksi liiallinen paineen nousu laitteistossa rajoittaa prosessia epäsäännöllisesti, mikä tuottaa lisätyötä operaattorille, hidastaa tuotantoa ja heikentää kapasiteettia. Laitteiston suurinta mahdollista kapasiteettia ei saavuteta tällä hetkellä.

Käänteisosmoosin etuina voidaan pitää sen vähäistä kemikaalien tarvetta, automatiikkaa sekä kilpailukykyistä kapasiteettia. Lisäksi käänteisosmoosiprosessien puhtausaste on riittävän korkea. Oikeanalaisen esisuodatusmenetelmän käyttäminen mahdollistaa laitteiston pitkän käyttöiän ja kalvojen kestävyuden. Käänteisosmoosilaitteistoja on kuitenkin käytetty melko vähän glykolin puhdistuksessa, minkä vuoksi lisätiedon hankkiminen kokeellisilla menetelmillä olisi hyödyllistä. Kalvojen tukkeutuminen on suurin käänteisosmoosilaitteistoiden käyttöä rajoittava tekijä. Lisäksi käänteisosmoosikalvojen puhdistaminen on ioninvaihtohartseja vaikeampaa ja hitaampaa sekä konsentraatin hävittäminen aiheuttaa lisäkustannuksia. Laitteistoa voidaan pitää kuitenkin teoriassa varteenotettava vaihtoehtona jäteglykolin puhdistukselle.

Työn kokeellista osaa ei pystytty suorittamaan, sillä sopivaa käytettävissä olevaa laitteistoa ei löytynyt, minkä vuoksi kokeellista näyttöä käänteisosmoosin toiminnasta jäteglykolin puhdistuksessa ei saatu kuin kirjallisuuslähteiden välityksellä. Teollisuuden sovelluksia tutkimalla voidaan menetelmän todeta olevan mahdollinen puhdistusprosessi jäteglykolille. Menetelmää on käytetty puhdistamaan glykoli-vesiseoksia sekä erottamaan vettä glykolista. Kokeellinen toiminta varmistaisi menetelmän soveltuvuuden yrityksen käyttöön, jolloin kyettäisiin selvittämään puhdistetun liuoksen riittävä puhtausaste sekä

oikeanlaisten kalvojen ja niiden puhdistusmenetelmien määrittäminen. Kokeellisten testien onnistumisen jälkeen olisi mahdollista alkaa suunnitella laitteiston hankintaa, mikäli tulokset olisivat kilpailukykyisiä. Tislauksen ja nanosuodatuksen vaihtoehtoisuutta voitaisiin myös tutkia tarkemmin laitteistojen ollessa todettu toimiviksi.

LÄHTEET

Alchin, D. 2009 (Patel, J. 2016) Ion exchange resins (summary by Heather Wansbrough. Luettu 6.6.2018

https://www.researchgate.net/publication/305658612_ION_EXCHANGE_RESINS

Aluehallintavirasto. 2013. Ympäristölupapäätös. Nro 91/2013/1. Luettu 3.10.2018

https://www.avi.fi/documents/10191/56864/Issavi_paa-tos_91_2013_1_2013_6_18.pdf/5b50c992-a436-450e-9fe5-28f3244a7f41

American chemistry council. Products & Technology, Ethylene glycol. What is ethylene glycol? Luettu 13.9.2018

<https://www.americanchemistry.com/ProductsTechnology/Ethylene-Glycols-2/What-is-Ethylene-Glycol.html>

Andes, K. Bartels, C. Liu, E. Sheehy, N. 2013. Methods for enhanced cleaning of fouled ro elements. Luettu 10.9.2018

Artisan Industries Incorporated. Distillation systems. Luettu 3.10.2018

<http://artisanind.com/distillation-systems/#>

Auvinen, I. & Haverinen, T. 2011. Ioninvaihto- ja käänteisosmoositekniikan vertailu vesilaitoksen uusimista varten. Etelä-Savon Energia Oy:lle. Ympäristötekniologia, Talotekniikan koulutusohjelma. Mikkelin ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Baker, R. 2004. Membrane Technology and Applications 2nd edition. John Wiley & Sons, Ltd. Luettu 23.9.2018

Bakir, E. PhD. Ethylene glycol production. Luettu 17.9.2018

http://csci.tu.edu.iq/cd/images/banners/Ethylene_glycol_production.pdf

Bergman, R. 2007. Reverse Osmosis and Nanofiltration - Manual of Water Supply Practices, M46 (2nd Edition). Denver Colorado: American Water Works Association.

