

SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN ORGAANISEN AINEEN VÄHENTÄMINEN

Fysikaalisen kemian

Pro gradu -tutkielma

Tero Luukkonen

Oulun yliopisto

Kemian laitos

2010

ALKUSANAT

Tämä Pro Gradu -tutkielma on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja siihen liittyvää Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Työ tehtiin 15.8.2009 - 31.3.2010 välisenä aikana Oulun yliopiston fysikaalisen kemian osastolle. Työhön liittyvät kokeet toteutettiin pääosin Stora Enso Oyj:n Oulun tehtailla.

Työn onnistumisesta haluan kiittää erityisesti ohjaajiani, professori Ulla Lassia ja erikoistutkija, TkT Jaakko Rämöä. Erityisen suuri kiitos kuuluu myös Suomen Soodakattilayhdistystä edustaneelle Reijo Hukkaselle työn käytännön ohjaamisesta. Haluan kiittää myös Oulun veden edustajia Jarmo Lahtista ja Ville Komulaista sekä Kemiran edustajaa Lauri Määttä. Myös tutkimuspäällikkö Ilkka Laakso (Stora Enso) sekä voimalaitoksen johtaja Matti Pihko (Stora Enso) ansaitsevat kiitoksen. FM Anne Heponiemiä haluan kiittää avustuksesta varsin laajojen näytesarjojen keräämisessä.

Tutkimuksen taloudellisesta tukemisesta haluan kiittää Suomen Soodakattilayhdistys ry:tä.

Oulussa 18.4.2010

Tero Luukkonen

LYHENNELUETTELO

AOP	kehittyneet hapetusmenetelmät (<i>advanced oxidation processes</i>)
D	Dalton, molekyyli­massan yksikkö
DBP	desinfioinnin sivutuote (<i>disinfection by-product</i>)
DOC	liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus (<i>dissolved organic carbon</i>)
DOM	liuennut orgaaninen aines (<i>dissolved organic matter</i>)
EDI	elektrodeionisaatio (<i>electrodeionization</i>)
GAC	rakeinen aktiivihiili (<i>granular activated carbon</i>)
IC	epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (<i>inorganic carbon</i>)
MF	mikrosuodatus (<i>micro filtration</i>)
MIEX	magneettinen ioninvaihto (<i>magnetic ion exchange</i>)
MWCO	membraanin suodatusraja molekyyli­massana (<i>molecular weight cut off</i>)
NF	nanosuodatus (<i>nano filtration</i>)
NOM	luonnon orgaaninen aines (<i>natural organic matter</i>)
PAC	jauheinen aktiivihiili (<i>powdered activated carbon</i>)
POC	partikkelimaisen orgaanisen hiilen pitoisuus (<i>particulate organic carbon</i>)
POM	partikkelimainen orgaaninen aines (<i>particulate organic matter</i>)
ppb	miljardisosa, µg/l
ppm	miljoonasosa, mg/l
RO	käänteisosmoosi (<i>reverse osmosis</i>)
SUVA	Spesifinen UV-absorbanssi (UV-absorbanssi / DOC)
TC	hiilen kokonaispitoisuus (<i>total carbon</i>)
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (<i>total organic carbon</i>)
UF	ultrasuodatus (<i>ultra filtration</i>)

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT	2
LYHENNELUETTELO.....	3
SISÄLLYSLUETTELO.....	4

KIRJALLISUUSOSA

1. JOHDANTO.....	7
2. VEDENKÄSITTELYN YKSIKKÖOPERAATIOT	8
2.1. YLEISTÄ	8
2.2. VÄLPPÄYS JA SIIVILÖINTI	8
2.3. KOAGULAATIO JA FLOKKAUS	9
2.3.1. Kolloidinen tila.....	9
2.3.2. Kolloidipartikkelien pintavaraus	10
2.3.3. Sähköinen kaksoiskerros	10
2.3.4. Kolloidin stabiilisuus	11
2.3.5. Koagulaation ja flokkauksen mekanismit	13
2.3.6. Koagulanttikemikaalit	14
2.3.7. Sekoitus ja hämmennys	16
2.4. SELKEYTYS.....	17
2.4.1. Laskeutus.....	17
2.4.2. Flotaatio.....	18
2.5. SUODATUS.....	19
2.5.1. Granulaarinen suodatus	20
2.5.2. Aktiivihiilisuodatus	20
2.5.3. Kalvosuodatustekniikat	22
2.6. DESINFIOINTI.....	27
2.6.1. Klooripohjaiset desinfiointikemikaalit.....	28
2.6.2. Otsonointi	30
2.6.3. UV-käsittely	32
2.6.4. Desinfioinnin ja hapettamisen sivutuotteet	33
2.7. KEMIALLINEN SAOSTUS	34
2.8. IONINVAIHTO.....	35

2.8.1. Ioninvaihtomassat.....	36
2.8.2. Regenerointi	39
2.8.3. Ioninvaihdon toimintamekanismi.....	40
3. KATTILALAITOSTEN VEDENKÄSITTELYN ERITYISPIIRTEITÄ.....	42
3.1. HÖYRYKATTILAN TOIMINTAPERIAATE	42
3.1.1. Soodakattilan toimintaperiaate.....	43
3.2. KATTILALAITOSTEN VEDENKÄSITTELY	44
3.3. ORGAANISEN AINEKSEN LÄHTEET	45
3.3.1. Luonnon orgaaninen aines	45
3.3.2. Kattilavesikemikaalit.....	47
3.3.3. Muut orgaanisen aineksen lähteet	48
3.4. ORGAANISEN AINEKSEN KÄYTTÄYTYMINEN KATTILALAITOSTEN VESI- HÖYRYKIERROSSA	48
3.5. KATTILAVESISUOSITUKSET	50
3.6. ORGAANISEN AINEKSEN POISTO LISÄVEDESTÄ	52
3.6.1. Koagulaatio-flokkaus	52
3.6.2. Ioninvaihto	56
3.6.3. Kalvotekniikat.....	58
3.6.4. Hapetusmenetelmät	61
3.6.5. Aktiivihiili	63
4. YHTEENVETO	65

KOKEELLINEN OSA

5. JOHDANTO KOKEELLISEEN OSUUTEEN.....	66
6. KUVAUKSET TUTKITUISTA PROSESSEISTA	67
6.1. RAAKAVESI	67
6.2. STORA ENSON VEDENPUHDISTUSPROSESSI	68
6.2.1. Oulun tehtaot	68
6.2.2. Veitsiluodon tehtaot.....	69
6.3. OULUN VEDEN VEDENPUHDISTUSPROSESSI	70
6.3.1. Hintta.....	70
6.3.2. Kurkelanranta	72
6.4. KEMIRAN VEDENPUHDISTUSPROSESSI	73
7. KÄYTETYT ANALYSOINTIMENETELMÄT	75

7.1. ORGAANISEN HIILEN KOKONAISMÄÄRÄ (TOC)	75
7.2. OMINAISPINTA-ALAN MITTAUS (BET)	76
8. TUTKITTUJEN PROSESSIEN TOC-POISTOTEHO	78
8.1. KURKELANRANNAN JA VEITSILUODON MITTAUSSARJOJEN TULOKSET	81
9. TÄYSSUOLANPOISTOON TULEVAN VEDEN LAADUN JA IONINVAIHDON AJOVAIHEEN VAIKUTUS TOC-POISTOTEHOON	83
10. LABORATORIOMITTAKAAVAN AKTIIVIHIIILI- JA UV-KOKEIDEN TULOKSIA	85
11. PILOT-MITTAKAAVAN AKTIIVIHIILIKOKEET	89
11.1. KOKEIDEN VALMISTELUT JA ROTAMETRIN KALIBROINTI	90
11.2. STORA ENSON OULUN SOODAKATTILAN LISÄVESI	92
11.3. VIRTAAAMAN VAIKUTUS PUHDISTUSTULOKSEEN	94
11.4. UPM-KYMMENEN PIETARSAAREN SOODAKATTILAN LISÄVESI	95
11.5. VETYPEROKSIDI-KOKEET	95
11.6. LAUHDEKOKEET	96
11.6.1. Lauhteiden puhdistus precoat-suodattimella	97
11.6.2. Lauhdekokeiden tulokset	98
12. TOC-TASE	99
13. MITTAUSTULOSTEN LUOTETTAVUUDEN ARVIOINTI	101
14. JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO	102
14.1. Vedenkäsittelylaitosten vertailu	102
14.2. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus TOC-poistotehoon	103
14.3. Laboratoriomittakaavan aktiivihiiili- ja UV-kokeet	103
14.4. Pilot-mittakaavan aktiivihiiilikokeet	104
14.4.1. Oulun lisävesi	104
14.4.2. Pietarsaaren lisävesi	104
14.4.3. Lauhteet	105
14.4.4. Vetyperoksidikokeet	105
14.5. TOC-tase	105
15. SUOSITUKSET JA JATKOTUTKIMUSKOHTEET	106
16. LÄHTEET	107
LIITE 1. TOC-MITTAUSDATA LAITOSTEN VERTAILUSSA	114
LIITE 2. TOC-TASE	118

