



NANOSUODATUKSEN SOVELTUVUUS NAISTEN- LAHDEN VOIMALAITOKSEN LISÄVESIEN VALMISTUKSESSA

Annika Rossi

Opinnäytetyö
Lokakuu 2011
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautuminen
Tampereen ammattikorkeakoulu

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautuminen

Tekijä	Annika Rossi
Työn nimi	Nanosuodatuksen soveltuvuus Naistenlahden voimalaitoksen lisävesien valmistuksessa
Sivumäärä	66 + 16
Valmistumisaika	10/2011
Työn ohjaaja	Lehtori Anne Ojala
Työn tilaaja	Tampereen Energiantuotanto Oy, valvoja kemistiteknikko Helvi Hiedanniemi

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö tehtiin Tampereen Energiantuotanto Oy:n Naistenlahden voimalaitoksen toimeksiantona. Opinnäytetyön yhteistyökumppanina toimi vedenkäsittelyn asiantuntijayritys Teollisuuden Vesi Oy. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää nanosuodatustekniikan soveltuvuutta Naistenlahden voimalaitoksen kaukolämmön ja vesi-höyrypiirin lisävesien puhdistusprosessissa.

Lisävesien puhdistamista nanosuodattamalla tutkittiin kahdella kaupallisella nanosuodatuskalvolla. Molemmilla kalvoilla tehtiin pitkäaikainen jatkuvatoiminen suodatuskoe. Suodatuskokeiden aikana tutkittiin kalvon käyttäytymistä vaihtelemalla vuoarvoja eli kalvon läpi virtaavan veden määrää kalvon pinta-alaan nähden.

Työssä tutkittiin kalvojen erotustehokkuuksia analysoimalla komponenttien pitoisuudet raakavedestä ja suodatuksen jälkeen puhdistetusta permeaattivedestä. Kalvon likaantumista ja likaantumisen hallintaa tutkittiin tarkkailemalla kalvon huuhtelujen ja kemiallisten pesujen tarvetta sekä paineiden kehitystä suodatusjakson aikana.

Työn tuloksena saatiin tietoa nanosuodatuskalvojen käytöstä lisäveden valmistusprosessissa. Tuloksista ilmenee kahden kalvon eroavaisuudet samaa raakavettä suodatettaessa. Tuloksena saatiin myös tietoa kalvojen likaantumisherkkyyksistä ja kalvojen likaantumisen kannalta oleellisista vuoarvojen sopimattomuuksista. Tuloksia vertailemalla ohjearvosuosituksiin saatiin tietoa kalvojen soveltuvuudesta Naistenlahden voimalaitoksen lisävesien valmistuksessa. Havaintojen perusteella arvioitiin lisäpuhdistuksen tarvetta ohjearvosuositusten saavuttamiseksi.

Opinnäytetyön kokeellinen osa sisältää luottamuksellista tietoa.

Tampere University of Applied Sciences
School of Technology
Degree Programme in Chemical Engineering

Writer	Annika Rossi
Thesis	Suitability of Nanofiltration for Producing Excess Water at Naistenlahti Power Plant
Pages	66 + 16
Graduation Time	10/2011
Thesis Supervisor	Lecturer Anne Ojala
Co-operating Company	Commissioned by Tampereen Energiantuotanto Oy, supervisor Practical Chemist Helvi Hiedanniemi

ABSTRACT

This thesis was completed as an assignment of Tampereen Energiantuotanto Oy. The research was carried out in cooperation with Teollisuuden Vesi Oy, a specialist in industrial water purification. The aim of this thesis was to determine the suitability of nanofiltration for producing excess water for Naistenlahti power plant and for the district heating system.

For making excess water by nanofiltration, research was carried out on two membranes. Both of membranes were made the subject of a long-term experiment. The behaviour of membranes was researched by changing the flux of water during the experiment, where the flux is the water flow rate per membrane square area.

The separation efficiency of the membrane was studied by analysing the components of untreated lake water and nanofiltered pure water. Membrane fouling and the control of fouling were researched by observing the need to flush or to chemically purify the membrane.

One result of this thesis was the greater understanding of the behaviour of the nanofiltration membrane in purifying the power plant waters. The results also gave an insight into the separation efficiency of two membranes and membrane sensitivity to fouling. The suitability of nanofiltration at Naistenlahti power plant was studied by comparing the results to standard values. The findings indicate that more research has to be done before nanofiltration can be used at Naistenlahti power plant.

This thesis contains confidential information.

Key words Nanofiltration, excess water, district heat, water-steam cycle

ALKUSANAT

Haluan kiittää Tampereen Energiantuotanto Oy:tä erittäin mielenkiintoisesta opinnäytetyöaiheesta. Erityisesti haluan kiittää työn valvojaa Helvi Hiedanniemeä tämän työn mahdollistamisesta ja opastuksesta työn aikana. Kiitos kuuluu myös kaikille voimalaitoskemiatiimin työntekijöille, jotka olitte minulle avuksi työn eri vaiheissa sekä Teollisuuden Vesi Oy:n yhteyshenkilöille neuvoista työn kaikissa vaiheissa. Kiitos työn ohjaajalle lehtori Anne Ojalalle saamistani neuvoista työhön liittyen.

Lopuksi haluan kiittää vanhempiani tuesta ja kannustuksesta opintojeni aikana. Suuri kiitos Juholle tuesta, kannustuksesta ja kärsivällisyydestä niin opintojeni kuin tämän työn aikana.

Ylöjärvellä 14.10.2011

Annika Rossi

SISÄLLYSLUETTELO

KIRJALLISUUSOSA	8
1 JOHDANTO	8
2 TAMPEREEN SÄHKÖLAITOS OY	9
2.1 Yleistä	9
2.2 Tampereen Energiantuotanto Oy	9
3 NAISTENLAHDEN VOIMALAITOS	11
3.1 Naistenlahti 1	11
3.2 Naistenlahti 2	12
4 LISÄVEDEN VALMISTUS NAISTENLAHDEN VOIMA- LAITOKSELLA.....	15
4.1 Saostussuodatuslaitos	15
4.1.1 Välppäys ja koriketjusuodatin.....	16
4.1.2 Saostuskemikaalien annostelu ja flotaatio	16
4.1.3 Hiekkasuodatin.....	17
4.2 Kaukolämpöveden pehmennyssuodatin.....	17
4.3 Suolanpoistosarjat	18
4.3.1 Kationinvaihdin.....	19
4.3.2 Anioninvaihdin.....	20
4.3.3 Sekavaihdin	21
5 KAUKOLÄMPÖ	22
5.1 Kaukolämmön lisäveden valmistus	22
5.2 Kaukolämpöveden käsittely- ja laatuvaatimukset.....	23
5.3 Haitalliset aineet ja niiden vaikutukset	24
5.3.1 Korroosion ilmeneminen kaukolämpöverkossa.....	24
5.3.2 Kerrostumat ja saostumat kaukolämpöverkossa	25
6 VOIMALAITOKSEN VESI-HÖYRYPIIRI	27
6.1 Lisäveden käsittely.....	27
6.2 Syöttöveden käsittely	28
6.2.1 Terminen kaasunpoisto	28
6.2.2 Kemiallinen hapenpoisto.....	29
6.2.3 Kovuuden poisto	29
6.3 Kattilat ja kattilavedet	30
6.4 Lauhdevesien käsittely	31
6.5 Epäpuhtauksien aiheuttamat ongelmat.....	31
6.5.1 Kerrostumat ja saostumat.....	31
6.5.2 Korroosio	32
7 NANOSUODATUS	33
7.1 Kalvot ja moduulit	33
7.1.1 Kalvon materiaalit ja rakenne	33
7.1.2 Moduulityypit.....	34
7.2 Konsentraatiopolarisaatio ja fouling	36
7.3 Esikäsittelymenetelmät	38
7.3.1 Kemialliset menetelmät.....	38
7.3.2 Ei-kemialliset menetelmät.....	39
7.4 Nanosuodatuskalvon puhdistaminen.....	40
7.4.1 Fysikaalinen puhdistus	41
7.4.2 Alkalipesu	41
7.4.3 Happopesu.....	42
7.4.4 Entsyymipesu	42

KOKEELLINEN OSA.....	43
8 TYÖSSÄ KÄYTETYT MATERIAALIT JA LAITTEISTO	43
9 KOKEIDEN TOTEUTUS	43
10 TYÖN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	43
11 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	43
LÄHDELUETTELO.....	44
LIITTEET.....	46

LYHENNELUETTELO

Δp	Paine-ero [bar]
EDTA	Eteenidiamiinitetraetikkahappo
Fouling	Nanosuodatuskalvon likaantuminen
H_2SO_4	Rikkihappo
HCl	Suolahappo
J	Vuo [$l/m^2/h$]
Konsentraatti	NF-kalvolla väkevöitynyt vesi
Kumul. Q_{tot} .	Kumulatiivinen kokonaistilavuusvirtaama [m^3]
N_2H_4	Hydratsiini
NaOH	Natriumhydroksidi
NF	Nanosuodatus (Nanofiltration)
NF 90	Filmtec NF 90-nanosuodatuskalvo
NSL 1	Naistenlahti 1
NSL 2	Naistenlahti 2
p_{in}	Paine sisään [bar]
p_{out}	Paine ulos [bar]
pH_c	Konsentraatin pH [-]
pH_p	Permeaatin pH [-]
Permeaatti	NF-kalvolla puhdistunut vesi
Q_f	NF-laitteistolle syötettävän veden tilavuusvirtaus [l/min]
Q_{if}	NF-kalvolle syötettävän veden tilavuusvirtaus [l/min]
$Q_{c.kier.}$	Kierrätettävän konsentraattiveden tilavuusvirtaus [l/min]
$Q_{c.tot.}$	Konsentraattiveden kokonaistilavuusvirtaus [l/min]
$Q_{c.ulos}$	Kalvolta poistuvan konsentraattiveden tilavuusvirtaus [l/min]
Q_p	Permeaattiveden tilavuusvirtaus [l/min]
S_c	Konsentraatin johtokyky [$\mu S/cm$]
S_p	Permeaatin johtokyky [$\mu S/cm$]
T_c	Konsentraatin lämpötila [$^{\circ}C$]
TFC	2540 TFC-SR-100-N2-T-nanosuodatuskalvo
Vuo	Kalvon pinta-alaa kohden virrannut vesimäärä

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Voimalaitoksen vedenkäsittely on tarkkoihin ohjearvosuosituksiin sidottua toimintaa. Pienikin muutos vesi-höyrypiirin johdettavassa vedessä voi olla vaaraksi voimalaitoksen toiminnalle. Suurien voimalaitosten yhteydessä toimii myös suuret kaukolämpöjärjestelmät, joiden kiertoveden laatuvaatimukset ovat omanlaiset verrattuna voimalaitoksen vesi-höyrypiirin laatuvaatimuksiin. Voimalaitosten ja kaukolämpöjärjestelmien toiminnan takaamiseksi voimalaitosten yhteydessä toimii vedenkäsittelylaitoksia veden puhdistamiseksi. Vettä voidaan puhdistaa muun muassa saostamalla, ioninvaihtotekniikalla, sähköisellä ioninvaihtotekniikalla eli elektrode-ionisaatiolla (EDI) tai vaikkapa nanosuodatuksella.

Työn kirjallisuusosassa käsitellään voimalaitosten ja kaukolämpöjärjestelmien vedenkäsittelytekniikoita ja -vaatimuksia sekä haitta-aineiden vaikutuksia kyseisissä järjestelmissä. Tarkemmin käsitellään Naistenlahden voimalaitoksen lisäveden valmistusprosessia. Lisäveden yhdeksi valmistusvaihtoehdoksi viime vuosina nousutta nanosuodatusta lähestytään myös tarkemmin. Nanosuodatusta käsitellään kalvojen ominaisuuksien, likaantumisen eli foulaantumisen ja likaantumisen hallittavuuden näkökulmista.

Kokeellisessa osassa tutkittiin kahden kaupallisen nanosuodatuskalvon soveltuvuutta Naistenlahden voimalaitoksen vesi-höyrypiirin ja kaukolämmön lisäveden valmistukseen. Kalvoja vertailtiin pitkäkestoisissa jatkuvatoimisissa suodatuskokeissa. Suodatuskokeilla pyrittiin selvittämään kalvojen erotustehokkuuksia, likaantumista ja huuhtelujen sekä kemiallisten pesujen tarpeita.

2 TAMPEREEN SÄHKÖLAITOS OY

2.1 Yleistä

Tampereen kaupungin sähkölaitos valaisi Tampereen kaupunkia ensimmäisen kerran vuonna 1888. Vuoteen 2008 saakka sähkölaitos toimi kaupungin omistamana energialiikelaitoksena. Vuoden 2009 alusta Tampereen Sähkölaitos yhtiöitettiin, ja muodostui emoyhtiö Tampereen Sähkölaitos Oy. Emoyhtiön omistuksessa toimivat viisi tytäryhtiötä.

Tampereen Sähkömyynti Oy myy sähköä ja palvelee asiakkaita Pirkanmaan alueella. Tampereen Kaukolämpö Oy vastaa kaukolämmön ja maakaasun toimituksesta asiakkaille Tampereella, Pirkkalassa ja Ylöjärvellä. Tampereen Sähköverkko Oy kehittää ja ylläpitää sähkön jakeluverkkoa. Tampereen Vera Oy rakentaa ja ylläpitää sähkö-, ulkovalaistus- ja teollisuusverkkoja. Tampereen Energiantuotanto Oy vastaa Tampereen Sähkölaitoksen sähkön ja lämmön tuotannosta, kehittämisestä ja ylläpidosta. (Tampereen Sähkölaitos Oy; Tampereen Sähkölaitos Oy: n vuosikatsaus 2010.)