Biancari, A. Di Palma, L. Ferrantelli, P. Merli, C. 2003. Ethylene Glycol Recovery from Dilute Aqueous Solution. Environmental engineering science. Mary Ann Liebert, Inc.

Cardew, P & Le, M. 1998. Membrane Processes – A Technology Guide. Royal Society of Chemistry.

Dalwani, M. 2011. Thin film composite nanofiltration membranes for extreme conditions. Institute for Sustainable Process Technology (ISPT). University of Twente. The Netherlands.

Easymetal. The principle of reverse osmosis. Luettu 1.9.2018

<https://www.easymetal.com/en/technologies/reverse-osmosis/the-principle-of-reverse-osmosis.html>

Environmental Hydrotech, Inc. Reverse osmosis. Luettu 5.10.2018.

http://www.ehiwatermain.com/reverse_osmosis.htm

Finish Thompson Incorporated. Recovery of Waste Engine Coolants Using Advanced Vacuum Distillation Technology. Luettu 21.9.2018
<https://www.finishthompson.com/pumps/resources/document-search/recycler-recovery-of-waste-engine-coolants-report/>

Gröhn, J. 2009. Käänteisosmoosin konsentraatin hyödyntäminen suomenojan voimalaitoksella. Konetekniikka. Energia- ja ympäristötekniikka. Metropolia ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Majamäki, P. 2018. Haastateltu 11.5.2018. Haastattelija Rappe, J. Tampere.

Karppanen, H. 2017. Käänteisosmoosikalvojen likaantuminen ja puhdistaminen. Prosessitekniikka. Oulun yliopisto. Kandidaatintyö.

Koppanen, M, 2008. Nanosuodatuksen ajoparametrit. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Luettu 12.9.2018

Kurowski M. 2001. History, Processing, and Usage of Recycled Glycol for Aircraft Deicing and Anti-Icing. U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration. Luettu 17.9.2018
<http://www.tc.faa.gov/its/worldpac/techrpt/ar00-55.pdf>

Kusera, J. 2015. Reverse osmosis. Industrial processes and applications (2nd edition)

Laxman, I. 2010 Suolanpoiston toiminnan optimointi voimalaitosympäristössä. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Metropolia ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Lior, N. 2012. Advances in water desalination. Wiley. A John Wiley & sons, Inc., publication.

Martin, A. & Murphy, F. N.d. Glycols, propylene glycols. Dow chemical company. Luettu 25.9.2018
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOW-COM/dh_006e/0901b8038006e13c.pdf?filepath=prop

Marttila, T. 2017. Terrafame Oy. Terrafamen kaivoksen tarkkailu vuonna 2016, osa iii: vesipäästöjen tarkkailu. Luettu 17.9.2018
https://www.terrafame.fi/media/ymparistoraportit/2016/vuosiraportti2016_osa3_vesipaastojen_tarkkailu.pdf

McGarvey F.X. Sybron Chemicals Inc. Introduction to industrial ion exchange. Luettu 10.05.2018.
www.demiwater.nl/files/AWT_Intro_Indust_IX.pdf

Mäkelä, M. 2006. Kalvoerotusmenetelmien käyttö kemianteollisuudessa. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Tutkintotyö.

Nieminen, A., Lettenmeier, M. & Saari, A. 2005. Luonnonvarojen kulutus Suomen lentoliikenteessä. Suomen luonnonsuojeluliitto ry. Suomen liikenne- ja viestintäministeriö. Luettu 23.5.2018.
<http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/78668>

Patinfo. Patentti- ja rekisterihallitus. Hakemus numero 20085024, myönnetty 2011.
<https://patent.prh.fi/patdocs/public-docs.jsp?HakemusParam=20085024&NroParam=X417057&NID=&offset=&Inx=1&P=T&PN=121580&LJ=OK&PD=2009-07-12&ki=B&lang=fi>

Pihkala, J. 2011. Prosessitekniikka. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Juvenes Print.

Puskala, H. 2018. Voimalaitoksen käänteisosmoosi- järjestelmän käyttöönoton valmistelu. Tekniikan ja liikenteen ala. Energiatekniikan koulutusohjelma. Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Päätös. Länsi- ja Sisä-Suomen aluehallintovirasto. 2013. Ympäristönsuojelulain 61 §:n mukainen ilmoitus koeluonteisesta toiminnasta, joka koskee jäteglykolin puhdistamista. Länsi- ja Sisä-Suomen aluehallintovirasto. Valkeakoski. Movere Oy.