1. JOHDANTO

Höyrykattilalaitoksissa on viimeisen noin kahdenkymmenen vuoden aikana kiinnitetty lisääntyvästi huomiota vesi-höyrykierrossa havaittaviin orgaanisiin epäpuhtauksiin. Tämä on johtunut pyrkimyksestä nostaa kattiloiden lämpötiloja ja paineita ja osittain myös analytiikan kehityksestä.^{1,2} Orgaanisten epäpuhtauksien lähteenä ovat lisäveden mukana kulkeutuva luonnon orgaaninen aines, orgaaniset kattilavesikemikaalit ja satunnaiset lähteet, kuten öljyt tai maalit. Vesi-höyrykiertoon päätyvä orgaaninen aines hajoaa korkeassa lämpötilassa ja paineessa pääosin hiilidioksidiksi ja pienimolekyyllisiksi orgaanisiksi hapoiksi, jotka aiheuttavat kattiloissa korroosioriskin.^{1,3,4}

Tutkielman kirjallisuusosassa kuvataan vedenkäsittelyn yksikköoperaatioiden fysikaalis-kemiallista taustaa, höyrykattilalaitoksen toimintaa sekä vedenkäsittelyn erityispiirteitä ja lopuksi keskitytään menetelmiin poistaa orgaanista ainesta lisävedestä.

Kokeellinen osuus sisältää selvityksen Stora Enson Oulun tehtaan vedenkäsittelylaitoksen sekä kahden referenssilaitoksen (Kemiran Oulun tehdas ja Oulun veden Hintan vedenkäsittelylaitos) eri vaiheiden tehokkuudesta poistaa orgaanisia yhdisteitä. Stora Enson tehtaalla selvitettiin lisäksi eri tekijöiden vaikutusta orgaanisen aineksen poistotehokkuuteen. Kokeellisen osan lopuksi selvitetään aktiivihiihliuodatuksen käyttöä uudella tavalla: osana täyssuolanpoistovaihetta.

2. VEDENKÄSITTELYN YKSIKKÖOPERAATIOT

2.1. Yleistä

Vedenkäsittelyprosessin vaiheet eli yksikköoperaatiot voidaan jakaa kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin. Kemiallisilla yksikköoperaatioilla tarkoitetaan prosesseja, joissa kemiallisilla reaktioilla parannetaan veden laatua. Tärkeimmät vedenkäsittelyn kemialliset yksikköoperaatiot ovat koagulaatio, saostaminen, hapetus, desinfiointi ja ioninvaihto. Fysikaalisia yksikköoperaatioita, joita joissakin yhteyksissä nimitetään myös mekaanisiksi puhdistusprosesseiksi, ovat välppäys, siivilöinti, suodatus, sekoitus, adsorptio, ilmastus, flokkaus, selkeytys laskeutuksen ja flotaation avulla sekä kalvotekniikoihin perustuva puhdistus. Biologiset yksikköoperaatiot voidaan jakaa aerobisiin, anaerobisiin ja anoksisiin prosesseihin. Ne perustuvat mikro-organismeihin (pääasiassa bakteereihin), jotka käyttävät ravinnokseen orgaanista ainesta sekä epäorgaanisia suoloja. Biologisia menetelmiä käytetään erityisesti jätevesien käsittelyssä. Puhdasvesitekniikassa biologista toimintaa hyödynnetään esimerkiksi aktiivihiihi- ja hiekkasuodatuksessa. Lisäksi puhutaan luonnossa tapahtuvista puhdistusprosesseista, jollainen on esimerkiksi tekopohjaveden valmistaminen.⁵

2.2. Välppäys ja siivilöinti

Välppäys ja siivilöinti tarkoittavat veden karkeiden epäpuhtauksien poistamista johtamalla vesi aukkojen tai rakojen läpi, jolloin läpivirtausaukkoja suuremmat epäpuhtaudet erottuvat. Välppäyksen ja siivilöinnin tarkoituksena ei ole suoranaisesti vaikuttaa veden laatuun, vaan varmistaa myöhempien käsittelyvaiheiden toiminta estämällä suurien roskien pääsy prosessiin.⁵

Välppäys on tarpeellinen toimenpide yleensä vain silloin, kun raakavesi otetaan joesta. Välpällä tarkoitetaan laitetta, jossa veden läpivirtausaukko on yhdensuuntaisten välppäsauvojen väliin jäävä rako. Välpät jaotellaan sauvojen väliin jäävien rakojen mukaan kolmeen ryhmään: harvat (vapaa väli $> 40 - 100$ mm), keskitiheät ($10 - 40$ mm) ja tiheät välpät (< 10 mm). Veden virtausnopeus sauvojen välissä ei saa olla liian suuri (yleensä noin 1 m/s), jotta epäpuhtaudet eivät puristu välpän läpi.⁵

Siivilässä läpivirtausaukot ovat metalli- tai tekokuitukudoksen silmiä tai aukkoja. Siivilät jaetaan aukkojen koon perusteella mikro- (25 – 150 µm), makrosiivilöintiin (0,2 – 4 mm) ja hyvin tiheään välppäykseen (2 – 6 mm). Siivilöinnin tehokkuutta voidaan parantaa apuaineilla, jotka edesauttavat siivilän pinnalle muodostuvan kiintoainekerroksen muodostumista. Kiintoainekerros pienentää siivilän silmäkokoa, jolloin vastaavasti siivilän erotuskyky paranee.⁵

2.3. Koagulaatio ja flokkaus

Koagulaation ja flokkauksen määritelmässä esiintyy kirjallisuudessa jonkin verran vaihtelevuutta.⁶ Yleisesti vedenkäsittelyssä kemiallisella koagulaatiolla tarkoitetaan pienten, kolloidaalisten hiukkasten reversiibeliä destabilisaatiota ja aggregaatiota. Flokkaus taas määritellään irreversiibeliksi, fysikaaliseksi prosessiksi, jossa partikkelit pääsevät parempaan kontaktiin keskenään ja aggregaattien partikkelikoko kasvaa edelleen.⁷ Koagulaation ja flokkauksen yhteisenä tavoitteena vedenkäsittelyssä on kasvattaa epäpuhtauksien partikkelikokoa, jotta muodostuu erotuskelpoinen flokki (esimerkiksi laskeuttamista, flotaatiota tai suodatusta varten).⁸

2.3.1. Kolloidinen tila

Kolloidilla tarkoitetaan pienten partikkelien dispersiota väliaineessa. Vedenkäsittelyssä väliaineena on vesi ja tällöin systeemiä voidaan nimittää hydrosoliksi.⁸ Kolloidipartikkelit ovat halkaisijaltaan 1 nm - 10 µm.⁹ Partikkelien pienen koon vuoksi ne eivät laskeudu liuoksessa.⁸ Kolloidien käyttäytymisen kannalta tärkeä tekijä on kolloidien suuri pinta-ala suhteessa niiden massaan.¹⁰

Kolloidit voidaan luokitella lyofobisiksi (liuotinta hylkiviksi) tai lyofiilisiksi (liuotinta puoleensa vetäviksi). Kun liuottimena toimii vesi, vastaavat termit ovat hydrofobinen ja hydrofiilinen. Hydrofiiliset kolloidit ovat vaikeammin saostettavissa, koska ne muodostavat erilaisia heikkoja sidoksia veden kanssa.⁹ Hydrofobiset kolloidit ovat aina sähköisesti varattuja, jolloin varauksen voimakkuus riippuu kolloidin laadusta, liuoksen pH:sta, lämpötilasta ja ionivahvuudesta.⁸