2.2 Tampereen Energiantuotanto Oy

Tampereen Energiantuotanto Oy on yksi Tampereen Sähkölaitos Oy: n tytäryhtiöistä, se tuottaa sähköä ja lämpöä Naistenlahden ja Lielahden voimalaitoksissa. Naistenlahden voimalaitokset Naistenlahti 1 (NSL 1) ja Naistenlahti 2 (NSL 2) ovat esitettynä kuvassa 1. Lielahdessa toimii kombilaitos, jossa on kaksi kombikattilaa. Kaikki neljä voimalaitosta ovat yhteistuotantolaitoksia eli tuottavat sekä sähköä että lämpöä. Voimalaitosten lisäksi kaukolämpövättä lämmittäviä lämpölaitoksia on yhteensä 16 Tampereen, Pirkkalan ja Ylöjärven alueilla. Tammerkoskessa sijaitsevat Tampellan, Finlaysonin ja Keskikosken vesivoimalaitokset tuottavat niin sanottua vihreää sähköä eli uusiutuvalla energiamuodolla tuotettua sähköä. Lisäksi yhtiö on osakkaana Hyötytuuli Oy:ssä, joka tuottaa tuulivoimalla sähköä. (Tampereen Sähkölaitos Oy.)



KUVA 1. Naistenlahden voimalaitos ilmasta kuvattuna. (Kuva: Tampereen Energiantuotanto Oy:n arkisto)

3 NAISTENLAHDEN VOIMALAITOS

3.1 Naistenlahti 1

Voimalaitosyksikkö valmistui 1972 ja aluksi sen pääpolttoaineena käytettiin öljyä sekä myöhemmin jyrshinturvetta. Voimalaitos modernisoitiin vuonna 2000 kaasuturbiini-kombilaitokseksi, jonka jälkeen pääpolttoaineena on käytetty maakaasua ja varapolttoaineena kevyttä polttoöljyä. Laitoksen tuottama sähköteho on 129 MW ja lämpöteho 144 MW. NSL 1:n maksimi höyrymäärä on 60 kg/s ja höyryteho 175 MW. Normaalissa käyttötilanteessa suolattoman lisäveden tarve on 0,5 - 1,0 kg/s. (Tampereen Sähkölaitos Oy.)

Yksikkö on kolmivaiheinen sisältäen kaasuturbiinin, pakokaasukattilan (kombikattila) ja höyryturbiinin. Ensimmäiseksi palamisilma paineistetaan kompressorissa ja johdetaan polttokammioon, jossa ilman joukkoon lisätään polttoainetta (maakaasua) ja syntynyt seos sytytetään. Palamisessa syntyneet savukaasut paisuvat turbiinin läpi saaden aikaan turbiinin siipien pyörimisliikkeen. Turbiinin tuottama teho siirretään sähköä tuottavalle generaattorille. Palamislämpötila on polttokammiossa 1200 - 1300 °C. Naistenlahden kaasuturbiinin polttimet ovat niin sanottuja Low NO_x-polttimia eli NO_x-päästöt ovat minimaalisia. (Bioenergia.fi.)

Kaasuturbiinista tulevan savukaasun lämpötila on edelleen 550 - 650 °C. Savukaasujen sisältämä lämpö johdetaan kombikattilaan.. Savukaasujen lämpö siirtyy höyrypiiriin kautta höyryturbiinille 525 asteisena höyrynä 45 - 85 bar:n paineella. Paineeseen vaikuttaa höyrymäärä. Lämmön talteenottokattilassa on kaasulla toimiva 80 MW lisäpoltin, jolla saadaan lisättyä höyryn määrää. Savukaasujen loppulämmöllä tuotetaan osa (22 MW) kaukolämmöstä kaukolämpökolla, joka pitää hyötysuhteen korkeana, yli 90 %:ssa, ja samalla piipusta poistuvan höyryn lämpötila pysyy matalana (55 - 65 °C). (Huhtinen, Kettunen, Nurminen & Pakkanen 2005, 21-22.)

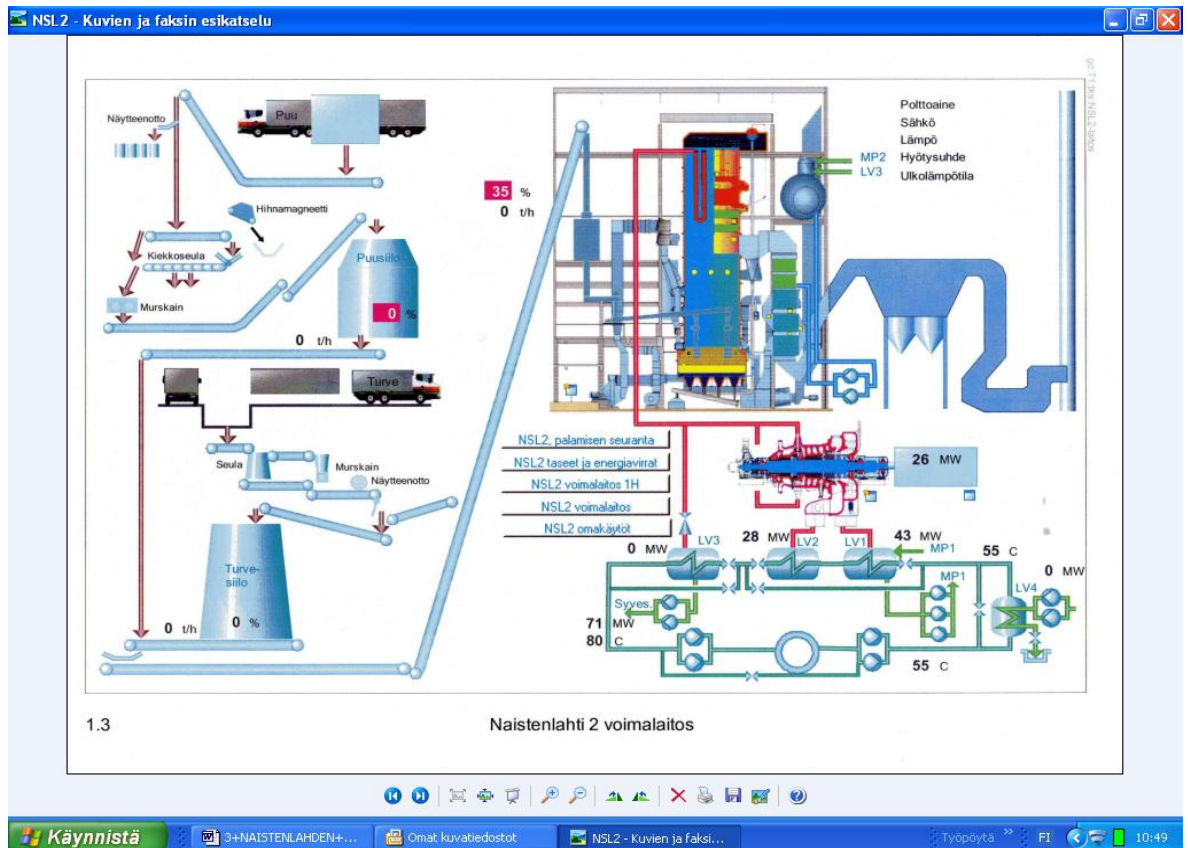
biopolttoaineiden osuus yksikössä oli parhaimmillaan 54 % prosenttia kuukaudessa. NSL 2:n sähköteho on 60 MW ja lämpöteho 120 MW. NSL 2:n maksimi höyrymäärä on 75 kg/s ja höyryteho 180 MW. Lisäveden määrä on normaaliajossa 1 - 3,5 kg/s (Tampereen Sähkölaitos Oy.)

Pääpolttoaineet, turve ja puupohjaiset polttoaineet, poltetaan leijukerroskattilassa höyryn kehittämiseksi höyryturbiinia varten. Leijukerroksen lämpötila on noin 650 - 900 °C. Leijukerroksena käytetään raekooltaan 1-3 mm hiekkaa. Leijupedin korkeus on 0,4 - 0,7 metriä. (Raiko 2002, 490.)

Polttoaineseos syötetään neljästä eri kohdasta leijukerroksen päälle. Palamisilma syötetään kattilaan kolmessa vaiheessa primääri- sekundääri- ja tertiääri-ilmana. Primäärinen polttoilma syötetään leijupedin alapuolelta, sekundääri-ilma leijukerroksen yläpuolelle ja viimeisenä tertiääri-ilma, jolla saadaan NO_x-arvot alemmaksi. Poltossa syntynyt tuhka kulkeutuu pääasiassa savukaasujen mukana ulkoilmaan. Savukaasut puhdistetaan sähkösuodattimella ja johdetaan savupiipun kautta ulos. (Raiko 2002, 490-491.)

Syntyneen lämmön avulla kehitetään tulistettua höyryä. Höyry johdetaan höyryturbiiniin, jossa höyryn energia muutetaan mekaaniseksi energiaksi. Höyry lauhtuu takaisin vedeksi lämmönvaihtimessa, josta se voidaan pumpata takaisin höyryvoimaproessin vesikiertoon. (Huhtinen ym. 2005, 11-12.)

Naistenlahti 2:n prosessi on esitetty kuviossa 2. Kuvioista nähdään, kuinka turve ja biopolttoaine vastaanotetaan polttoainevastaanotossa ja varastoidaan silloihin, joista sitä käytetään prosessin polttoaineena höyryn kehittämiseksi turbiinille ja kaukolämpöveden lämmittämiseksi. Kuvassa oikealla on sähkösuodatin, jossa savukaasut puhdistetaan ennen niiden poistumista ulkoilmaan.



KUVIO 2. Naistenlahti 2:n prosessi periaatekuvana. (Kuvio: MetsoDNA prosessin-ohjausjärjestelmä)

Liitteessä 1 on esitettyä Naistenlahden voimalaitosten prosessikaavio. Kaaviosta nähdään kuinka poltossa syntyneen lämmön avulla kehitetään höyryä. Höyryn sisältämä lämpöenergia muutetaan turbiinien mekaaniseksi tehoksi ja sen myötä sähkötehoksi generaattorilla. Kaaviosta nähdään myös kaukolämmön tuotanto voimalaitoksen prosessin yhteydessä.

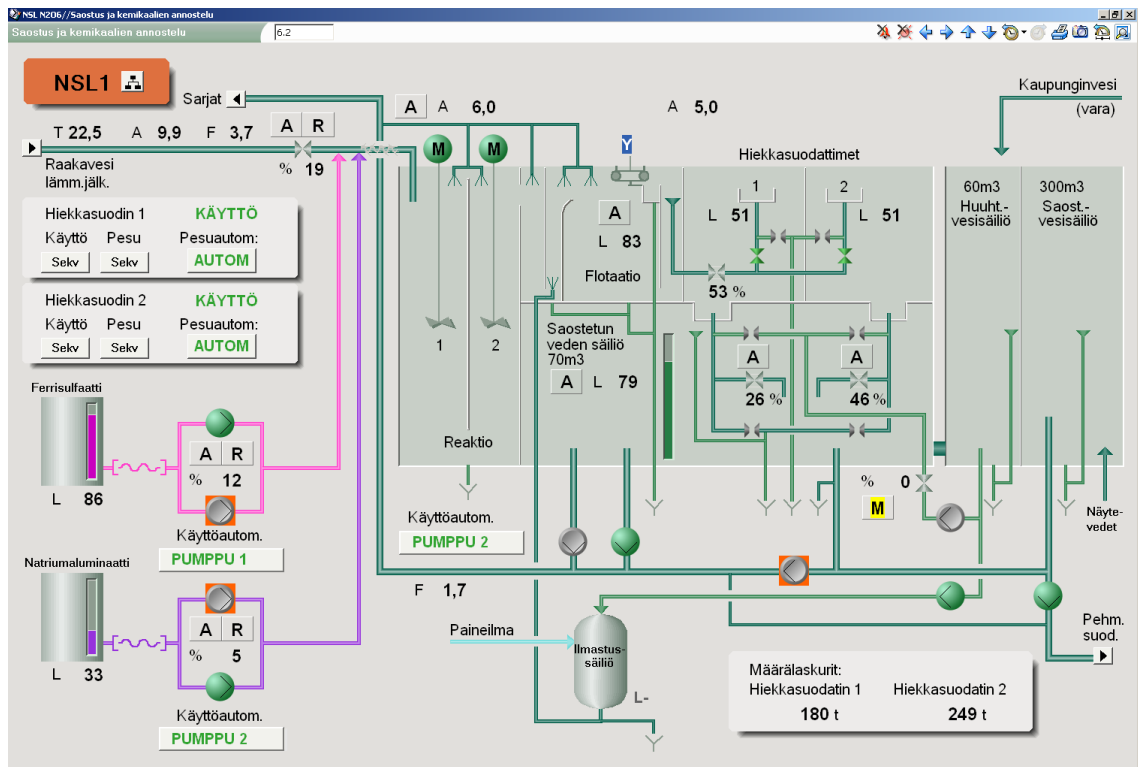
4 LISÄVEDEN VALMISTUS NAISTENLAHDEN VOIMALAITOKSELLE

4.1 Saostussuodatuslaitos

Raaka luonnonvesi sisältää useita epäpuhtauksia, minkä vuoksi se ei sellaisenaan sovi käytettäväksi voimalaitoksen vesi-höyrypiirissä tai kaukolämmön lisävetenä. Epäpuhtauksia ovat muun muassa orgaaninen ja epäorgaaninen aines, karkeat epäpuhtaudet ja veteen liuenneet suolat.