ReCLog Oy. Kierrätys, kemia, logistiikka. Luettu 20.04.2018
<http://reclog.fi/>

Salander, T. 2017. Pienen kokoluokan spinning band tislaukskolonni. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Metropolia ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Recovery of spent deicing fluid. Google Patents. US5552023A. Myönnetty 1996. Luettu 3.10.2018
<https://patents.google.com/patent/US5552023A/en>

Ruokatieto. Kasvien vedenotto. Luettu 15.9.2018
<https://www.ruokatieto.fi/ruokakasvatus/ruokaketju-ruuan-matka-pelloilta-poytaan/luonto/kasvien-biologiaa/kasvien-vedenotto>

Salmenhaara, O. 2016. Separation of ions from acid solutions by nanofiltration. Lappeenranta University of Technology. Degree Program of Chemical Engineering. Master's Thesis.

Salopää, J. 2018. Haastateltu 24.9.2018. Haastattelija Rappe, J. Vilppula.

TPI Control. 2017. Innovatiivista pakkasnesteen kierrätystä. Luettu 8.10.2018
<https://tpi.fi/fi/ajankohtaista/innovatiivista-pakkasnesteen-kierratysta>

Vogelpohl, A. Distillation: The Theory, De Gruyter, Inc., 2015. ProQuest Ebook Central. Luettu 9.6.2018
<http://ebookcentral.proquest.com/lib/tamperepoly-ebooks/detail.action?docID=1867324>.

Vuorinen, J. 2014. Ioninvaihto. Pidetään suolanpoisto kunnossa. Promaint kunnossapidon erikoislehti. Luettu 07.05.2018
<https://promaintlehti.fi/Kunnonvalvonta-ja-kayttovarmuus/IONINVAIHTO-Pidetaan-suolanpoisto-kunnossa>

Wagner, J. 2001. Membrane filtration handbook. Practical tips and hints. Second edition, Revision 2. Osmonics, Inc.

Yksikköoperaatiot ja teolliset prosessit. Verkkodokumentti. Luettu 14.06.2018.

https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/122999/mod_folder/content/0/Yksikk%C3%B6operaatiot%20ja%20teolliset%20prosessit%20pruju%20090915.pdf?forcedownload=1.

LIITTEET

Liite 1. Kalvosuodatusprosessien käyttökohteita.

Kalvosuodatusprosesseja			
		Permeaatti	Konsentraatti
RO	Väriaineen poisto	Puhdas vesi	BOD, suolat, kemikaalit, jäte
	Vesi	Matalan suolapitoisuuden vesi	Suolainen vesi
	Hera	Matalan BOD permeaatti	Herakonsentraatti
NF	Antibiootti	Suolapitoinen jäte	Puhdas, konsentroitunut antibiootti
	Väriaineen poisto	Puhdas suolapitoinen vesi	BOD/COD, väri
	Vesi	Pehmennetty vesi	Epäpuhtaudet
	Hera	Suolapitoinen jätevesi	Puhdas herakonsentraatti
UF	Antibiootti	Selkeytynyt fermentaatioliemi	Jäte
	Biokaasujäte	Selkeytynyt poistoneste	Kierrätettävät mikrobit
	Karrageeni	Jäte	Konsentroitunut karrageeni
	Entsyymit	Jäte	Korkea-arvoinen tuote
	Maito	Laktoosi	Proteiinikonsentraatti juuston valmistukseen
	Öljyemulsio	Öljytön vesi (<10 ppm)	Korkean pitoisuuden öljyemulsio
	Pesuvedenkäsittely	Selkeytynyt vesi	Epäpuhtaudet
	Vesi	Selkeytynyt vesi	Epäpuhtaudet
	Hera	Laktoosi	Heraproteiini konsentraatti
	Ksantaani	Jäte	Konsentroitunut ksantaani