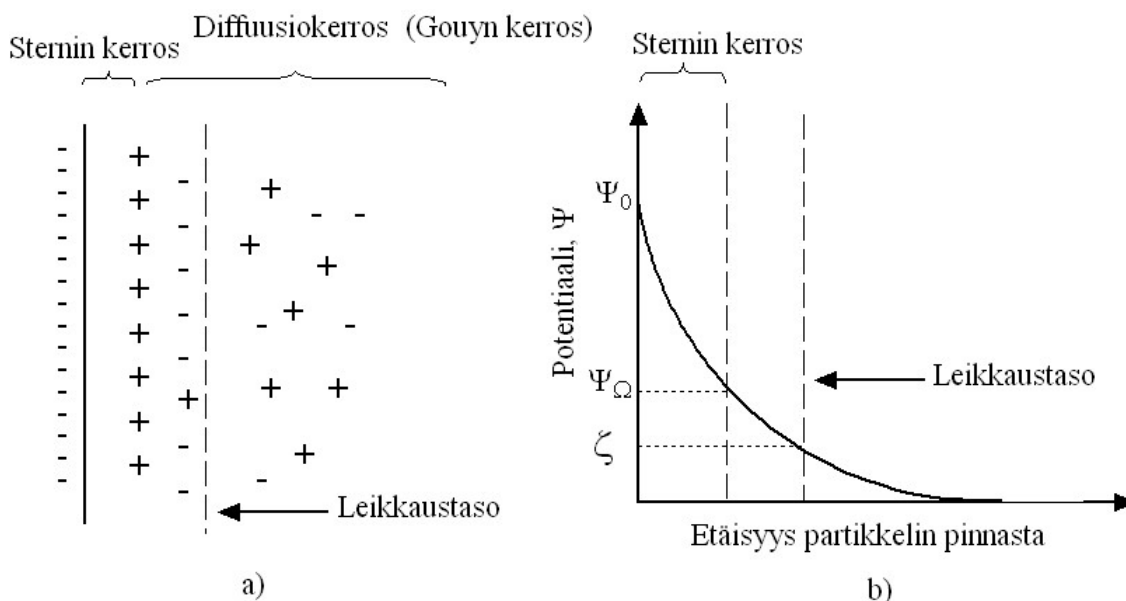
2.3.2. Kolloidipartikkelien pintavaraus

Kolloidaalisilla partikkeleilla on tietynlainen pintavaraus, jonka muodostumiseksi tunnetaan useita mekanismeja. Pintavaraus voi muodostua esimerkiksi isomorfisen korvautumisen kautta. Tällöin kolloidin hilarakenteessa olevat korkean varauksen ionit (kuten Al^{3+} - tai Si^{4+}) korvautuvat samankokoisilla (isomorfisilla) ioneilla, joilla on pienempi varaus. Toinen mekanismi, jolla pintavaraus voi muodostua, on kolloidipartikkelin pinnan reaktio veden kanssa: pinnalla olevat funktionaaliset ryhmät voivat luovuttaa tai vastaanottaa protonin. Pintavaraus voi muodostua myös kolloidipartikkelin pintaryhmien reagoidessa vedessä olevien ionien (esimerkiksi fosfaatti-ionien) kanssa. Kaksi jälkimmäistä pintavarauksen muodostumismekanismia ovat pH:sta riippuvaisia. Lisäksi kolloidaaliset partikkelit voivat adsorboida ioneja pinnalleen tai voi tapahtua kersaostumista. Vesiliuoksessa kolloidit adsorboivat yleensä anioneja, jotka ovat vähemmän hydratoituneita kuin kationit. Vedenkäsittelyssä esiintyvien kolloidipartikkelien pintavaraus on tyypillisesti negatiivinen.^{6,9}

2.3.3. Sähköinen kaksoiskerros

Kolloidaalisella suspensiolla ei ole nettovarausta, sillä vedessä olevat ionit tasapainottavat pintavarauksen vaikutuksen. Kolloidihiuikkasen pinnan ja veden rajapintaan järjestäytyntä ionien säännöllistä rakennetta kutsutaan sähköiseksi kaksoiskerrokseksi.⁶

Sähköinen kaksoiskerros muodostuu kolloidihiuikkasen (negatiivisesti) varautuneen pinnan vetäessä puoleensa vastakkaismerkkisiä ioneja, jotka ovat vesiliuoksessa tavallisesti vesimolekyylien ympäröimiä eli hydratoituneita. Pinnan läheisyydessä oleva ionikerros on nimeltään Sternin kerros ja se on suhteellisen liikkumaton. Seuraava kerros on heikommin järjestäytynyt diffuusiokerros eli Gouyn kerros. Yhdessä näitä kahta kerrosta nimitetään Helmholtzin kaksoiskerrokseksi. Gouyn kerroksen jälkeen kolloidipartikkelin pinta ei enää vaikuta ja liuos on neutraaltilassa. Sähköisen kaksoiskerroksen yksinkertaistettu rakenne on esitetty kuvassa 1a.^{6,9-12}



Kuva 1. Sähköisen kaksoiskerroksen rakenne Sternin mallin mukaan. Kohdassa a) on esitettyä varausten (hydratoituneiden kationien ja anionien) jakaantuminen partikkelin pinnan läheisyydessä. Kohdassa b) on esitettyä sähköinen potentiaali etäisyyden partikkelin pinnasta funktiona. Ψ_0 on partikkelin pinnan potentiaali, Ψ_Ω on Sternin potentiaali ja ζ on zeta-potentiaali.¹³

Sähköinen potentiaali muuttuu siirryttäessä kolloidipartikkelin pinnasta pois päin: lähellä pintaa potentiaali on erittäin negatiivinen, josta se alenee kohti nollaa (kuva 1b). Koagulaation kannalta tärkeä käsite on zeta-potentiaali eli elektrokineettinen potentiaali. Se on niin kutsutun leikkaustason ja neutraalitalaisen liuoksen välinen potentiaaliero. Leikkaustasolla, eli hydrodynaamisella jakopinnalla, kolloidin ja sitä ympäröivien ionien liikkeen vaikutusyhteys lakkaa toimimasta. Leikkaustasoa lähempänä olevat ionit käyttäytyvät sähkökentässä kuin ne olisivat kiinnittyneet partikkelin pintaan eli liikkuvat sähköisesti varautuneen kolloidipartikkelin mukana.^{6,9,13}

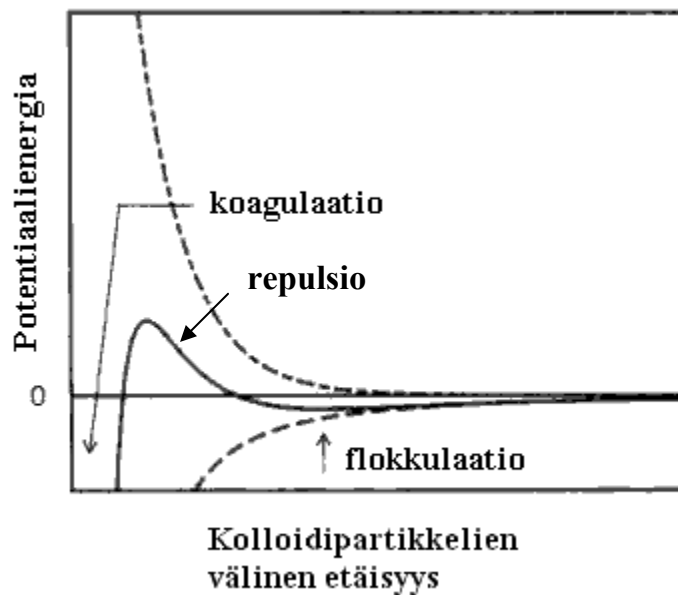
2.3.4. Kolloidin stabiilisuus

Kolloidi voi olla reversiibeli, eli termodynaamisesti stabiili, tai irreversiibeli, eli termodynaamisesti epästabiili, mutta kineettisesti stabiili. Reversiibeli kolloidi on esimerkiksi saippuamolekyylien muodostama misellirakenne. Irreversiibeileitä kolloideja ovat vesiliuoksessa olevat savet tai mikro-organismit - tyypillisesti kaikki luonnonvesien

kolloidaaliset partikkelit. Koagulaation tarkoituksena on vaikuttaa irreversiibelien kolloidien kinetiikkaan eli saada ne aggregoitumaan nopeammin.⁶