Naistenlahden voimalaitoksella raakavetenä käytetään Näsijärven pintavettä. Saostussuodatuslaitoksella raakavesi suodatetaan ensin karkeimmasta aineksesta, jonka jälkeen vesi johdetaan flotaatioaltaan ja hiekkasuodattimien läpi. Suodattimien jälkeen vesi joko johdetaan pehmennyssuodattimen läpi kaukolämpöveden paisuntasäiliöön tai suolanpoistosarjoille, joiden jälkeen vesi on käytettävissä voimalaitoksen kattilavetenä.

Saostussuodatuslaitoksen toiminta on esitetty vaiheittain kuviossa 3. Kuvioista nähdään myös kemikaalien lisäys ja sekoitus raakaveteen, ennen kuin vesi johdetaan flotaatioaltaan ja hiekkasuodattimien läpi saostetunveden altaaseen.



KUVIO 3. Saostussuodatuslaitoksen toimintaperiaate kuvana. (Kuvio: MetsoDNA prosessinohjausjärjestelmä)

4.1.1 Välppäys ja koriketjusuodatin

Välppäys ja koriketjusuodatin toimivat eräänlaisina esisuodattimina poistamalla järvivedestä isokokoiset kappaleet, kuten kalat ja tukin pätkät. Näsijärvestä kanaalia pitkin virrannut vesi johdetaan kahden rinnakkaisen välppän ja koriketjusuodattimien läpi. Välppä on metallinen ristikko, johon suuret voimalaitokselle kuulumattomat kappaleet kiinnittyvät. Koriketjusuodatin puolestaan siivilöi epäpuhtauksia suodattimen kammiossa pyörivien korien avulla korin päällä olevaan siiviläkankaaseen. (Käyttöohjeet koriketjusuodatin.)

4.1.2 Saostuskemikaalien annostelu ja flotaatio

Koriketjusuodattimen jälkeen raakavesi ohjataan säiliöön, jossa raakaveteen annostellaan ferrisulfaattia $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ja natriumaluminaattia NaAlO_2 . Ferrisulfaatti ja natriumaluminaatti toimivat saostuskemikaaleina. Saostuskemikaaleja käytetään

poistamaan vedestä kolloidisia epäpuhtauksia. Saostuskemikaalien johdosta veteen syntyy hydroksidisakka eli flokki, joka absorboi itseensä kolloidishiukkasia. (Kurkela 1985, 20.)

Kemikaalien lisäyksen jälkeen vesi johdetaan flotaatioaltaaseen, johon syötetään altaan pohjasta ilmavesidispersiota. Muodostunut flokki siirtyy pienten ilmakuplien ansiosta pintaan. Veden pinnalle muodostuu ruskean värinen vaahtomatto. Flotaatioaltaassa vesi virtaa jatkuvatoimisesti kohti vaahtonpoistolaitteistoa. (Saostuslaitoksen käyttöohje 1971, 4.)

4.1.3 Hiekkasuodatin

Selkeytetty vesi johdetaan kahdelle rinnakkain olevalle hiekkasuodattimelle. Hiekkasuodatin on avoin betonisäiliö. Veden virtaus hiekkakerroksen läpi saadaan aikaan, kun hiekan päällä on tarpeeksi paksu vesikerros. Hiekkasuodattimen maksimi suodatusnopeus on 5 - 7,5 m/h. (Kurkela 1985, 20.)

Vesi suodattuu hiekan läpi ylhäältä alaspäin. Hiekkasuodattimien pinnan korkeudet säädetään yhtä korkealle, jotta molempien suodattimien läpi kulkisi yhtä paljon vettä. Aika ajoin hiekkarakeiden välit tukkeutuvat suodatetusta liasta, jolloin hiekkasuodattimien virtaus suodattimen läpi heikkenee. Toimintakyvyn palauttamiseksi suodattimet huuhdellaan vastavirtaan. (Saostuslaitoksen käyttöohjeet 1971, 10-11.)

4.2 Kaukolämpöveden pehmenyysuodatin

Kaukolämmön pehmenyysuodattimen tarkoituksena on poistaa kaukolämpöverkkoon syötettävästä lisävedestä kovuussuoloja. Kovuuden poistossa käytetään vahvaa suolaelvytettyä kationinvaihtohartsia. Virratessaan kationinvaihtimen läpi veden sisältämät kovuudenmuodostajat (Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ionit) kiinnittyvät kationinvaihtohartsiin. Kationinvaihdin luovuttaa tilalle ekvivalentin määrän Na^+ -

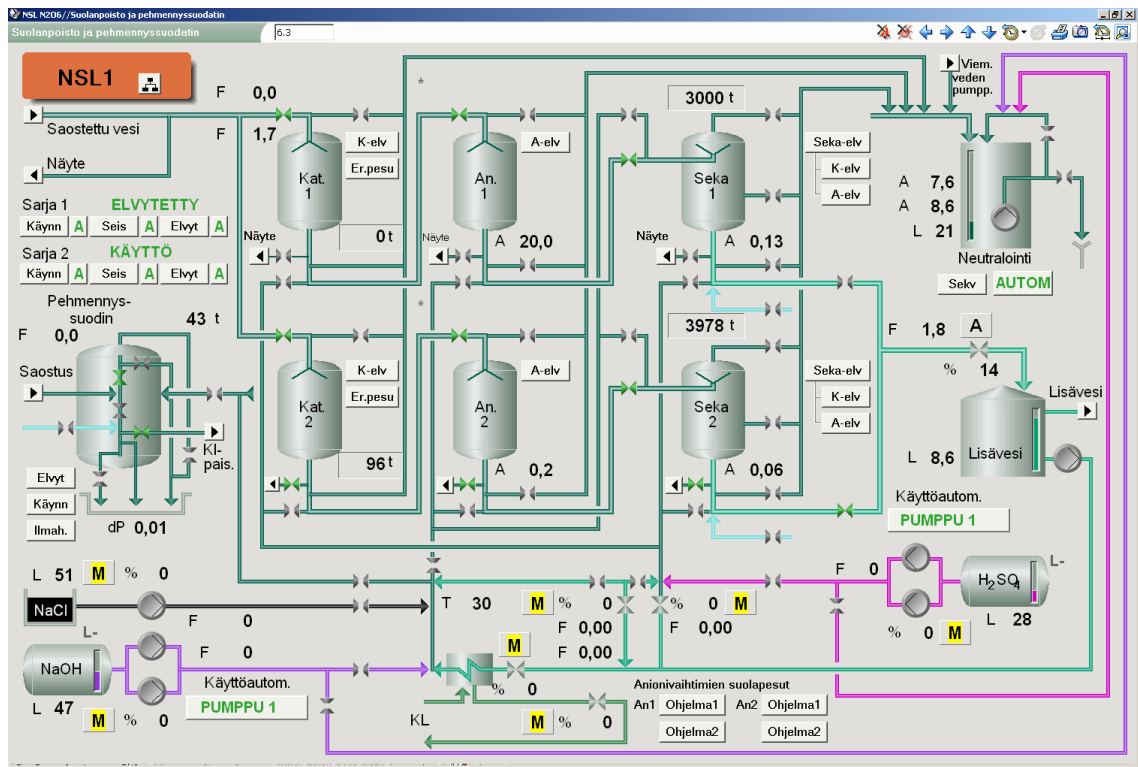
ioneja. Pehmennysuodattimen nimellisvirtaus on $40 \text{ m}^3/\text{h}$ tuotettua lisävettä. (Kurkela 1985, 21-22; Kaukolämmön pehennysuodatin toimintakuvaus 2000.)

Kun hartsi on luovuttanut suurimman osan Na^+ - ioneistaan, se ei pysty enää pehmentämään riittävästi vettä. Tällöin hartsi tulee elvyttää 10 % ruokasuolaliuoksella ja pestä takaisin käyttökuuntoon. Elvytysvaiheeseen kuuluvat seuraavat toimenpiteet esitetyssä järjestyksessä: vastavirtahuuhtelu, ruokasuolaruiskutus, ruokasuolan pesu ja loppupesu. (Kurkela 1985, 22; Kaukolämmön pehennysuodatin toimintakuvaus 2000.)

4.3 Suolanpoistosarjat

Täyssuolanpoisto onnistuu suolanpoistosarjalla. Suolojen tiedetään aiheuttavan ongelmia kattilassa ja turbiinin osissa, minkä vuoksi kaikki veden sisältämät suolat pyritään poistamaan. Naistenlahden voimalaitoksella käytetään suolojen poistoon kahta rinnakkaista ioninvaihtosarjaa. Toisen ollessa päällä toinen voidaan elvyttää. Suolanpoistosarja sisältää kationin-, anionin- ja sekavaihtimen. Kationinvaihdin on täytetty vahvalla kationinvaihtohartsilla, anioninvaihdin on täytetty sekä vahvalla että heikolla anioninvaihtohartsilla ja sekavaihdin sisältää vahvaa kationin- ja anioninvaihtohartsia. (Huhtinen ym. 2005, 303; Suolanpoistosarja toimintakuvaus 2000.)

Suolanpoistosarjojen prosessikaavio on kuviossa 4. Kuviossa ovat rinnakkain kaksi vuorotellen käytössä olevaa suolanpoistosarjaa. Kuvioista nähdään myös kaukolämpöverkkoon lisävettä valmistava pehennysuodatin

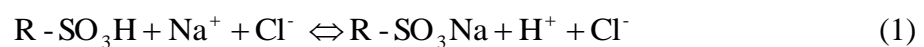


KUVIO 4. Suolanpoistosarjat ja pehmennysuodatin. (Kuvio: MetsoDNA prosessin-ohjausjärjestelmä)

4.3.1 Kationinvaihdin

Ioninvaihto tapahtuu aina samanmerkkisten ionien välillä. Kationinvaihtajat vaihtavat vain kationeja. Kationit ovat suolan positiivisesti varautuneita osia, kuten natrium-ioni (Na^+) tai kalsium-ioni (Ca^{2+}). Kationinvaihtajana käytetään polystyreenipohjaista hartsimassaa, johon on sitoutuneena useita vetyioneja (H^+). Veden valuessa ioninvaihtohartsin läpi ekvivalentti määrä H^+ -ioneja vaihtuu vedessä oleviin kationeihin. Yhdenarvoiset kationit korvaavat tällöin yhden H^+ -ionin ja asettuvat sen paikalle kationinvaihtohartsin molekyyliin, kahden arvoiset kationit syrjäyttävät kaksi H^+ -ionia ja niin edelleen. (Pihkala 2003, 112-113.)

Kationinvaihtoreaktio voidaan kuvata seuraavan reaktioyhtälön mukaan:



, jossa R kuvaa kationinvaihtomassaa.

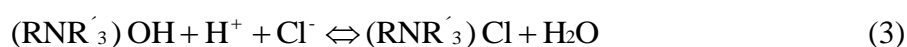
Kationinvaihtimen jälkeen vesi sisältää anioneitaan vastaavia happoja ja jonkin verran natriumvuotoa. Natriumvuodoksi kutsutaan sitä natriumia, joka läpäisee hartsin. Kationinvaihtimen jälkeen vesi on hapanta, jolloin vedessä oleva bikarbonaatti muuttuu hiilidioksidiksi.. (Kinnula 1977, 176; Suolanpoistosarja toimintakuvaus 2000.)

Ioninvaihtoreaktio perustuu hartsimassan aktiivisiin ryhmiin. Kationien kiinnittyessä hartsimassan molekyyliin sen kyky sitoa kationeja heikkenee hiljalleen eli hartsi ehtyy. Kationivaihdin tulee elvyttää aika ajoin laimennetulla H₂SO₄- tai HCl- liuoksella. Elvytyksessä ioninvaihtomassa päästää kationit poistoliuokseen ja ottaa tilalle rikki- tai suolahapon vetyionit. (Huhtinen ym. 2005, 303.)

4.3.2 Anioninvaihdin

Kationinvaihtimen jälkeen vesi johdetaan anioninvaihtimen läpi. Anionit ovat suolojen negatiivisesti varautuneita osia, kuten kloridi-ioni (Cl⁻). Heikko anioninvaihdin sitoo vahvat anionit hartsiin. Vapautuvat hydroksyyli-ionit (OH⁻) neutraloivat hapanta vettä synnyttäen samalla uutta vettä. Kloridit vaihtavat anionivaihtimessa paikkaa OH⁻ - ionien kanssa. Reaktio synnyttää natriumhydroksidia (NaOH). Mikäli vedessä on kationinvaihtimen jälkeen natriumvuotoa, saa se aikaan silikaattivuodon (NaSiO₃) veteen. Heikon anioninvaihtimen jälkeen vesi sisältää edelleen kationinvaihtimen natriumvuotoa ja sitä vastaavan määrän NaOH:a ja NaSiO₃: a sekä muita heikkoja anioneja epäpuhtautena. Vesi johdetaan heikon anioninvaihtimen jälkeen vahvaan anioninvaihtimeen, jossa vedestä poistetaan heikot anionit, silikaatti ja hiilidioksidi. (Kinnula 1977, 176-177; Suolanpoistosarja toimintakuvaus 2000.)

Anioninvaihtoreaktiossa hydroksyyli-ryhmä reagoi vedessä olevan anionin kanssa seuraavasti:



, jossa R kuvaa anionivaihtomassaa.

NaOH:a käytetään anioninvaihtimen elvyttämiseen. Elvytyksessä anioninvaihtomassan runkoon kiinnittyneet kloridit vaihtuvat OH^- -ioneihin. Elvytyksessä elvytysliuos virtaa useimmiten vastavirtaan myötävirrasta. Vastavirtaelvytyksellä on tehokkaampi elvytysteho kuin myötävirtaelvytyksellä. (Huhtinen ym. 2005, 304.)