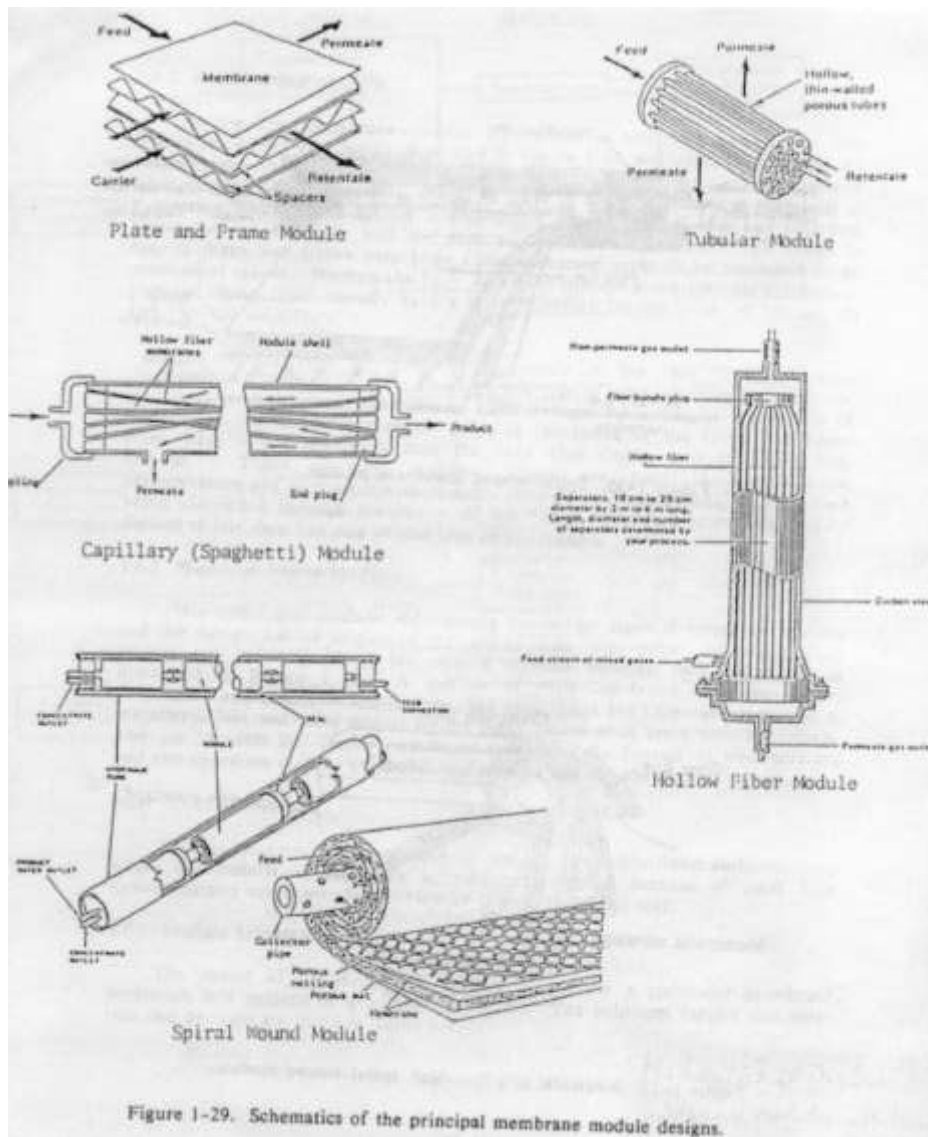
Lähde: Wagner 2001.

Liite 2. Käänteisosmoosilaitteiston esikäsittelymenetelmän valinta.

Esikäsittelymenetelmät	
Liukoisuuden kasvattaminen	pH, Lämpötila ja kompleksireaktio
Liukoisuuden pienentäminen (aiheuttaa kiteytymisen)	Kontrolloitu kiteytyminen mikrokiteiden muodostamiseksi.
Kiteytymisen hidastaminen	Antiskalantin käyttäminen
Liutotteiden poistaminen matalalla liukoisuudella	Ioninvaihtolaitteiston käyttäminen
Liuenneiden kiintoaineiden poistaminen	Filterit, saostus, flotaatio, sentrifugit, selkeytys
Orgaanien liuotteen poistaminen	Tislaus
Raskasmetallien pelkistyminen Raskasmetallien hapettuminen	$\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ jota seuraa hydroksidin saostus
Mikro-organismien hävittäminen	Pastörinti, sterilisointi ja kemiallinen käsittely.
Korkean mikro-organismikannan pitoisuuden turvaaminen	Kananmunanvalkuaisten fermentointi
Liuenneiden orgaanisten yhdisteiden poistaminen ennen käänteisosmoosia	Nanosuodatus tai ultrasuodatus

Lähde: Wagner, 2001.

Liite 3. Käänteisosmoosi moduulityypit.



Lähde: Mäkelä, 2006.