Kolloidipartikkelien stabiilisuus aiheutuu useista tekijöistä. Kahden samanlaisen kolloidaalisen partikkelin välillä vaikuttavat samanmerkkisistä pintavarauksista johtuva elektrostaattinen repulsio ja pysyvien sekä induoitujen dipolien vuorovaikutuksesta johtuva van der Waals -vetovoima. Kun elektrostaattinen repulsio on suurempi kuin van der Waals -vuorovaikutus, kolloidi on ns. elektrostaattisesti stabiili. Stabiilointia voivat aiheuttaa tietyissä tapauksissa myös polymeerit, joiden toinen pää sitoutuu kolloidaalisen partikkelin pintaan ja toinen, hydrofiilinen pää orientoituu vesiliuosta kohti. Voimakkaasti hydrofiiliset polymeeriketjujen päät vuorovaikuttavat voimakkaammin veden kuin toistensa kanssa, joten kolloidipartikkelit eivät tällöin agglomeroidu helposti. Tätä stabiilointimekanismia nimitetään steeriseksi stabiilointiseksi. Kolmas kolloideja stabiiloiva tekijä on kolloidin ja liuottimen väliset vetovoimat, joita esiintyy vesiliuoksissa hydrofiilisillä kolloideilla.^{6,14}

Hydrofobisten kolloidien stabiilisuutta voidaan kuvata matemaattisesti ns. DLVO-teorialla (nimetty teorian kehittäneiden B. Derjaguinin, L. Landaun, E. Verweyn ja J.T.G. Overbeekin mukaan). Teoria käsittelee Gibbsin energian, van der Waals -voimien ja elektrostaattisen repulsion muutoksia kahden samanlaisen kolloidipartikkelin lähestyessä toisiaan. Teoriaa voidaan havainnollistaa kuvan 2 mukaisella kuvaajalla, jossa esitetään potentiaalienergia kolloidipartikkelien välisen etäisyyden funktiona.^{6,14,15}



Kuva 2. Potentiaalienergia esitettyinä kolloidipartikkelien välisen etäisyyden funktiona. Kuvaajassa positiiviset arvot tarkoittavat repulsiota ja negatiiviset vetovoimaa. Kuvaajan ensimmäinen minimikohta liittyy koagulaatioon ja toinen flokkulaatioon.¹⁴

2.3.5. Koagulaation ja flokkauksen mekanismit

Koagulaation toimintamekanismeja ovat sähköisen kaksoiskerroksen tiivistyminen, pintavarausten neutralointi, saostuvan aineksen agglomeroituminen suuremmiksi aggregaateiksi ja partikkelien välinen silloittuminen.⁶

Kun positiivisesti varautuneita ioneja lisätään negatiivisesti varautunutta kolloidaalista ainesta sisältävään liuokseen, kolloidipartikkelin ympärillä oleva sähköinen kaksoiskerros tiivistyy. Tällöin diffuusiokerros sisältää suuren määrän positiivisia ioneja ja jotta elektroneutraalisuusehto säilyisi, diffuusiokerroksen raja siirtyy lähemmäs partikkelin pintaa. Kun kaksoiskerros tiivistyy tarpeeksi, kolloidipartikkelit voivat liikkua niin lähelle toisiaan, että van der Waals -vetovoimat tulevat hallitseviksi. Empiirisen Schulze-Hardy-säännön mukaan elektrolyyttien koagulaatiotehokkuus kasvaa ionin varauksen kasvaessa eli esimerkiksi Al^{3+} on tehokkaampi koagulantti kuin Na^+ .^{6,9}

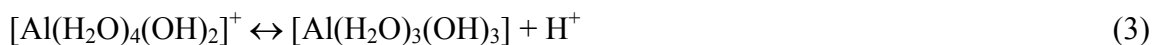
Kolloidin pintavarausten neutralointi tapahtuu kun pinnan varausten suhteen vastakkaismerkkiset ionit adsorboituvat pintaan. Tämän tyypin koagulaatiomekanismin liittyy riski koagulantin yliannostuksesta eli kolloidin negatiivisen pintavarausten muuttumisesta positiiviseksi. Yliannostus on mahdollista käytettäessä rauta(III)- ja alumiini(III)suoloja ja orgaanisia polymeerejä.⁶

Kun metallisuolat hydrolysoituvat vedessä ja muodostavat flokkia, flokin sisään voi jäädä vedessä olevia epäpuhtauksia tai ne voivat tarttua flokkiin sen laskeutuessa. Tätä mekanismia nimitetään kietoutumisflokulaatioksi.⁹

Silloittamismekanismi tarkoittaa polymeerien aiheuttamaa destabilisaatiota. Silloittamismekanismissa polymeeri sisältää reaktiivisia osia, jotka voivat tarttua kolloidien pintaan. Kolloidien välille muodostuu polymeerisiltoja, jolloin partikkelikoko kasvaa. Silloittamismekanismissa voi tapahtua myös ns. sekundäärinen adsorptio, jossa sama polymeeriketju sitoutuu molemmista päistään samaan kolloidipartikkeliin ja estää partikkelia aggregoitumasta. Sekundäärinen adsorptio on yksi steerisen stabiloinnin ilmenemismuoto. Myös polymeerin yliannostus voi aiheuttaa steeristä stabilointia.⁹

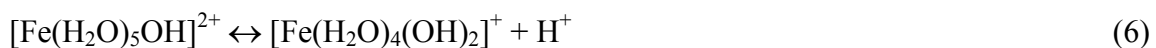
2.3.6. Koagulanttikemikaalit

Yleisin juomaveden käsittelyssä käytetty koagulantti on alumiinisulfaatti (aluna), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.^{8,9} Alunan liuetessa vapautuva alumiini (Al^{3+}) esiintyy vedessä kuuden vesimolekyylin ympäröimänä oktaedrisenä kompleksina.¹⁶ Kun alumiini hydrolysoituu, sen ympärillä olevat vesimolekyylit luovuttavat protonin liuokseen ja muodostuu reaktioyhtälöissä 1 - 4 kuvattuja komplekseja. Usein kompleksien hydraattiligandit jätetään käytännössä kirjoittamatta näkyviin.⁹



Nämä monomeeriset yhdisteet reagoivat olaatioksi nimitetyssä reaktiossa, jossa muodostuu hydroksidisilloitettuja, polymeerisiä komplekseja.⁸ Esimerkkejä tällaisista komplekseista ovat $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ ja $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$. Vedenkäsittelyssä käytetään myös valmiiksi muodostettuja polymeerisiä komplekseja, kuten polyalumiinikloridia (PACl), jonka yleiskaava on $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$. PACl:n etuna on nopeammin tapahtuva koagulaatio, sillä olaatiovaihetta ei tarvita. Muita alumiinipohjaisia koagulantteja ovat natriumaluminaatti (NaAlO_2), alumiinikloridi (AlCl_3), alumiininitraatti ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ja ammoniumalumiinisulfaatti ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

Puhdasvesitekniikassa käytettyjä rautasuoloja ovat ferrisulfaatti $((\text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ja ferrikloridi (FeCl_3) . Rautasuolat toimivat yleensä laajemmalla pH-alueella kuin alumiinisulolat, mistä on hyötyä esimerkiksi poistettaessa orgaanisia yhdisteitä (alhainen pH). Rautasuolojen käyttöä on kuitenkin rajoittanut niiden syövyttävyyys, laitteistojen likaantuminen rautaliuoksista, apukemikaalien tarve sekä rautasuolojen sisältämä kahdenarvoinen rauta ja mangaani.^{9,17} Fe^{3+} esiintyy vesiliuoksessa kuuden vesimolekyylin ympäröimänä kompleksina ja se reagoi hydrolyysissa samantyyppisesti kuin alumiini (reaktioyhtälöt 5 - 8).