4.3.3 Sekavaihdin

Suolanpoistosarjan viimeisenä osana olevalla sekavaihtimella poistetaan kationin- ja anioninvaihtimista vuotaneet ionit. Sekavaihtimessa on sekä kationinvaihtohartsia että vahvaa anioninvaihtohartsia sekaisin. Sekavaihdinta käytetään vuotosuodattimena, joka sitoo Na^- ja SiO_3^- vuodot. Sekakolonnin jälkeen vesi täyttää kattilaveden laatuvaatimukset, ja se varastoidaan lisävesisäiliöön, josta vesi pumpataan syöttövesisäiliöön palaamattomien lauhdeiden tilalle. (Kinnula 1977, 178; Huhtinen ym. 2005, 304; Suolanpoistosarja toimintakuvaus 2000.)

Sekavaihdin tulee elvyttää suodatustehokkuuden laskettua tietyille tasolle. Käytön aikana anioni- ja kationimassat ovat sekaisin. Ennen elvytystä sekavaihtimen läpi tehdään vastavirtahuuhdeltu, joka saa aikaan anionimassan nousun kationimassan päälle. Anionimassa elvytetään laimealla NaOH:lla ja kationimassa HCl- tai H_2SO_4^- liuoksilla. (Huhtinen ym. 2005, 304.)

5 KAUKOLÄMPÖ

Kaukolämmitys on Suomen yleisin lämmitysmuoto. Noin 2,6 miljoonaa asukasta lämmitteää kotinsa kaukolämmöllä. Kaukolämpö on taloudellisinta tiheästi asutuilla alueilla. Kaukolämpöä on saatavilla lähes kaikissa Suomen kaupungeissa ja taajamissa. (Energiateollisuus ry.)

Kaukolämpöä saadaan sähköntuotannon yhteydessä voimalaitoksissa ja teollisuuden prosessien jätelämpönä. Kaukolämmityksen energiatehokkuus perustuu sähköntuotannon hukkaan menevän lämpöenergian hyödyntämiseen. Kaukolämpöä valmistetaan myös erillistuotantolaitoksissa, joita ovat käytännössä lämpökeskukset. Kaukolämmöstä tuotetaan 75 % yhteistuotantolaitoksissa ja loput lämpökeskuksissa. Yhteistuotantolaitosten hyötysuhde on yli 90 %, kun taas erillistuotantolaitosten hyötysuhde on vain 30 - 40 %.(Energiateollisuus ry.)

Voimalaitoksissa tai lämpökeskuksissa tuotettu kaukolämpö johdetaan kaukolämpöverkkoon, josta asiakkaat saavat kaukolämmön verkostossa kiertävänä kuumana vetenä. Kaukolämpövesi on säästä riippuen 65 - 115 °C:sta asiakkaille tullessaan. Asiakkaiden talot käyttävät kaukolämpöä huoneiden ja käyttöveden lämmitykseen. Asiakkailta tuotantolaitoksiin palaava jäähtynyt kaukolämpövesi on 40 - 60 °C:sta. Tuotantolaitoksissa vesi lämmitetään uudelleen ja johdetaan takaisin kaukolämpöverkkoon lämmentyneenä vetenä. (Energiateollisuus ry.)

5.1 Kaukolämmön lisäveden valmistus

Lisäveden valmistusmenetelmään vaikuttavat käytettävän raakaveden laatu sekä kaukolämpöverkon koko. Raakavetenä käytetään yleisesti pintavettä, pohjavettä tai talousvedeksi tarkoitettua vesijohtovettä. (Lämpölaitosyhdistys ry 1988, 17.)

Pienissä alle 10 MW verkoissa, lisäveden tarve on hyvin vähäinen, eikä lisävetä yleensä tarvitse käsitellä. Veden kovuuden ollessa suuri, tulee lisävesi pehmentää. Myös

happi suositellaan poistettavaksi hapenpoistokemikaalilla. Suurissa yli 10 MW verkoissa lisävesi tulee aina pehmentää. Veden kloridipitoisuuden ylittäessä 50 mg Cl⁻/kg täytyy kloridia poistaa suolanpoistomenetelmällä. Suolanpoistotekniikkaa käytetään myös vetykarbonaatin poistamiseen mikäli HCO₃⁻ pitoisuus on > 60mg/kg. (Energiateollisuus ry 2007, 9.)

Suurissa laitoksissa happi poistetaan termisellä kaasunpoistolla ja jäännöshappi sidotaan kemiallisesti. Mikäli terminen kaasunpoisto ei ole mahdollinen, tulee happi sitoa kemiallisesti tai korroosioinhibiitillä. Lisäksi lisäveden pH tulee säätää ohjearvo-alueelle. Ohjearvo saavutetaan, jos jäännöshapen poistoon käytetään esimerkiksi hydratsiinia. (Energiateollisuus ry 2007, 9.)

5.2 Kaukolämpöveden käsittely- ja laatuvaatimukset

Kaukolämmön kiertoveden laatu- ja käsittelyvaatimuksiin vaikuttavat paikkakuntaakohtaisesti taajaman koko sekä käytettävän raakaveden laatu. Suurilla paikkakunnilla kaukolämpöjärjestelmät ovat osana suuritehoisia voimalaitoksia. Tällöin kaukolämpöverkossa virtaa kymmeniä kuutiometrejä vettä ja veden sekä sen käyttäytymisen hallinta on vaikeampaa kuin pienillä alueilla, joissa verkon tilavuus on muutamia kuutiometrejä. Lisäveden valmistus on myös alueellisesti riippuvainen. Toisella paikkakunnalla lisävesi valmistetaan suolapitoisesta pohjavedestä, kun toisaalla se valmistetaan vähäsuolaisesta, mutta humuspitoisesta pintavedestä. Nämä erot vaikuttavat paljon lisäveden käsittelyvaatimuksiin ja lopulliseen veden laatuun. (Sonninen 2002, 1.)

Kaukolämmön kiertovedellä on tarkat laatuvaatimukset, joilla pyritään pidentämään kaukolämpöverkon komponenttien käyttöikä ja kuntoa sekä järjestelmän käyttötaloutta. Laatuvaatimukset täyttävä vesi ei aiheuta korroosiota putkistoissa eikä kerrostumia niiden pinnalla. Suomessa on laadittu ohjearvosuositukset kaukolämmön kiertovesien laadulle. Suomessa voimassa olevat ohjearvosuositukset on liitteessä 2. (Sonninen 2002, 5-6; Energiateollisuus ry 2007, 7.)

5.3 Haitalliset aineet ja niiden vaikutukset

Kaukolämpöjärjestelmät ovat suuria, eikä niissä voida välttyä epäpuhtauksien pääsystä kaukolämpöverkkoon. Epäpuhtauksien lähteitä ovat kaukolämpöasiakkaiden lämmitysjärjestelmät, kaukolämpöverkoston materiaalit (hiiliteräs, valurauta, kupari, messinki) sekä avoimet ja alipaineiset osat. Epäpuhtauksia pääsee kaukolämpöverkkoon myös lisäveden valmistuksessa käytettävien pehmenyysuodattimien kautta ja kemiallisten lisäaineiden mukana. (Sonninen 2002, 2.)

Yleisimpiä epäpuhtauksien aiheuttamia ongelmia ovat erityyppiset korroosiot. Esimerkiksi happi aiheuttaa teräksen happikorroosiota sekä edesauttaa kuparin ja kuparimetallien eroosio- ja ammoniakkikorroosiota. pH-arvon nousu yli 10:n lisää teräksen jännityskorroosion riskiä. Myös muita korroosimuotoja voi aiheutua, jos ohjearvoja ei noudateta. Veden sisältämä kovuus aiheuttaa lämpöpinnoille huonosti lämpöä johtavaa kattilakivikerrostumaa. Erilaiset kiintoaineet, kuten magnetiitti aiheuttavat eroosiota, tiivisteongelmia ja instrumenttien huoltotarvetta. (Lämpölaitosyhdistys ry 1988, 9-10.)

5.3.1 Korroosion ilmeneminen kaukolämpöverkossa

Suomessa korroosiota tavataan yleisemmin kaukolämpöputkien ulkopuolella kuin putkien sisäpuolella. Normaalin käytön aikana vesipuolen korroosio on harvinaista, mutta seisokkien aikana järjestelmissä tapahtuu yleensä säilönnän aikaista korroosiota. Korroosiovaurioita pyritään estämään erityyppisillä korroosiosuojauksilla, mutta tästäkin huolimatta kaukolämpöjärjestelmien vesipuolella on havaittu pistekorroosiota, ammoniakkikorroosiota, galvaanista korroosiota, jännityskorroosiota ja liian alhaisen pH- arvon aiheuttamaan korroosiota. (Sonninen 2002, 12.)

Pistekorrosio on hapen aiheuttamaa korroosiota kaukolämpöverkon putkien sisäpinoilla. Pistekorroosiossa happi on syövyttänyt metallien pinnalle syviä kuoppamaisia syöpymiä. Pistekorroosiota esiintyy paikoissa, joissa suolapitoinen vesi ja happi ovat kosketuksessa metallin kanssa. Pistekorroosion yhteydessä muodostuu myös liukoisia ja

kiinteitä korroosiotuotteita. Raudan liukoiset korroosiotuotteet saattavat muodostaa kerrostumia lämmönsiirtopinnoille ja kiinteät korroosiotuotteet muodostavat ruostesakkaa, mikä haittaa esimerkiksi venttiilien toimintaa. Myös kuparilla on taipumus lisätä teräksen pistekorroosiota. (Sonninen 2002, 12.)

Jännityskorroosio on metallien sähkökemiallista syöpymistä jännitysympäristössä. Jännityskorroosiossa metallin pinnalla oleva oksidikalvo tuhoutuu kemiallisen rasituksen vuoksi, jonka jälkeen mekaaninen rasitus ja sähkökemialliset prosessit jatkavat korroosiota. Korroosion ja jännityksen yhteisvaikutuksesta metallin pinnalle syntyy hiusmaisista säröjä. (Sonninen 2002, 4.)

Ammoniakkikorroosiota on havaittu vain kuparilla ja kuparimetallista valmistetuilla komponenteilla. Ammoniakki liuottaa metallin pinnalla olevan oksidikalvon, jonka jälkeen korroosio voi jatkua vapaana. Kiertoveden sisältäessä ammoniakkin lisäksi myös happea ja hiilidioksidia korroosionopeus kasvaa selvästi. (Sonninen 2002, 5.)

Galvaaninen korroosio on mahdollinen, jos kaukolämpöverkossa on yhdistettynä useita eri metalleja. Kahden eri metallin liitoskohtaan voi muodostua sähköpari, jolloin epäjalompi metalli on positiivisesti varautuneena elektrodina, joka syöpyy. Negatiivisesti varautuneena elektrodina toimiva jalompi metalli pysyy tällöin suojattuna. Esimerkiksi kupari ja hiiliteräs voivat muodostavat sähköparin, jolloin hiiliteräs syöpyy. (Energiateollisuus ry 2007, 5.)

Veden liian alhainen tai liian korkea **pH-arvo** lisää teräksen, kuparin ja kuparimetallien korroosiota. Teräksestä valmistettujen komponenttien jännitys- korroosion mahdollisuus suurenee pH:n ollessa liian korkea. Liian matala pH lisää teräksen korroosiota. Kaukolämpöveden pH:n tulisi olla 9,5 - 10, jotta välttyttäisi pH:n aiheuttamista korroosiotuotteista. (Sonninen 2002, 4.)

5.3.2 Kerrostumat ja saostumat kaukolämpöverkossa

Kovuussuolojen muodostamat yhdisteet sekä kaukolämpöjärjestelmän materiaalien korroosiotuotteet aiheuttavat kerrostumia, sakkaa ja lietettä kaukolämpöverkoston.

Kovuussuolojen ja liukoisten korroosiotuotteiden liukoisuus laskee huomattavasti lämpötilan noustessa, mikä aiheuttaa kovuussuolojen saostumista lämmönsiirtopinnoille kattilakivenä ja kerrostumina. Epäpuhtaudet kulkeutuvat yleensä kaukolämpöverkkoon joko huonosti käsitellyn lisäveden joukossa tai vesivuotojen mukana esimerkiksi asiakastalouksien lämmönsiirtimistä. (Sonninen 2002, 5.)

Kattilakivi ja kerrostumat aiheuttavat monenlaisia ongelmia kaukolämpöjärjestelmissä. Kuumavesikattiloiden lämmönsiirtopinnoille muodostuva kerrostuma estää lämmönsiirtoa. Kovuussuolat ja korroosiotuotteet saostuvat lämmönsiirtimissä huonontaen hyötysuhdetta. Sakka ja kerrostumat muodostavat myös piilokorroosiota sekä aiheuttavat tukoksia säätö- ja mittalaitteissa. Rautapitoisella kiintoaineksella on taipumus myös vääristää magneettisten virtausmittareiden tuloksia. (Sonninen 2002, 5.)

6 VOIMALAITOKSEN VESI-HÖYRYPIIRI

Höyryn kehittäminen voimalaitoksessa sisältää lukuisia pumppuja, putkia, venttiileitä, instrumentteja ja kattilan tai useampia. Vesien oikealla käsittelyllä ja laadulla taataan se, että vesi ja kehitetyt höyryt eivät ole haitaksi tai vaaraksi laitoksen toiminnalle tai siinä oleville komponenteille. Vesi-höyrypiiriin tulevalta vedeltä vaaditaankin erittäin korkeaa laatua. Vettä tulee myös käsitellä kemikaaleilla prosessin aikana, jotta vesi täyttää prosessin laatuvaatimukset kaikkialla prosessissa. Vesi-höyrypiiri käsittää voimalaitoksella kattilaveden, höyryt, lauhteen, syöttöveden ja lisäveden. (Buecker 1997, 1-2.)

Voimalaitokset ovat yksilöllisiä ja jokaisen laitoksen kohdalla vesi-höyrypiirin vesien käsittelyille tulee löytää parhaiten niissä olosuhteissa toimivat käsittelytekniikat. Vesien käsittelyllä pyritään toimimaan ohjearvosuositusten määrittelemissä rajoissa. DENÅ (Dansk Kedelforening+Ekono Energy+Norsk Dampkjelforening+Ångpanneföreningen) on laatinut vuodesta 1973 lähtien yhteispohjoismaisia ohjearvoja kattilalaitosten vesille. Liitteessä 3 on DENÅ:n vesisuositukset kattilavedelle ja vesi-höyrypiirille eri käyttöpaineilla ja kattilatyypeillä.

6.1 Lisäveden käsittely

Voimalaitokset käyttävät raakavetenä yleensä kaupungin vesijohtovettä tai läheisen vesistön pintavettä. Raakavesi ei sellaisenaan sovi käytettäväksi voimalaitoksen prosessissa. Lisävettä valmistetaan raakavedestä korvaamaan vesi-höyrypiirissä höyrystynyttä tai kattilan ulospuhalluksessa hävinnyttä vettä. Lisävesi johdetaan tarvittaessa puhdasvesisäiliöön, josta se on käytettävissä syöttövetenä. (Räihä 2002, 1.)

Lisäveden valmistustekniikoita on useita, joista voimalaitokset valitsevat parhaiten niissä olosuhteissa toimivan sovelluksen. Yksi yleisimmistä lisäveden puhdistamistavoista on suolanpoistosarjan käyttö. Suolanpoistosarjojen toiminnasta on enemmän kerrottuna kappaleessa 4.3. Muita mahdollisia tekniikoita ovat esimerkiksi käänteisosmoosi- tai nanosuodatuskalvon käyttö. Kalvoerotustekniikoissa vesi

suodattuu kalvon läpi ja epäpuhtaudet kiinnittyvät kalvoon. Nanosuodatustekniikkaa on käsitelty laajemmin kappaleessa 7. Monilla voimalaitoksilla joudutaan yhdistämään näitä tekniikoita riittävän puhtaan veden saamiseksi.

6.2 Syöttöveden käsittely

Syöttöveden täytyy olla korkealaatuista. Syöttöveden kemian hallinnalla pyritään pitämään voimalaitoksen hyötysuhde korkeana ja käyttöikä pitkänä. Mitä puhtaampaa syöttövesi on, sitä paremmin prosessi toimii. Syöttöveden käsittelyssä tärkeimpiä prosesseja ovat kaasujen poisto vedestä joko termisesti tai kemikaaleja käyttäen sekä kovuutta aiheuttavien ionien poisto. (Räihä 2002, 1.)

6.2.1 Terminen kaasunpoisto

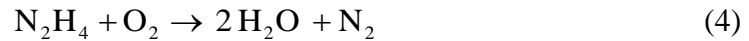
Happi ja hiilidioksidi reagoivat herkästi raudan kanssa. Nämä kaasut tulee poistaa ennen kuin lisävesi tai lauhde johdetaan syöttövesisäiliöön. Veden kiehuessa kaasut poistuvat hönkähöyryn mukana ulos. Kaasunpoistimessa vesi valuu pisaroina höyryä vastaan, jolloin kaasut poistuvat höyryn mukana. (Räihä 2002, 6)

Stork kaasunpoistimessa lisävesi ja lauhde hajoavat syöttövesisäiliön yläosassa pisaroiksi osuessaan reikälevyyn. Höyry johdetaan syöttövesisäiliöön säiliön alaosasta ja noustessaan vesifaasin sekä pisaroiden läpi se vie kaasut mukanaan. Höyry kerätään pois syöttövesisäiliön yläosassa olevalla poistoputkella. (Räihä 2002, 6.)

Näillä kaasunpoistomenetelmillä päästään hyvin pieniin jäännöshappipitoisuuksiin. Kaasunpoistimen jälkeen vesi sisältää kuitenkin edelleen happea ja hiilidioksidia. Kemiallisella hapenpoistolla saadaan poistettua jäljellä oleva happi. (Räihä 2002, 7.)

6.2.2 Kemiallinen hapenpoisto

Kaasunpoistimen jälkeen syöttövedeen annostellaan hapenpoistokemikaalia, hydratsiinia (N_2H_4). Hydratsiini poistaa vedestä kaasunpoistimen jälkeen jäljellä olevan hapen. Hydratsiini reagoi hapen kanssa muodostaen vettä ja typpeä seuraavan reaktion mukaisesti:



Hydratsiinin hajotessa yli 200 °C: n lämmössä reaktio on:



Kun veden lämpötila ylittää 200 °C hydratsiini hajoaa ammoniakiksi ja typeksi, mikä saa aikaan syöttöveden pH- arvon nousun. Hydratsiinin tarkoitus ei ole ensisijaisesti nostaa pH:ta vaan poistaa happea, mistä johtuen hydratsiini lisätään syöttövedeen veden ollessa alle 200 °C. Syöttöveden N_2H_4 -pitoisuus pyritään säätämään 0,05 - 0,2 mg $\text{N}_2\text{H}_4/\text{kgH}_2\text{O}$. (Huhtinen ym. 2002, 306-307)

6.2.3 Kovuuden poisto

Syöttövedeen voi tulla kovuutta joko lauhduttimissa tapahtuvista vesivuodoista tai lisävedestä. Lisävesi on lähes puhdasta, mutta siitä saattaa ajan myötä rikastua epäpuhtauksia kattilaan. (Räihä 2002, 8.)

Veden kovuutta aiheuttavat Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ionit, jotka ovat päätekijöinä aiheuttamassa kattiloihin muodostuvaa kattilakiveä. Yleensä kovuutta sidotaan syöttövedestä trinitriumfosfaatilla (Na_3PO_4). Trinitriumfosfaatti saostaa kalsiumin ja magnesiumin hienoksi lietteeksi. Liette poistetaan kattilavedestä ulospuhalluksella kattilaan väkevöityneen jäännöskovuuden kanssa. (Huhtinen ym. 2002, 307.)

Vaihtoehtoisesti kovuuden poistossa voidaan käyttää orgaanisia kompleksimuodostajia, kelaatteja, jotka muodostavat yhdessä karbonaattien kanssa vesiliukoisia reaktioyhdisteitä. Kelaatit korvataan yleensä natriumpolyakrylaatilla, koska kelaatit aiheuttavat eroosiota kattilan putkistoissa. Polyakrylaattia ja fosfaattia voidaan käyttää yhdessä noin 70 bar:n paineeseen saakka. Kovuudenmuodostajat ja fosfaattisaostumat puhalletaan lietteenä lieriön pohjasta. (Huhtinen ym. 2002, 307.)

6.3 Kattilat ja kattilavedet

Kattilavedeksi kutsutaan lieriön sisällä olevaa vettä. Kattilaveden laatuvaatimuksilla pyritään estämään kerrostumien muodostumista kattilan pinnoille, kattilan pintojen syöpymistä sekä kuohumisen aiheuttamia vesi-iskuja. (Kurkela 1985, 2.)

Kattilan tyyppi, paine ja käyttötarkoitus asettavat erilaiset vaatimukset kattilan vesikemialle sekä ajotavalle. Kattilat voidaan jakaa paineen mukaan alle 40 bar:n, 40 - 160 bar:n ja yli 160 bar:n kattiloihin. Alle 40 bar:n kattiloilla käytetään pehmenettyä vettä sekä yhdistelmäkemikaaleja. Näissä kattilatyypeissä käytetään esimerkiksi käänteisosmoosia veden käsittelyssä. 40 - 160 bar:n kattiloissa käytetään suolavapaata vettä ja kattilan ajotapana käytetään alkaalista-ajotapaa. Yli 160 bar:n kattilat ovat sähköä tuottavia lauhdevoimalaitoksia. Veden tulee olla näissä laitoksissa erittäin puhdasta. Lauhteet puhdistetaan sekavaihtimilla. Ajotapoina ovat alkaalinen ajotapa, kombiajo tai neutraaliajotapa. Alkaalisessa ajotavassa veden pH säädetään 9 - 9,50 välille haihtuvilla kemikaaleilla, kuten hydratsiinilla tai ammoniakilla. Kombiajossa veteen syötetään hapetinta ja veden pH säädetään ammoniakilla 8 - 8,50 välille. Neutraalissa ajotavassa pH pyritään pitämään neutraalina ja veteen syötetään hapetinta. (Oja 2008, 10-11; Korroosio vesi-höyryjärjestelmässä, 3.)

Kattilassa vedestä kehitetään lämmön avulla höyryä, jota käytetään turbiinin pyörittämiseen. Höyryn tulee olla niin puhdasta, että se ei aiheuta suolakerrostumia putkistojen, venttiilien, mittalaippojen ja erityisen arvan turbiinin pinnoille. Höyry ei saa tiivistyessään aiheuttaa pinnoille syöpymistä. (Kurkela 1985, 2.)

6.4 Lauhdevesien käsittely

Lauhdevesi on lauhduttimissa tiivistynyttä höyryä. Lauhde ei saa vahingoittaa lauhdeverkkoa, eikä sen eri osia. Lauhde täyttää lauhteille asetetut laatuvaatimukset, kun sitä voidaan käyttää uudelleen kattilan syöttövetenä. (Kurkela 1985, 2.)

Lauhduuttimien jälkeen lauhteesta mitataan herkästi lauhdevuotoihin reagoivat johtokyky ja happipitoisuus. Lauhduttimissa voi olla korroosioreaktioita aiheuttavia ilmavuotoja. Korroosioreaktioiden seurauksena rautapitoisuudet nousevat nopeasti. (Leiterä 2005.)

Lauhteiden puhdistuksella pyritään poistamaan korroosiotuotteet jatkuvassa käytössä sekä lauhdutin- ja lämmönvaihdinvuotojen aiheuttamat epäpuhtaudet. Lauhteita puhdistetaan mekaanisesti, magneettisuodattimilla tai ioninvaihtimilla. Mekaanisia suodattimia ovat hiekkasuodatin, aktiivihiilisuodatin, päällystesuodatin ja kynttiläsuodatin. Mekaanisten suodattimien tarkoituksena on poistaa lauhteesta karkeita hiukkasia ja öljyä. Suolat poistetaan ioninvaihtosarjoilla kuten lisäveden valmistuksessakin. (Huhtinen ym. 2002, 308.)

6.5 Epäpuhtauksien aiheuttamat ongelmat

Vedenkäsittelytekniikoiden tarkoituksena on saada aikaan voimalaitokselle voimalaitosprosessin laatuvaatimukset täyttävää vettä sekä ylläpitää veden laatua prosessin aikana. Epäpuhtauksia pääsee käsittelyistä huolimatta aika ajoin prosessiin aiheuttaen erilaisia ongelmia niin putkistoissa, kattilassa kuin turbiinissa. Yleisimmin havaittuja ongelmia ovat kerrostumat ja korrosio materiaalien pinnoilla.

6.5.1 Kerrostumat ja saostumat

Kolloidit aiheuttavat kerrostumia kattilassa ja tukkeutumia suodattimissa. Öljy ja rasva aiheuttavat tulipinnoille huonosti lämpöä johtavan kalvon, mistä syystä ne ovat erittäin pelättyjä kerrostuman aiheuttajia. (Kurkela 1985, 18.)

Kalsium ja magnesium saostuvat kattilakiveksi väkevöityneessä vedessä. Ohutkin kattilakivikerros aiheuttaa säteilypinnan putkimateriaalin kuumenemista, kerrostuman vahvistumista ja materiaalin murtumista. Kattilakiven muodostumista pyritään estämään poistamalla veden kovuutta aiheuttavat Mg^{2+} - ja Ca^{2+} -ionit ennen veden johtamista kattilaan. (Kurkela 1985, 18.)

Rauta pyrkii muodostamaan kattilan tulipinnoille kerrostumia jos kattilavesi sisältää paljon orgaanista ainesta. Rauta muodostaa putkiin kattilaa vaurioittavia hiiltä ja rautaoksidia. Rauta aiheuttaa ongelmia myös ioninvaihtohartsissa saastuttaen hartsia ja samalla heikentäen ioninvaihtokapasiteettia. (Kurkela 1985, 18.)

Silikaatti yhdessä Mg^{2+} - ja Ca^{2+} -ionien kanssa muodostaa erittäin vaarallista kerrostumaa. Vaaralliseksi kerrostuman tekee sen huono lämmönjohtokyky. Yli 62 bar:n laitoksissa silikaatti liukenee höyryyn yhä runsaammin ja aiheuttaa kerrostumia turbiinin siipiin. Turbiinin siipiin kerrostuvasta silikaatista johtuen silikaattipitoisuuksia valvotaan tarkasti voimalaitoksissa. (Kurkela 1985, 18.)

6.5.2 Korroosio

Happi on yleisin ja voimakkaimmin teräsrakenteita syövyttävä aine. Happikorroosioita esiintyy yli 30 °C:ssa vesissä aiheuttaen syviä, pistemäisiä kuoppia, jotka lopulta syöpyvät reiäksi. Happikorroosion estämiseksi happi poistetaan vedestä kokonaan. (Kurkela 1985, 19.)