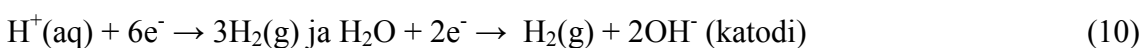


Raudan ja alumiinin vesikemiassa on kuitenkin merkittäviä eroja. Vesiliuoksessa olevia metallikationeja ympäröi vesimolekyyleistä koostuva hydrataatiokehä, joka raudan ja alumiinin tapauksessa on geometrialtaan oktaedrinen. Jotta metalli pystyisi vuorovaikuttamaan vesiliuoksessa olevan molekyylin kanssa, molekyylin tulee läpäistä hydrataatiokehä. Raudan (d-lohkon metalli) ja alumiinin (p-lohkon metalli) elektronikonfiguraatiot eroavat toisistaan siten, että rauta(III) reagoi assosiatiivisesti ligandinvaihtoreaktiossa, kun taas alumiini(III) reagoi dissosiatiivisesti. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ voi siis liittyä hetkellisesti ylimääräiseen ligandiin (kuten humushappoon), kun vesimolekyyli poistuu sen hydrataatiokehältä. Tästä on seurauksena, että vesimolekyylin keskimääräinen viipymäaika raudan hydrataatiokehällä on mikrosekuntien luokkaa, kun taas alumiinin tapauksessa vastaava aika on sekuntiluokkaa.¹⁷

Varsinaisten koagulanttikemikaalien lisäksi käytetään apukoagulantteja, jotka tehostavat erityisesti flokkausvaihetta. Apukoagulanttien tarkoituksena voi olla auttaa suuremman ja nopeammin laskeutuvan flokin muodostumista, vähentää koagulanttien määrää, vähentää kylmän veden koagulaatiota heikentävää vaikutusta ja vähentää laskeutuksessa muodostuvan lietteen tilavuutta. Esimerkkejä apukoagulanteista ovat aktivoitu silika (lyhytketjuinen polymeeri, vahvistaa flokin rakennetta), kalkki, lipeäkivi,

sooda (nostavat alkaliteettiä), kloori, otsoni ja kaliumpermanganaatti (hapettavat orgaanista ainesta paremmin koaguloituvaa muotoon).^{8,9}

Moderni sovellus koagulaatio-flokkausprosessiin on niin kutsuttu elektrokoagulaatio-flotaatio, jossa koagulaatio ja flotaatio tapahtuvat ilman kemikaalilisäyksiä elektrolyysin avulla. Koagulaation aikaansaavat alumiini- tai rautaionit muodostetaan anodilla ja flotaation aikaansaavat vetykuplat muodostetaan katodilla. Elektrokoagulaatio-flotaation elektrodireaktiot ovat alumiinielektrodia käytettäessä seuraavat:¹⁸



2.3.7. Sekoitus ja hämmennys

Sekoituksen ja hämmennyksen tarkoituksena on vedessä olevien aineiden sekoittaminen sekä mahdollisimman tasaisen pitoisuustason ja lämpötilan saavuttaminen. Sekoitus vaikuttaa esimerkiksi kemikaalien, kuten koagulanttien tai desinfiointiaineiden, käyttömääriin, flokin muodostumiseen ja selkeytyksen onnistumiseen.⁵

Sekoitus voidaan jakaa kahteen vaiheeseen: pikasekoitukseen (kesto noin 5 – 60 s) ja hämmennykseen (kesto noin 10 – 90 min). Pikasekoituksen aikana tapahtuu koagulaatio ja hämmennysvaiheessa (hitaammassa sekoituksessa) flokkaus. Pikasekoituksessa tavoitteena on aikaansaada riittävän tehokas kontakti koagulanttikemikaalin ja kolloidisten epäpuhtauksien välille ja siksi sekoitusnopeus on suurempi kuin hämmennysvaiheessa. Flokkaus voidaan jakaa peri- ja ortokineettiseen, joista ensimmäisessä partikkelit törmäilevät ja aggregoituvat Brownin lämpöliikkeen vaikutuksesta ja jälkimmäisessä hämmennyksen (roottorin lavan) aikaansaaman liikkeen vaikutuksesta.⁵

Tärkeä sekoitusta kuvaava suure on nopeusgradientti G , joka ilmaisee hiukkasten todennäköisyyden törmätä toisiinsa.⁵

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}} \quad (11)$$

G = keskimääräinen nopeusgradientti [s^{-1}]

P = sekoittamiseen käytetty teho [W]

η = dynaaminen viskositeetti [Ns/m^2]

V = sekoitusaltan tilavuus [m^3]

Nopeusgradientin tulisi olla koagulaatiossa alle $1000 s^{-1}$ ja flokkauksessa alle $100 s^{-1}$. Jos nopeusgradientti on liian suuri, muodostuneet aggregaatit alkavat hajota leikkausvoimien vaikutuksesta. Viskositeetti ja lämpötila vaikuttavat myös koagulaatioon ja flokkaukseen: kun viskositeetti kasvaa (lämpötila pienenee), flokin muodostumisnopeus hidastuu.⁵

2.4. Selkeytys

Selkeytys tarkoittaa kiintoaineksen tai nestemäisten epäpuhtauksien poistamista painovoiman tai keskipakoisvoiman avulla. Selkeytyksen avulla poistettavien partikkelien koko vaihtelee silmin havaittavista aina lähes kolloidimaisiin hiukkasiin. Tärkeimmät selkeytysmenetelmät ovat laskeutus ja flotaatio.⁵

2.4.1. Laskeutus

Laskeutuksessa vettä raskaammat hiukkaset laskeutuvat painovoiman vaikutuksesta alaan pohjalle, josta ne voidaan poistaa. Laskeutukseen vaikuttavia muuttujia ovat hiukkasten tiheys, koko ja muoto sekä veden viskositeetti ja lämpötila. Laskeutusnopeutta voidaan kuvata Stokesin lain avulla (yhtälö 12). Taulukossa 1 on laskettu Stokesin lain avulla eräiden pallonmuotoisten kappaleiden laskeutusnopeuksia.^{5,19}

$$V_0 = \frac{G(\rho_1 - \rho_2)D^2}{18\mu} \quad (12)$$

V_0 = laskeutusnopeus [cm/s]

G = gravitaatiovoima [cm/s²]

ρ_1 = partikkelin tiheys [g/cm³]

ρ_2 = nesteen tiheys [g/cm³]

D = partikkelin halkaisija [cm]

μ = nesteen viskositeetti [g/(cm·s)]

Taulukko 1. Pallonmuotoisten kivennäisainehiukkasten (tiheys 2,65 g/cm³) laskeutumisnopeuksia ja -aikoja yhden metrin matkalle Stokesin lain mukaan.⁵

	Halkaisija (mm)	Laskeutumisnopeus (cm/s)	Laskeutumisaika
Sora	10,0	100,0	1,0 s
Karkea hiekka	1,0	10,0	10,0 s
Hieno hiekka	0,1	0,8	2 min 5 s
Hieta	0,01	0,0154	1 h 48 min
Savi	0,001	0,00000154	2 a 20 d