Hiilidioksidi (CO_2) syövyttää terästä tasaisesti, mutta ei yhtä voimakkaasti kuin happi. Alkalin vaikutuksesta hiilidioksidi sitoutuu bikarbonaatiksi ja karbonaatiksi, mutta vapautuu kattilassa lämmön vaikutuksesta ja kulkeutuu höyryn mukana lauhdeverkkoon, missä se aiheuttaa korroosiota. (Kurkela 1985, 19.)

pH- arvolla on suuri vaikutus korroosion muodostumiseen. Veden ollessa joko liian hapanta tai liian emäksistä teräksen syöpyminen voimistuu. Syöpyymisen estämiseksi vesi alkaloidaan eli veden pH- arvo säädetään halutulle tasolle. (Kurkela 1985, 17.)

7 NANOSUODATUS

Nanosuodatustekniikka (NF) on varsin uusi ja nopeasti kehittyvä kalvoerotustekniikka. Nanosuodatusta on tutkittu ja käytetty 1980-luvulta asti. Nanosuodatus on kehitetty käänteisosmoosista (RO) ja sen sanotaankin olevan ”löysä” käänteisosmoosi. Nanosuodatuksessa kalvon rakenne on löysempi verrattuna käänteisosmoosiin. NF ja RO ovat tekniikaltaan hyvin lähellä toisiaan. (Schäfer, Fane & Waite 2005, 6-7.)

Nanosuodatusta käytetään useissa eri teollisuuden sovelluksissa. Yleisimmin sitä käytetään joko vesijohtoveden puhdistuksessa tai ultra puhtaan veden valmistuksessa teollisuuden tarpeeseen. NF perustuu veden pakottamiseen molekyylirakenteisen kalvon läpi, jolloin epäpuhtaudet ja suolat kiinnittyvät kalvoon. Kalvoon kiinnittyvät epäpuhtaudet nostavat konsentraatio-polarisaation syntyä edesauttavaa osmoottista painetta. Konsentraatio-polarisaatio on fouling-ilmiön esiaste. Foulingin hallitseminen on erittäin tärkeää nanosuodatusta käytettäessä. (Peinemann & Pereira Nunes 2010, 104.)

7.1 Kalvot ja moduulit

Nanosuodatuskalvoja käytetään yleensä pehmentämään, puhdistamaan ja poistamaan orgaanista ainesta, metalleja ja kahden arvoisia ioneja. Yhden arvoiset ionit, kuten Na^+ ja Cl^- , suodattuvat vain 10 - 50 %:sti riippuen kalvon ominaisuuksista. (Peinemann ym. 2010, 105.)

7.1.1 Kalvon materiaalit ja rakenne

Kalvomateriaalin valintaan vaikuttaa nanosuodatusprosessin tarkoitus, koska kaikki materiaalit eivät käy kaikkiin sovelluksiin. Liuottimen läpäisevyys kalvon läpi on kääntäen verrannollinen kalvon paksuuteen. NF-kalvon tukkeutumisen estämiseksi

kalvot ovat rakenteelta epäsymmetrisiä. Epäsymmetrisessä kalvossa on tiukka päällyskerros (paksuus $< 1 \mu\text{m}$), jota tukee huokoinen alakerros (paksuus 50 - 150 μm). Tiukan päällyskerroksen päällä on ulkokerros, niin sanottu iho, jossa varsinainen suodatus tapahtuu. Ulkokerroksen paksuus on hyvin pieni osa koko kalvon paksuudesta. Epäsymmetrisiä kalvoja on kahden tyyppisiä: epäsymmetrisiä homogeenisiä kalvoja ja komposiittikalvoja. (Peinemann ym. 2010, 105-106.)

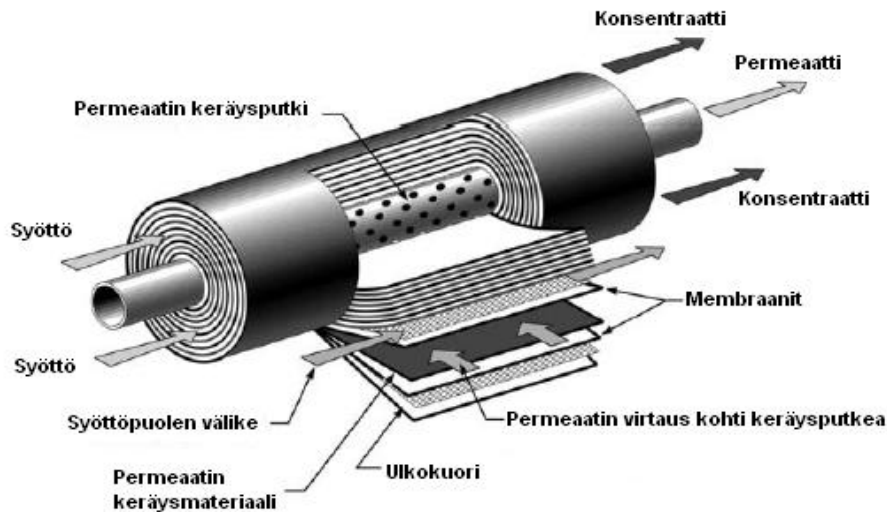
Epäsymmetrisessä kalvossa sekä päällyskerros että alin kerros ovat samaa materiaalia. NF- tekniikan alkuvaiheessa materiaalina käytettiin selluloosaestereitä, mutta huonon kemiallisen kestävyuden ja hydrolysoitumisen vuoksi ne ovat syrjäytyneet muun muassa aromaattisten polyamidien ja polyimidien tieltä. Komposiittikalvot muodostuvat kahdesta eri polymeeristä. Ohuena pintakerroksena on yleensä polyamidia ja huokoisena tukikerroksena käytetään yleensä polysulfonia. Nykyisin kalvot ovat yleisimmin komposiittikalvoja laajempien käyttöominaisuuksien ja kalvovaihtoehtojen takia. (Peinemann ym. 2010, 106.)

7.1.2 Moduulityypit

Nanosuodatuksen soveltuvuus, tehokkuus ja taloudellisuus riippuvat myös käytettävän kalvon geometriasta. Tehokkuuden ja taloudellisuuden parantamiseksi suuret määrät kalvoa pakataan pieneen tilaan tietyn muotoiseksi paketiksi, jota kutsutaan kalvomoduuliksi. Nanosuodatuksessa käytössä olevia moduulityyppejä ovat: spiraali-, putki-, levy- ja onttokuitumoduuli. (Peinemann ym. 2010, 106.)

Spiraalimoduuli on yleisimmin käytetty moduulityyppi nanosuodatuksessa. Spiraalimoduuli on rakenteeltaan kääretorttumainen, jossa kahden verkkomaisen ohjaimen väliin asetetaan kalvo ja tämä kokonaisuus kierretään permeaatin kokoajaputken ympärille sekä sijoitetaan putkimaisen astian sisään. Verkkomainen rakenne saa aikaan turbulenttista virtausta ja erotuksen tehostumista. Syöttö ohjataan pitkittäissuunnassa kalvopintojen väliin, josta permeaatti kulkeutuu kohti moduulin keskustassa olevaa kokoajaputkea. Suodattunut aines poistuu kokoajaputken kautta. (Baker 2004, 141.)

Periaatekuva spiraalimoduulista on kuviossa 5. Kuvasta nähdään syöttövirtauksen ja permeaatin virtauksen suunnat sekä kalvon ja verkkomaisen ohjaimen sijoittelu kokoajaputken ympärille.



KUVIO 5. Spiraalimoduulin rakennekuva. Kuva: (Flynn 2009, 8)

Levymoduulia käytetään yleensä huonolaatuisten vesien käsittelyssä. Levymoduulin ominaisuudet ovat hyvin samanlaiset kuin spiraalimoduulin. Levymoduulissa on useita pystyssä tai päällekkäin olevia levyjä. Syötettävä liuos on aina esisuodatettava ennen kuin se johdetaan levyjen väliin, joiden välinen virtaustila on erittäin kapea. Kalvot on pakattuna todella tiheäksi hyvin pienen tilan vieväksi paketiksi. (Aineensiirtoprosessit, 24.)

Putkimoduulit ovat käytössä viskoottisten tai heikkolaatuisten liuosten käsittelyssä. Putkimoduulissa kalvot on asetettuna putken sisälle. Putkimateriaali on mikrohuokoista materiaalia, esimerkiksi lasikuitua, joka toimii samalla kalvon tukikerroksena. Putkia on moduulin sisällä tyypillisesti useita kytkettynä sarjaan. Syöttövirtaus virtaa kaikkien sarjaan kytkettyjen putkien läpi. Permeaatti kerätään jokaisesta putkesta, joista se menee permeaatin kokoajaan. (Baker 2004, 140.)

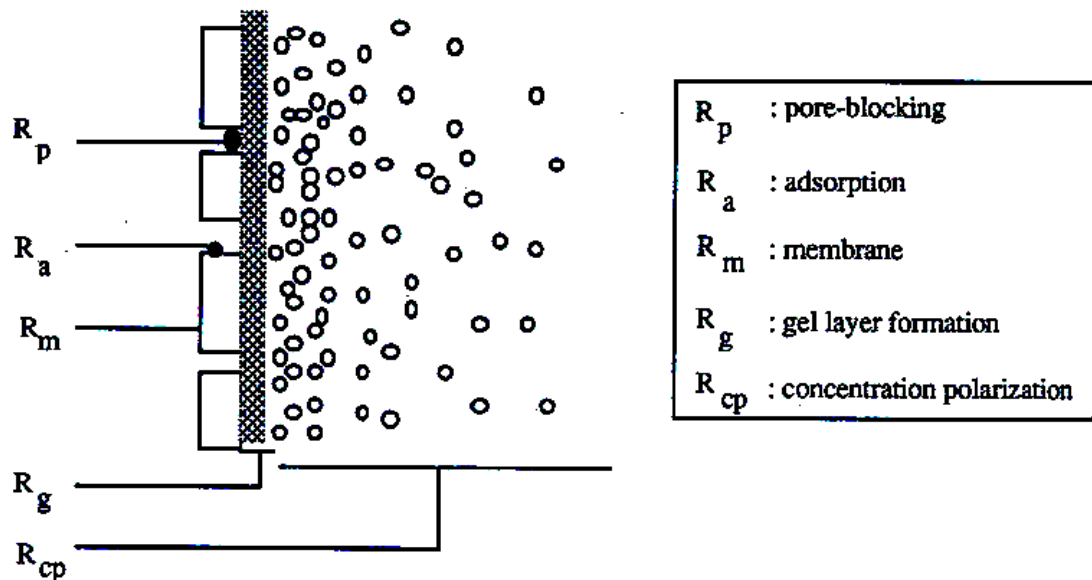
Ontonkuitumoduuli koostuu tuhansista millimetrin murto-osan paksuista kalvokuiduista. Se soveltuu vain puhtaille nesteille, minkä vuoksi syötettävä neste tulee esisuodattaa perusteellisesti. Kalvokuidut ovat putkivaipan sisällä kimppuina ja syöttövirta johdetaan niiden väliseen tilaan. Permeaatti poistuu seinämien läpi keräilyputkeen, josta se on

käytettävissä edelleen. Onttokuitumoduulia käytetään yleisimmin puhtaiden vesien ja kaasujen puhdistuksessa. (Aineensiirtoprosessit, 26.)

7.2 Konsentraatiopolarisaatio ja fouling

Kalvolla tapahtuva fouling ja sen esiasteena pidettävä konsentraatiopolarisaatio ovat yleisimmät ongelmat nanosuodatusprosessissa. Ne vaikuttavat alentavasti prosessin taloudellisuuteen ja niiden tarkkailu on erittäin tärkeää jo prosessin suunnitteluvaiheessa. (Peinemann ym. 2010, 108.)

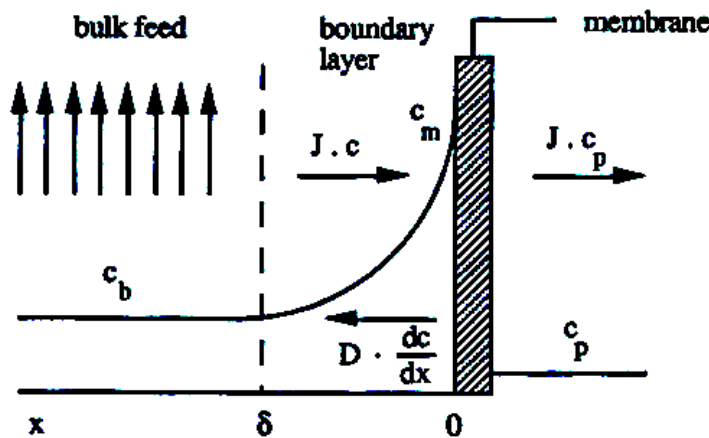
Konsentraatiopolarisaatio, kalvon pinnalle muodostuva kakku- tai geelikerros, huokosten tukkeutuminen ja kalvolla tapahtuva adsorptio aiheuttavat nanosuodatuksen permeaatin vuoarvon alenemista eli heikentävät prosessin kapasiteettia. Kuviossa 6 on esitettyä aineensiirtoa kalvon läpi heikentäviä tekijöitä. Ihanteellisessa prosessissa suodatusta heikentävinä tekijöinä esiintyisi vain kalvon aiheuttama vastus. Muut tekijät alentavat permeaatin vuota joko reversiibelisti tai irreversiibelisti. (Liikanen 2000, 7.)



KUVIO 6. Kalvon aineensiirtoa häiritsevät tekijät. Kuvio: (Mulder 1992)

Konsentraatiopolarisaatiossa aineosat kulkevat paine-eron vaikutuksesta kohti kalvon pintaa aiheuttaen aineosasten akkumuloitumista kalvon pinnalle, jolloin tapahtuu myös

diffuusiota takaisin bulkkiin. Kerrostumisen seurauksena aineosasten pitoisuus eli konsentraation kasvu aiheuttaa aineosasten saostumisen kalvon pinnalle. Konsentraatiopolarisaatiota tapahtuu tyypillisesti suodatuksen alkuvaiheessa. Konsentraatiopolarisaatioita pyritään hallitsemaan useilla matemaattisilla malleilla ja järjestämällä virtaus kalvon läpi poikittain (cross-flow filtration, CFF). Konsentraatiopolarisaation periaate on esitettyä kuviossa 7. (Schäfer ym. 2005, 181-182.)



KUVIO 7. Konsentraatiopolarisaatio. Kuvio: (Liikanen 2000, 8)

Fouling tapahtuu, kun konsentraatiopolarisaation vaikutuksesta tietylle tasolle alentunut vuo alenee edelleen. Foulaantumista aiheuttavia ainesosasia kutsutaan foulanteiksi. Foulantit voidaan jakaa orgaanisiin, epäorgaanisiin ja biologisiin foulanteihin. Fouling aiheuttaa suodatusprosessissa lisäkustannuksia monella tavalla: energian tarve lisääntyy, kun kalvon vastuksen noususta johtuen pumppauskustannukset nousevat, pesuissa tarvittavien kemikaalien määrät lisääntyvät ja kalvon ikä lyhenee usein toistuvista pesuista ja paineen noususta johtuen. (Schäfer ym. 2005, 170-173.)

Foulaantuminen on suurin haittatekijä NF-prosessin soveltuvuudessa ja vaikuttaa suuresti suodatusprosessin onnistumiseen. Foulaantumista aiheuttavat tekijät pyritään tunnistamaan etukäteen foulaantumisen estämiseksi. Esisuodatuksen avulla voidaan poistaa suuren partikkelikoon omaavat ainesosat, jotka kerrostuvat herkästi kalvon pinnalle kakkukerrokseksi. Oikealla kalvovalinnalla voidaan estää kalvon

foulaantumista ja samalla pidentää kalvon käyttöikä. Kalvon säännöllinen pesu pitää foulingin ja sen aiheuttamat haitat prosessin taloudellisuuden kannalta pieninä. (Schäfer ym. 2005, 172-173.)

7.3 Esikäsittelymenetelmät

Nanolaitteistolle syötettävän veden esikäsittely on kalvoa suojaava ja suorituskykyä parantava toimenpide. Esikäsittelytapa riippuu syötettävän veden koostumuksesta ja nanosuodatuksen käyttökohteesta. Eri kalvomoduuleilla ja pakkaustyyeillä on erilaiset esikäsittelyvaatimukset, esimerkiksi spiraalimoduuli tarvitsee vähemmän esikäsittelyä kuin onttokuitumoduuli eli toisin sanoen spiraalimoduuli on vähemmän herkkä foulaantumiselle kuin onttokuitumoduuli. (Schäfer ym. 2005, 242-243.)

Esikäsittelyllä pyritään vähentämään kiintoaineiden määrää ja minimoimaan kolloidien vaikutusta suodatuksessa. Myös mikrobiologisen foulaantumisen mahdollisuutta pyritään pienentämään. Esikäsittelyssä voidaan lisätä myös kemiakaaleja, kuten antiskalantteja ja pH:n säätökemikaaleja. Tarvittaessa esikäsittelyllä voidaan vähentää syötettävän nesteen happipitoisuutta, jolla suojataan kalvoa. Esikäsittely voidaan jakaa suodattimella tehtävään esikäsittelyyn ja kemialliseen esikäsittelyyn. (Schäfer ym. 2005, 242-243.)

7.3.1 Kemialliset menetelmät

Kemiallisella esikäsittelyllä pyritään poistamaan foulanttien haitallisia vaikutuksia muokkaamalla foulantin molekyyliarakennetta tai muuttamalla foulantit poistettavaan muotoon. pH:n säätäminen on yksi tyypillisimmistä molekyyliarakenteeseen, liukoisuuteen ja pintavarauksiin vaikuttava esikäsittelytapa. (Liikanen 2000, 23.)

Yleinen kemiallinen esikäsittelytapa on lisätä syötettävään nesteeseen antiskalantteja, joilla pyritään estämään saostumista. Antiskalanttien teho perustuu liukoisuuden

lisäämiseen tai haitallisten aineiden kelatoimiseen. Saostumista estävät aineet ovat tyypillisesti happoja, polymeerejä ja fosforin johdannaisia. (Liikanen 2000, 23-24.)

Koagulointi- tai flokkulointikemikaaleja lisäämällä foulantin rakenne muutetaan sellaiseen muotoon, että se voidaan poistaa nesteestä esimerkiksi suodattamalla tai laskeuttamalla. Tähän tarkoitukseen käytetyt kemikaalit ovat tyypillisesti elektrolyyttejä ja polyelektrolyyttejä. Polyelektrolyytit ovat tehokkaampia, mistä syystä niitä ei tarvitse annostella yhtä paljon kuin elektrolyyttejä. Tyypillisiä elektrolyyttejä ovat muun muassa modifioidut tärkkelykset, polyeteenioksidi (PEO) ja polyeteeni-imiini (POI). Epäorgaanisia elektrolyyttejä ovat raudan ja alumiiniin kloridit sekä sulfaatit. (Liikanen 2000, 24.)

Adsorbentteja ja kompleksinmuodostajia voidaan myös käyttää foulanttien poistamiseen. Kompleksinmuodostajista yleisin on eteenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA). Se sitoo sekä vapaita että komplekseissa esiintyvät kalsium-ionit. Orgaaniset kompleksinmuodostajat yhdessä antiskalanttien kanssa poistavat vesistä foulantteja. Orgaanisia kompleksimuodostajia ovat sitruunahappo, glukonihappo ja niiden suolat. Adsorbentit ovat yleisesti käytössä vesien puhdistuksessa. Aktiivihiilellä poistetaan mikro-organismeja sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Aktiivihiili on käytössä joko jauhemaisena, granuleina tai kankaana. Muita adsorbentteja ovat muun muassa kitosaanijohdannaiset, selluloosatriasetaatit, zeoliitit ja nanohuokoiset polymeerit. (Liikanen 2000, 27-28.)

7.3.2 Ei-kemialliset menetelmät

Kiintoaineiden poistamiseksi syötettävä neste käsitellään yleensä karkeilla suodatusmenetelmillä, kuten siideillä tai panos- ja hiekkasuodattimilla. Näillä menetelmillä saadaan poistettua suspendoituneita kiintoaineita. Nanosuodatuksen esikäsitteilytapoina on mahdollista myös käyttää muita kalvosuodatustekniikoita: mikro- ja ultrasuodatusta. (Schäfer ym. 2005, 249.)

Mikrosuodatus poistaa kiinteitä partikkeleita ja joitakin kolloidisia aineita, sekä vähentää sameutta ja kirkastaa vettä. Joissakin tapauksessa ultrasuodatusta (UF)

pidetään parempana esisuodatusmenetelmän kuin mikro-suodatusta, koska ultrasuodatuskalvon tiukempi rakenne antaa paremman erotustehokkuuden. Ultrasuodatuksella poistetaan syöttövirtauksesta orgaanisia ja epäorgaanisia aineksia, jotka voivat vaurioittaa tai tukkia NF- kalvoja. UF/NF yhdistelmät ovat melko yleisiä teollisissa sovelluksissa, joissa syöttövesi sisältää suuria määriä orgaanista ainesta. (Schäfer ym. 2005, 250-251.)

7.4 Nanosuodatuskalvon puhdistaminen

Nanosuodatuskalvo voidaan puhdistaa joko fysikaalisella tai kemiallisella menetelmällä. Puhdistamalla kalvosta saadaan poistettua siihen tarttunutta likaa sekä muita suodatusta haittaavia tekijöitä. Fysikaalisella puhdistamisella tarkoitetaan kalvon puhdistamista joko hankaamalla kalvoa tai huuhtelemalla kalvoa paineistetulla vedellä. Kemiallisia pesuja ovat muun muassa happopesu, alkalipesu ja entsyymipesu. Kemiallisella pesulla vaikutetaan joko foulanttien tai kalvon pinnan välillä oleviin vuorovaikutussuhteisiin. (Schäfer ym. 2005, 219-220.)

Chen ym. 2003 mukaan kalvon puhdistustapa löytyy kokeilemalla eri puhdistusmenetelmiä. Oikean pesumenetelmän arvioinnissa tulee olla tunnistettuna kalvon likaantumista aiheuttavat tekijät. Kalvon valmistajat antavat suosituksia puhdistukselle, mutta ne ovat ylimitoitettuja. Liian irtoamisen kannalta pesut kannattaa tehdä omien pesukokeilutulosten perusteella. Kalvon pesu tulee suorittaa teollisuuden kalvoprosesseissa permeaattivuon laskiessa 10 - 30 % asetetusta arvosta. Kalvon kestävyuden kannalta kalvoa kannattaa pestä enemmän liian usein kuin liian harvoin. (Schäfer ym. 2005, 219-220.)

Kalvon puhdistumista voidaan seurata pesun aikana visuaalisesti tarkkailemalla kalvon pesussa muodostuvaa pesuliuosta. Mikäli pesuliuos on kirkasta, voidaan olettaa kalvonkin olevan puhdas. Kalvolta tulevasta pesuliuoksesta voidaan mitata muun muassa pH:ta, johtokykyä, väriä ja sameutta ja niiden tulosten perusteella arvioida kalvon puhtautta. Matemaattisesti kalvon puhdistumista voidaan tutkia laskemalla vesivuon palautuminen pesussa seuraavalla yhtälöllä (6):

$$WFR = \left(1 - \frac{J_{aw}}{J_{bw}}\right) * 100\% \quad (6)$$

, jossa WFR vesivuon palautuminen pesussa (water flux return), %
 J_{bw} vuo ennen puhdistusta, L/(m² h)
 J_{aw} vuo puhdistuksen jälkeen, L/(m² h)

7.4.1 Fysikaalinen puhdistus

Fysikaalista pesua käytetään yleensä kemiallisten pesujen välillä. Fysikaalinen pesu ei riitä yksinään puhdistamaan kalvoa. Fysikaalisessa puhdistamisessa foulantit poistetaan mekaanisen voiman avulla. Yleisimpiä fysikaalisia pesutapoja ovat kalvon huuhtelu puhtaalla vedellä ja permeaattipulssin ajaminen takaisin kalvon läpi. Muita fysikaalisia menetelmiä ovat muun muassa hapella tai hiilidioksidilla puhaltaminen, kalvon hankaaminen pesupalloilla sekä ultraäänen ja värähtelyn käyttäminen. (Schäfer ym. 2005, 220.)

Vesihuuhtelua käytetään yleisesti pesujen välillä kuljettamaan kalvolta likaa pois. Sen tarkoituksena on estää kalvon pinnalla tapahtuvaa foulaantumista. Vesihuuhtelua käytetään myös kemiallisten pesujen yhteydessä poistamaan kalvolta voimakkaat kemikaalit ennen kuin kalvoa käytetään suodatustarkoitukseen.

7.4.2 Alkalipesu

Alkalipesu on yleisimmin käytetty kemiallinen pesumenetelmä. Se poistaa hyvin etenkin orgaanista ainesta sekä kalvon pinnalta että huokosista, mistä johtuen sitä käytetään luonnonvesien ja jätevesien puhdistuksessa. (Schäfer ym. 2005, 221.)

Natriumhydroksidi (NaOH) on halpa ja yksinkertainen alkalipesuaine. Sen vaikutus pesuliuoksessa on pH:ta nostava, kun taas pesuliuoksen apuaineet irrottavat etenkin rasvaista likaa ja estävät irronneen lian uudelleen kiinnittymistä. Apuaineena käytetään

yleensä eteenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA). Apuaineet poistavat myös monenarvoisia ioneja, kuten kalsiumia ja magnesiumia. (Schäfer ym. 2005, 221.)

7.4.3 Happopesu

Happopesun tarkoituksena on poistaa kalvon pinnalta ja huokosista saostuneet suolat. Happopesulla voidaan poistaa myös ei-ionisia yhdisteitä sekä kationeja. Tyypillisesti happopesu suoritetaan typpihapolla, jonka pH on 1 - 2. Typpihapon hyvä soveltuvuus pesukemikaaliksi johtuu sen lievästi hapettavasta ominaisuudesta. Myös rikki-, fosfoni- ja fosforihappoa voidaan käyttää happopesujen kemikaaleina. (Schäfer ym. 2005, 221.)

7.4.4 Entsyymipesu

Entsyymien käyttö kalvojen pesuissa on lisääntynyt viime vuosina, kun entsyymejä on kehitetty ja muokattu kestäämään korkeita jopa yli 90 °C lämpötiloja. Entsyymipesua käytetään yleensä, kun on tarve neutraalille pesukemikaalille, biofouling on odotettavissa tai foulantit ovat polysakkarideja. Entsyymien toiminta pesuaineissa perustuu niiden kykyyn hajottaa spesifisesti orgaanisia epäpuhtauksia. Muihin pesumenetelmiin verrattuna entsyymit eivät vahingoita kalvoa ja niiden pesutehokkuus paranee matalissa lämpötiloissa. Entsyymipesuaineet ovat kalliita, mistä syystä niitä ei käytetä kuin biofoulingin poistamiseen tai muiden pesuaineiden ollessa tehottomia. (Schäfer ym. 2005, 221.)

KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellinen osa on luottamuksellinen ja sen salassapitoaika on 5 vuotta.