2.4.2. Flotaatio

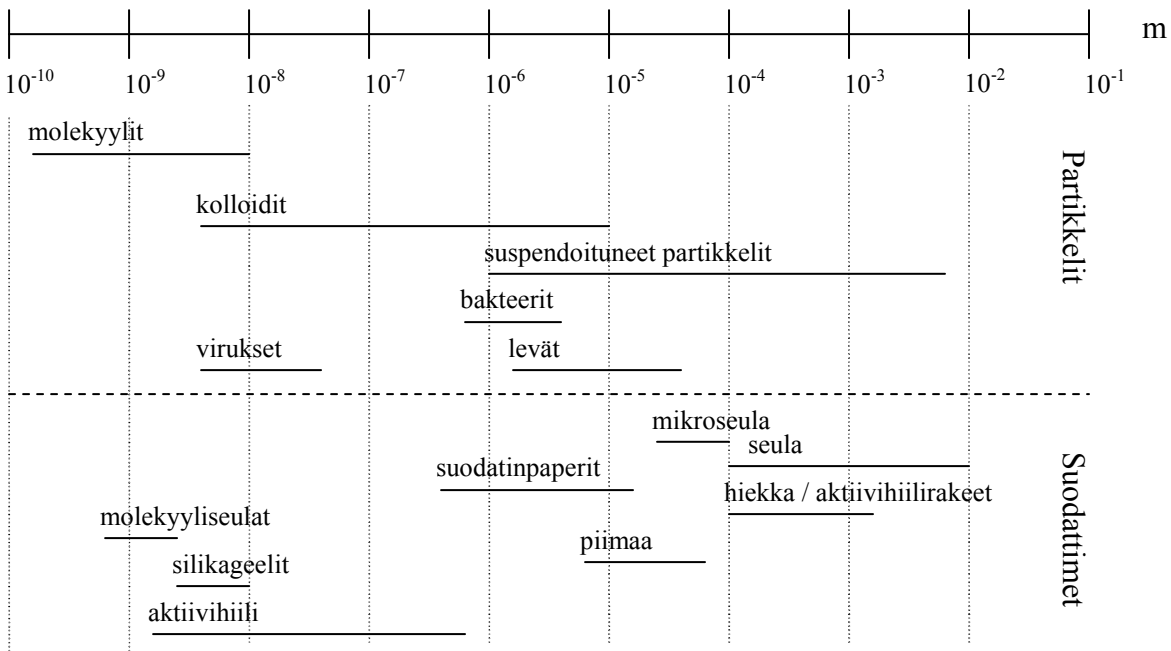
Flotaatio on selkeytysmenetelmä, jossa kiinteät ja nestemäiset epäpuhtaudet saadaan nousemaan veden pintaan. Pinnalle nousseet epäpuhtaudet voidaan poistaa esimerkiksi mekaanisesti kuorimalla. Flotaatio voidaan jakaa luonnolliseen ja ilmaflotaatioon. Luonnollisessa flotaatiossa erotettavan aineen tiheys on pienempi kuin veden tiheys, jolloin nouseminen pintaan tapahtuu spontaanisti. Luonnollinen flotaatio soveltuu esimerkiksi öljyjen ja rasvojen erottamiseen vedestä. Ilmaflotaatiossa taas veteen johdetaan ilmaa joko normaalipaineessa tai ilmaa liuotetaan veteen paineistetusti. Tehokkain flotaatio saadaan aikaan pienillä ilmakuplilla: ideaali kuplan halkaisija olisi 40 - 70 μ m. Pienimmät kuplat saadaan tuotettua kyllästämällä vesi ilmalla korkeassa paineessa (500 - 700 kPa). Kun tällainen ns. dispersiovesi pääsee normaalipaineeseen, ilman liukoisuus laskee nopeasti ja muodostuvat kuplat ovat halkaisijaltaan alle 0,1 mm. Kuplat kuitenkin suurenevat kulkeutuessaan kohti pintaa. Ilmaflotaatio soveltuu parhaiten

sellaisten hiukkasten poistoon, joiden tiheys poikkeaa vain vähän veden tiheydestä. Flotaatiota voidaan tehostaa edelleen apukemikaaleilla, jotka alentavat veden pintajännitystä tai parantavat ilmakuplien kiinnittymistä partikkelien pinnalle.⁵

2.5. Suodatus

Suodatus on hyvin yleinen prosessi talous-, jäte- ja teollisuusvesien käsittelyssä. Suodatuksessa vesi johdetaan suodatinmateriaalin läpi, jolloin kiinteät epäpuhtaudet pidättyvät suodatinmateriaalin pintaan tai syvemmälle suodatinmateriaaliin. Suodatus ei kuitenkaan poista pelkästään fysikaalisia partikkeleita, vaan se vaikuttaa veteen myös kemiallisesti ja biologisesti. Suodattimet voidaankin jaotella fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin. Jaottelua voidaan tehdä lisäksi myös suodatinmateriaalin, suodatusajan tai suodatusta ajavan voiman mukaan (esimerkiksi painovoima tai suodattimeen kohdistettava paine). Suodatus voidaan jakaa myös suodatuksen granulaarisen, eli rakeisen, materiaalin läpi ja pintasuodatuksen.⁵

Suodattimilla on mahdollista poistaa hyvin erikokoisia partikkeleita. Kuvassa 3 on havainnollistettu suodatinmateriaalin huokoskokojen suhdetta erilaisiin epäpuhtauksiin.



Kuva 3. Vedessä olevien partikkelien ja suodattimien huokosten suhteelliset koot.²⁰

2.5.1. Granulaarinen suodatus

Granulaariset, eli rakeisen suodatinmateriaalin, suodattimet voidaan jaotella painovoimaan, paineeseen tai ylivirtaukseen perustuviksi. Yleisin rakeinen suodatusratkaisu on ns. nopea hiekkasuodatus, jossa suodatinpeti koostuu hiekasta tai antrasiitista ja hiekasta. Suodatuksen toimintaa tarkkaillaan kahdella parametrilla: suodatetun veden laadulla (esim. sameus) ja painehäviöllä.¹⁹

Suodatusmekanismit granulaarisessa suodattimessa sisältävät seuraavia vaiheita: hiukkasten pidäytyminen suodattimelle, hiukkasten kiinnittyminen suodatinmateriaalin pintaan ja kiinnittyneiden hiukkasten irtoaminen. Eräs mahdollinen mekanismi on lisäksi biologinen aktiivisuus suodattimessa. Hiukkasten pidäytyminen voi johtua siitä, että suodattimen huokoskokoa suurempi hiukkanen ei mahdu suodattimen läpi. Pienten hiukkasten tapauksessa pidäytymiseen vaikuttavat lisäksi adheesio suodatinrakeen ja hiukkasen välillä. Jotta adheesio voisi tapahtua, hiukkasen on oltava hyvin lähellä suodatinrakeen pintaa, noin hiukkasen halkaisijan etäisyydellä. Kulkeutumisilmiöt, jotka tuovat pieniä hiukkasia lähelle suodatinrakeen pintaa, ovat diffuusio (Brownin lämpöliike), sedimentaatio, hydrodynaamiset syyt (esimerkiksi kun laminaarinen virtaus muuttaa suuntaansa) ja inertia. Suodatinaineeseen voi pidäytyä mainittujen tekijöiden vuoksi paljon pienempiä hiukkasia kuin suodattimen huokoskoosta voisi päätellä. Hiukkasten varsinainen kiinnittyminen suodatinmateriaaliin johtuu koheesiovoimista ja adsorptiosta. Pieni veden virtausnopeus edesauttaa kiinnittymistä. Kun suodattimeen kiinnittyy partikkeleita, sen huokoskoko pienenee ja tämä nostaa veden virtausnopeutta. Suurempi veden virtausnopeus irrottaa kiinnittyneitä hiukkasia ja saattaa painaa niitä syvemmälle suodatinmateriaaliin tai sen läpi.⁵