8 TYÖSSÄ KÄYTETYT MATERIAALIT JA LAITTEISTO

VAIN TOIMEKSIANTAJAN KAPPALEESSA

9 KOKEIDEN TOTEUTUS

VAIN TOIMEKSIANTAJAN KAPPALEESSA

10 TYÖN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

VAIN TOIMEKSIANTAJAN KAPPALEESSA

11 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

VAIN TOIMEKSIANTAJAN KAPPALEESSA

LÄHDELUETTELO

ABB 2007. Sodium User Guide. Printed in UK.

Baker, R.W. 2004. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England.

[Bioenergia.fi] [www-sivu] [Viitattu: 12.5.2011]: Saatavissa:
http://www.bioenergia.fi/default/www/etusivu/tietoa_bioenergiasta/energiatuotannon_tekniikka/polttotekniikka_kaasumaisille_polttoaineille/

Buecker, B. 1997. Power Plant Water Chemistry: A Practical Guide. Penwell Books. Oklahoma, USA.

Chen P., Kim S.L., Ting Y.P., 2003, Optimization of membrane physical and chemical cleaning by statistically designed approach, J. Membr. Sci., 219, 27–45.

[DOW Water and Process Solutions] [www-sivu] [Viitattu: 2.8.2011] Saatavissa:
http://www.dowwaterandprocess.com/products/membranes/nf90_4040.htm

[Energiateollisuus ry] [www-sivu] [Viitattu 24.5.2011] Saatavissa:
<http://www.energia.fi/fi/kaukolampo/kaukolampo>

Flynn D.J., 2009. Nalco Water Handbook, 3. painos, McGraw-Hill

Kaukolämmön kiertoveden käsittely. Suositus KK3/2007. Energiateollisuus ry.

Fane, A.G; Schäfer, A.I & Waiste, T.D. 2005. Nanofiltration Principles and Applications. MPG Books Ltd. Cornwall, UK.

Huhtinen, M., Kettunen, A., Nurminen, P. ja Pakkanen, H. 2000. Höyrykattilatekniikka (5. uudistettu painos). Opetushallitus, Edita Oy. Helsinki.

Hupa, M., Kurki-Suonio, I., Raiko, R. ja Saastamoinen, J. 2002. Poltto ja Palaminen. Gummerus Kirjapaino Oy. Jyväskylä.

Leiterä, S. 2005. Vesikemia voimalaitosprosessissa [Verkkodokumentti]. Kunnossapitoyhdistys Promaint Ry 2005 [Viitattu 25.7.2011]. Saatavissa:
www.promaint.net/downloader.asp?id=1445&type=1

Liikanen, M. 2000. Kalvosuodatusprosessin tehostaminen paperiteollisuuden sovelluksissa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.

Kaukolämmön pehmennyssuodatin toimintakuvaus. NSL 2000 projekti. USF AQUAFLOW, Savonlinna.

Kaukolämmön kiertoveden käsittely. Raportti KK4/1988. Lämpölaitosyhdistys ry.

Kinnula, T. 1977. Yleinen Prosessitekniikka 4. Aineensiirtoprosessit. Ammattikasvatustieteiden tutkimuskeskus. Helsingin Liikekirjapaino Oy. Helsinki.

[Korroosio vesi-höyryjärjestelmässä] [www-sivu] [Viitattu 30.9.2011] Saatavissa: <http://ylivieska.cop.fi/karip/kemia/031S01Y/vesikemian%20perusteet.pdf>

[Koch Membrane] [www-sivu] [Viitattu: 2.8.2011] Saatavissa: <http://www.kochmembrane.com/index.html>

Kurkela, S. 1988. Keskipaineisten vesihöyryvoimalaitosten vesikemian valvonta ja analyysiohjeet. ETY Raportti.

Mulder, M.1992. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publisher.

[Näsijärven kalastusalue ry] [www-sivu] [Viitattu 25.7.2011] Saatavissa: <http://www.nasijarvenkalastusalue.fi/vedenlaatutiedot.html>

Oja, T. 2008. Voimalaitoksen vedenkäsittely. AEL luento. Nokia.

Ojala, A. 2009. Aineensiirtoprosessit. Luento. Tampereen ammattikorkeakoulu.

Peineman, K-V & Pereira Nunes, S. 2010. Membranes for Water Treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Weinheim, Germany.

Pihkala, J. 2003. Prosessitekniikan yksikköprosessit. Opetushallitus. Hakapaino Oy. Helsinki.

Pihkala, J. 1998. Prosessitekniikan kokonaisprosessit. Opetushallitus. Hakapaino Oy. Helsinki.

Sonninen, R. 2002. Kaukolämpöveden käsittely ja laadun varmennus. Luento. Fortum Engineering Oy.

Suolanpoistosarjan toimintakuvaus. NSL 2000 projekti. USF AQUAFLOW, Savonlinna

[Tampereen Sähkölaitos Oy] [www-sivu] [Viitattu 12.5.2011] Saatavissa: <http://www.tampereensahkolaitos.fi/internet/Yrityksest%C3%A4/>

Tampereen Sähkölaitos- yhtiöt. Vuosikatsaus 2010: Avauksia.

Laitoskoko ja tyyppi (kattiloiden yhteenlaskettu teho)	>100 MW		10-100 MW		<10 MW	
	Laitoksen kytkentä		Laitoksen kytkentä		Laitoksen kytkentä	
Ominaisuus	Epäsuor a	Suora 1)	Epäsuor a	Suora 1)	Epäsuor a	Suora 1)
pH-arvo (pH 25) 2)	9...10	9...10	9...10	9...10	9...10	9...10
Kokonaiskovuus mmol/kg 3)	<0,143	<0,018	<0,143	<0,018	<0,143	<0,089
Happipitoisuus °dH 3)	<0,8	<0,1	<0,8	<0,1	<0,8	<0,5
Happipitoisuus mgO ₂ /kg 4)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	4)	4)
Happea sitova kemikaali 5)	5)	5)	5)	5)	5)	5)
Ammoniakki mgNH ₃ /kg 5)	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Kokonaisrauta mgFe/kg 6)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6)	6)
Kokonaiskupari mgCu/kg 6)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	6)	6)
Öljypitoisuus mg/kg 7)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sähkönjohtavuus µS/cm 8)	8)	8)	8)	8)	8)	8)
Kloridi mgCl ⁻ /kg 8)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Vetykarbonaatti mgCO ₃ ⁻ /kg 8)	<60	<60	<60	<60	<60	<60
Kiintoaine mg/kg 9)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Väriaine	Silmin havaittava	Silmin havaittava	Silmin havaittava	Silmin havaittava	Silmin havaittava	Silmin havaittava

1) Suorassa kytkennässä laitospaine ≤16 bar.

2) pH:n nostoon ei suositella ammoniakkia vaan natriumhydroksidia kts s.9.
 pH <7 -> vetyä kehittävä korroosio, kupari ja kuparimetallit syöpyvät
 pH <9 -> teräksen happikorroosio
 pH >10 -> teräksen jännityskorroosio lisääntyy, kupari ja kuparimetallit syöpyvät, magnetiittikalvo vaurioituu.

3) 1 °dH vastaa 0,178 mmol (Ca²⁺ + Mg²⁺) / kg. Kovuus aiheuttaa lämpöpinnoille huonosti lämpöä johtavia kattilakivikerrostumia.

4) Mikäli järjestelmässä ei ole vuotoja eikä täyttöö, asettuu happipitoisuus nollassa. Kiertoveden happi aiheuttaa sekä happikorroosiota että galvaanista korroosiota. Muoviputkistoja käytettäessä tulee muistaa, että kaasut diffundoituvat muovin läpi

- 5) ja veteen diffuntoituneista kaasuista, esim. hapesta voi olla haittaa järjestelmän muissa osissa.
- 6) Kiertoveteen voidaan lisätä happea sitovaa kemikaalia tai korroosioinhibiittia. Käytettävästä kemikaalista tai korroosioinhibiittistä ei saa aiheutua haittaa järjestelmälle tai siihen liittyvälle kattilalaitokselle. Happea sitovien kemikaalien ja korroosioinhibiittien suhteen suositellaan noudatettavan aineille annettuja ohjearvoja. Tällöin on kuitenkin otettava huomioon, että myös taulukossa annettuja muita ohjearvoja noudatetaan (esim. pH-arvo).
- 7) Korkeat kokonaisrauta- ja kokonaiskuparipitoisuudet ovat seurausta järjestelmän syöpymisestä. Kuparisia osia ei suositella käytettäväksi verkossa, mikäli mahdollista ->kuparikorroosio.
- 8) Jos lisäveden rautapitoisuus ylittää ohjearvon, tulee kaukolämpöverkoston vedessä seurata tason muutosta.
- 9) Sallittu optimialue tulee määrittää tapauskohtaisesti ja on riippuvainen täyttöveden sähkönjohtavuudesta (suolapitoisuudesta). Kiertöveden sähkönjohtavuus (suolapitoisuus) tulee pitää niin alhaisena kuin mahdollista, ettei siitä aiheudu korroosio- tai muita ongelmia. Vastaavasti jos täyttö- ja lisävesi on erittäin vähäsuolaista joudutaan mahdollisesti johtokykyä nostamaan magneettisten määramittareiden toiminnan takaamiseksi. Tällöin tulee kuitenkin aina miettiä onko johtokyvyn nostamisesta mahdollisesti haitallisia sivuvaikutuksia ja voidaanko mittareiden toimintaan vaikuttaa muuten esim.säännöllisesti tehtävillä puhdistuksilla. Mittareiden toiminnan kannalta sähkönjohtavuus tulisi olla alle 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (1 mS/m = 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- 10) Suositellaan analysoimaan veden kiintoaine. Mikäli kiintoaine on yli 0,5 mg/kg 0,45 μm :n kalvolle suodatettuna, tulee selvittää kiintoaineen laatu ja syy. Kiintoaineesta suurin osa on normaali tilanteessa irtonaista magnetiittia.

WATER QUALITY GUIDELINES FOR POWER PLANTS

Recommended guidelines for the water-vapor cycle according to DENÅ (Dansk Kedelforening + Ekono Energy + Norsk Dampkjelforening + Ångpanneföreningen).

BOILER WATER

Drum pressure Superheated steam	Gage pressure Gage pressure	bar bar	24 22	35 32	67 62	90 84	125 110	160 140
pH ₂₅ upper limit		<	9.1 + lg (σ ₂₅ [mS/m] ^{x)}					
pH ₂₅ lower limit		>		9.5	9.0	9.0	8.5	8.5
p-value	I II	<	8 1-8	6 1-6	2 1-2	0.75	0.20	0.04
Conductivity	(σ ₂₅ ^x)	mS/m <	400	350	80	40	15	4
Sodium & Potassium	Na	mg/kg <	800	650	150	80	30	8
Phosphate	PO ₄ II	mg/kg	10-20	< 15	< 15	2-6	2-6	2-6
Silica	SiO ₂	mg/kg <	60 + 6 p	35 + 3.5 p	7	3.0	1.0	0.35
KMnO ₄ consumption		mg/kg <	300	200	80	40	15	5

The efficiency of water separation varies considerably from boiler to boiler. The purity of the steam supplied to a steam turbine should be checked. On the basis of the results, the maximum allowable salt concentration in the boiler water can be determined. This salt concentration may be much lower than the values given in the above table.

When **the heat load**, even locally, exceeds >230 kW/m², the target values for drum pressure, 160 bar (except for SiO₂), should be used for all boiler pressures. For feedwater the recommended values for >67 bar should be used.

- I. The maximum p-value is independent of feedwater treatment.
- II. Gage pressure when using phosphates to reduce residual hardness and when using a coordinated phosphate method for pH control in the pressure range of 35-90 bar PO₄ between 10 and 20 mg/kg and in the range 67-125 bar between 7 and 15 mg/kg.

^{x)} (σ₂₅ = Conductivity of boiler water from a neutralized sample at 25EC.

WATER-STEAM CYCLE

Analysis Data			Treated water before demineralisation	Make up water from MB	Feedwater and condensate					Saturated steam to the superheater		
					Drum pressure Gage pressure bar		Once-through boiler Method of treatment			With turbine drum pressure bar		Without turbine
					≤ 67	> 67	alkaline	combined	neutral	≤ 40	> 40	
pH ₂₅				>6	8.5-9.5 *		9.0-9.5*	8.0-8.5	6.5			
Oxygen	O ₂	mg/kg			< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.15-0.30***	>0.05**			
Hardness		mval/kg		0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001			
Total Iron	Fe	mg/kg	0.05		0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
Total Aluminium	Al	mg/kg	0.10									
Total Copper	Cu	mg/kg			0.01	0.003	0.003	0.003	0.003	0.01	0.003	
KMnO ₄ Consumption		mg/kg	10	3	The quality requirements for boiler water should be determined for each case							
Silica	SiO ₂	mg/kg		0.02			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02**
Sodium & Potassium	Na	mg/kg		0.02			0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	
Conductivity	(₂₅)	mS/m		0.05				0.04-0.1	0.025			
Conductivity	**	mS/m					0.02	0.02	0.02			
Oil + Sludge + Foaming Materials			Not detectable									

- * Unless the FW pump manufacturer requires a higher pH. An alkalization process using volatile alkaline substances should always be employed in once-through boilers and is preferable for drum pressures of above 67 bar. If copper alloys are used, the upper pH₂₅ limit of steam and condensate is 9.2.
- ** If silica problems occur in the turbine, it is recommended that the silica content in the boiler water and in the steam be reduced to one half of the concentration given above.
- *** In feedwater before entering the boiler
- **** After cation exchanger

Before applying these guidelines to specific cases Ekono Energy should be consulted.