2.5.2. Aktiivihiilisuodatus

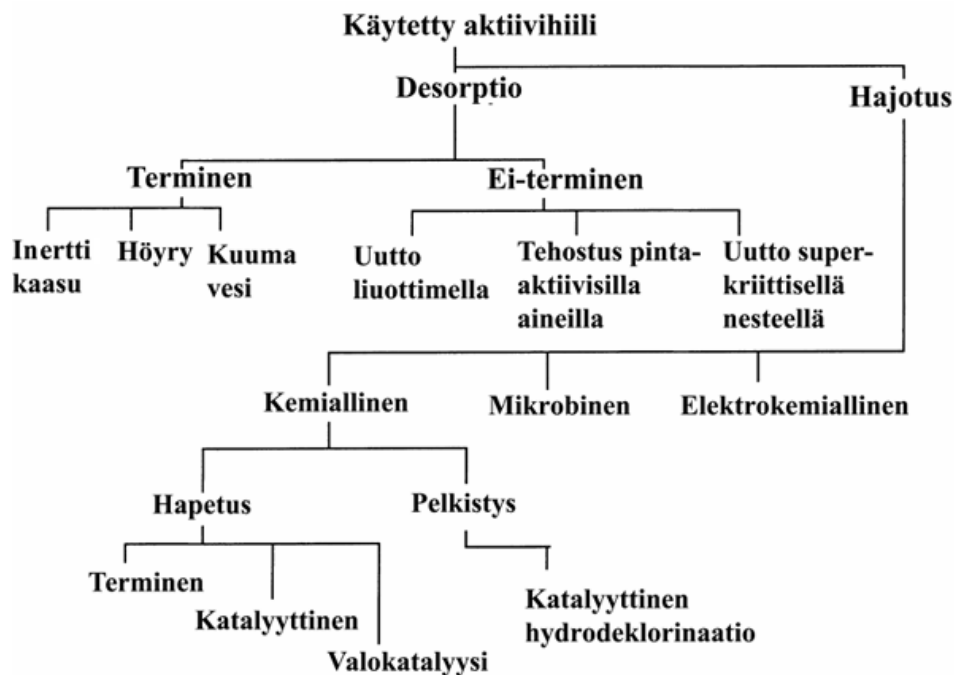
Aktiivihiilen käyttö vedenpuhdistuksessa perustuu epäpuhtauksien adsorptioon aktiivihiilen pintaan tai aktiivihiilen pinnalla kasvavien mikro-organismien toimintaan (ns. biologisesti aktivoitu aktiivihiilisuodatus). Adsorptio tarkoittaa aineen kerääntymistä kahden faasin rajapinnalle fysikaalisten (fysisorptio) ja kemiallisten (kemisorptio) vetovoimien vaikutuksesta.⁵ Aktiivihiili on tehokas adsorbentti huokoisuutensa, korkean pinta-alansa ja pintakemiallisten ominaisuuksiensa ansiosta.²¹ Aktiivihiiltä on käytetty

viimeisen 25 - 30 vuoden ajan myös yhdessä epäpuhtauksia hajottavien mikro-organismien kanssa.²² Aktiivihiilisuodattimet sijoitetaan usein otsonoinnin jälkeen, jolloin otsonointi pilkkoo orgaanisia yhdisteitä paremmin biohajoavaan muotoon.⁵ Aktiivihiiltä on saatavilla rakeisena (GAC) ja jauhemaisena (PAC), joista GAC on yleisempi puhdasvesitekniikassa.

Aktiivihiilen käyttö on suhteellisen kallista korkeiden raaka-aine-, valmistus- ja regenerointikulujen vuoksi. Aktiivihiilen käyttökuluja on pyritty laskemaan esimerkiksi käyttämällä sopivia jätemateriaaleja lähtöaineena valmistettaessa aktiivihiiltä ja kehittämällä uusia edullisia regenerointimenetelmiä.^{21,23-25}

Aktiivihiilen regenerointi

Aktiivihiili vaatii elvytyksen eli regeneroinnin kun sen adsorptiokapasiteetti on käytetty loppuun. Aktiivihiilen regeneroimiseksi on kehitetty lukuisia menetelmiä, joista yleisimpiä ovat termiset, kemialliset ja biologiset menetelmät.^{23,26} Sheintuch²⁵ *et al.* jaottelevat aktiivihiilen regenerointimenetelmät kuvan 4 mukaisesti. Mainittujen menetelmien lisäksi aktiivihiilen regenerointia on kokeiltu myös mikroaaltoavusteisesti²³ sekä ultraäänellä.²⁴



Kuva 4. Aktiivihiilen regenerointimenetelmien jaottelu.²⁵

Laajimmin käytetty aktiivihiihen regenerointimenetelmä on termisen desorptio lievästi hapettavassa atmosfäärissä. Termisen regeneroinnin lämmitysvaihe koostuu kuivauksesta (vesi poistuu), termisestä desorptiosta (haihtuvat yhdisteet poistuvat, 100 - 260 °C), pyrolyysistä (ei-haihtuvat yhdisteet poistuvat, 200 - 650 °C) sekä jätteiden kaasutuksesta (650 – 850 °C). Termisen regeneroinnin heikkouksia ovat hiilen massan, pinta-alan ja adsorptiokapasiteetin häviöt (5 - 15 % jokaisella regenerointikerralla), suuri energiankulutus ja erityisten laitteistojen ja tuotantotilojen tarve.^{23,25}

2.5.3. Kalvosuodatustekniikat

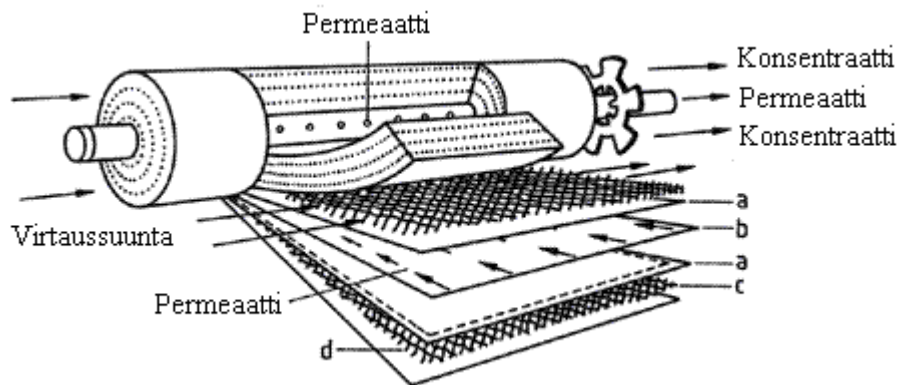
Kalvo- eli membraanisuodatustekniikat ovat olleet viime vuosikymmeninä erityisen mielenkiinnon ja tutkimuksen kohteena, minkä ansiosta ne ovat saavuttaneet kilpailukykyisen aseman suhteessa perinteisempiin vedenkäsittelytekniikoihin. Vedenpuhdistuksessa kalvotekniikat ovat löytäneet käyttökohteita suolojen, liuenneiden orgaanisten aineiden, värin, kiintoaineksen ja metallien poistossa. Kalvosuodatustekniikoille yhteistä on puoliläpäisevä kalvo eli membraani, jonka avulla erotetaan epäpuhtaudet vedestä. Lisäksi tarvitaan erotusta ajava voima, joka voi olla painevoima (yli- tai alipaine), sähkökenttä, lämpötilagradientti, konsentraatiogradientti tai yhdistelmä useammasta mainitusta voimasta. Kaupallisissa sovelluksissa käytetään ajavana voimana lähinnä painetta tai sähkökenttää. Taulukossa 2 on esitetty paineeseen perustuvien kalvopuhdistustekniikoiden jaottelu, joka tosin on osittain keinotekoinen, sillä membraanien luokittelua ei ole standardisoitu.⁵

Taulukko 2. Paineeseen perustuvat kalvopuhdistustekniikat, painealue ja erotuskyky. Painealueet on ilmoitettu murtoveden suodatukselle.²⁷

Kalvotekniikka	Painealue (kPa)	Erotuskyky
Käänteisosmoosi (RO)	860	yksivalenttiset ionit (Na^+ , Cl^-)
Nanosuodatus (NF)	340	liuennut orgaaninen aines, kaksivalenttiset ionit (Ca^{2+} , Mg^{2+})
Ultrasuodatus (UF)	140	pienet kolloidit, virukset
Mikrosuodatus (MF)	100	alkueläimet, levät, bakteeri, sedimentit

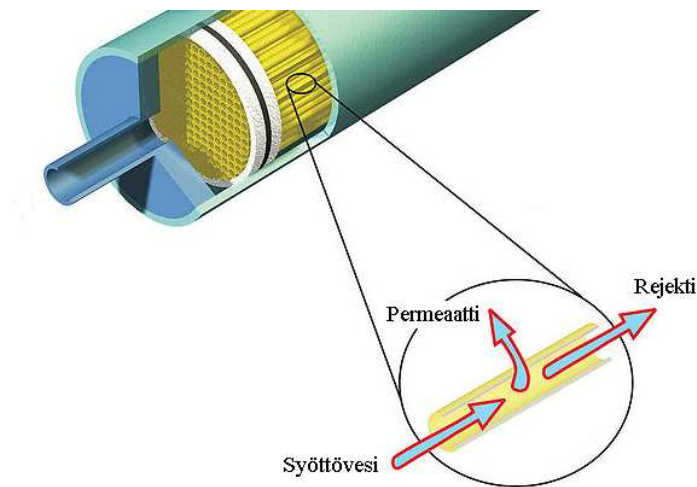
Membraanien rakenne ja ominaisuudet

Vedenpuhdistuksessa käytettävät membraanisuodattimet ovat rakenteeltaan joko spiraalikalvopuhdistimia (kuva 5) tai onttokuitupuhdistimia (kuva 6). Spiraalityyppiset suodattimet ovat yleisempiä kuin onttokuitutyypiset suodattimet. Spiraalikalvopuhdistimessa permeaatti, eli kalvon läpäisevä jae, kerätään putkeen, jonka ympärille on kierretty itse membraanikalvo. Kahden membraanin välissä on permeaatin kerääjä eli joustava huokoinen kerros, joka ohjaa permeaatin spiraalin keskelle. Tämän rakenteen ympärillä kiertää välilevy, joka erottaa kalvopaketit toisistaan. Syöttövesi liikkuu välilevyssä, josta permeaattijae läpäisee membraanin kohtisuorasti syöttöveden virtaussuuntaan nähden ja tämän vuoksi virtausta kutsutaan ristivirtaukseksi. Ristivirtauksessa syöttövesi huuhtelee kalvon pintaa jatkuvasti, mikä ehkäisee omalta osaltaan tukkeumien syntyä.⁵



Kuva 5. Spiraalisuodatusyksikön rakenne ja veden virtaus yksikön läpi.²⁸

Onttokuitutyypisessä membraanisuodatusyksikössä membraani on valmistettu onttojen kuituputkien muotoon (halkaisija noin 10 μm – 1 mm).⁵ Syöttövesi virtaa joko putkien sisällä tai ulkona. Permeaatti- ja rejekti- eli konsentraattijakeet erottuvat veden läpäistessä membraaniputken (kuva 6).



Kuva 6. Onttokuitusuodatusyksikön rakenne ja veden virtaus yksikössä.²⁸

Membraanit voidaan valmistaa useista erilaisista materiaaleista. Vanhimpia käytettyjä materiaaleja ovat erilaiset selluloosajohdannaiset, pääasiassa asetaattijohdannaiset. Nykyaikaisia vaihtoehtoja ovat polyamidit, polysulfonit ja vinyylifluoridit. Niiden veden läpäisevyys ja kemikaalien kestävyys ovat huomattavasti parempia kuin selluloosapohjaisten membraanien. Selluloosapohjaisten membraanien etuna on kuitenkin erittäin suuri hydrofiilisyyden, jonka on havaittu estävän tukkeutumista tehokkaasti. Onttokuitusuodattimien materiaalina on kokeiltu myös polyeetterisulfonia.²⁹

Membraanien tehokkuutta arvioidaan partikkelien pidätyskyvyn eli huokoskoon perusteella. Vedenkäsittelyssä käytettäville MF-membraaneille tyypillinen arvo on 0,1 - 1 µm, jolloin membraanin tulisi teoreettisesti pidättää 100 % halkaisijaltaan tällä välillä olevista partikkeleista. Näin ei kuitenkaan ole käytännössä, sillä membraanin huokokset eivät todellisuudessa ole samankokoisia tai -muotoisia, vaan niillä on tietty kokojakauma. Lisäksi membraanin likaantuminen ja tukkeutuminen vaikuttavat pidätyskykyyn. Tästä seuraa, että membraanin voivat läpäistä ilmoitettua huokoskokoa suuremmat partikkelit, mutta toisaalta myös pienemmät partikkelit voivat pidäytyä. UF-membraaneille pidätyskyky ilmoitetaan tavallisesti pidätettävien partikkeleiden molekyylimassaan perustuvana niin kutsuttuna MWCO- (engl. *molecular weight cut-off*) tai NMWL-arvona (engl. *nominal molecular weight limit*). Tyypillisille UF-membraaneille MWCO-arvot vaihtelevat 1000 - 500 000 Da:n välillä, mikä vastaa partikkelien halkaisijana noin 1 - 30

nm. Ongelmana UF-membraanien pidätyskyvyn määrittämisessä on ollut se, että molekyylipaino ja partikkelin halkaisija eivät aina ole riippuvaisia toisistaan.²⁷

Käänteisosmoosi

Osmoosi tarkoittaa veden siirtymistä puoliläpäisevän kalvon läpi konsentraatiogradientin vuoksi. Tavallisessa osmoosissa vesi siirtyy laimeammasta pitoisuudesta väkevämpään tasaamaan konsentraatioeroa. Käänteisosmoosi on osmoosille käänteinen tapahtuma, jossa vesi saadaan siirtymään membraanin läpi väkevämmästä suolapitoisesta liuoksesta laimeampaan paineen avulla. Käsiteltävään veteen kohdistettavan paineen on oltava suurempi kuin osmoottinen paine, joka aiheutuu alkutilanteen konsentraatioerosta. Käänteisosmoosissa poistettavat epäpuhtaudet ovat liuenneita ioneja (esimerkiksi Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} tai liuenneita orgaanisia yhdisteitä). Liuenneita epäpuhtauksia ei voida ”siivilöidä” pois, sillä riittävän selektiivisiä membraaneja ei pystytä valmistamaan, vaan puhdistuminen perustuu veden liikkeeseen. NF- ja RO-membraanit toimivat molemmat käänteisosmoottisesti, mikä erottaa ne tavallisista membraanisuodataimista. Taulukossa 3 on listattu eroja tavallisen membraanisuodatauksen ja käänteisosmoosin välillä.^{5,27}

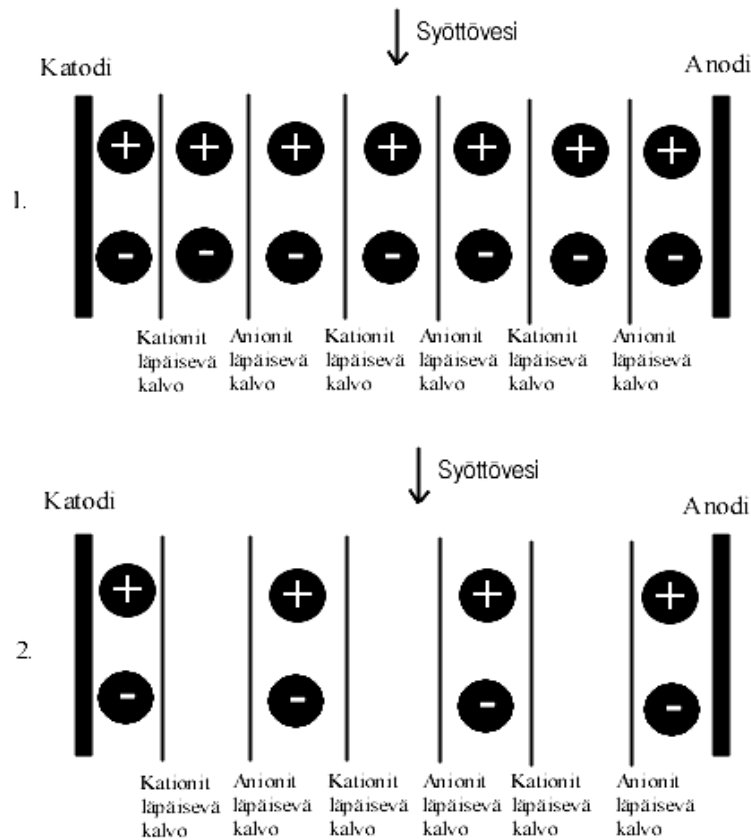
Taulukko 3. Membraanisuodatauksen ja käänteisosmoosin vertailua.²⁷

Prosessin ominaisuus	Membraanisuodataus	Käänteisosmoosi
Tavoite	partikkelien, mikro- organismien poisto	liuenneiden spesiesten poisto
Membraanien tyypit	MF, UF	NF, RO
Erotusmekanismi	siivilöinti, seulonta	liukoisuus- ja diffuusioerot
Paine	0,2 - 1 bar	5 - 85 bar
Permeaatin virtaama	30 - 170 l / m ² h	1 - 50 l / m ² h
Kilpailevat tekniikat	suodatus rakeisella materiaalilla	aktiivihiihtisuodatus, ioninvaihto, kemiallinen saostus, tislauk

Elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio

Elektrodialyysi, käänteinen elektrodialyysi ja elektrodeionisaatio ovat myös kalvotekniikoita, mutta niissä erottuminen perustuu sähkökentän aikaansaamaan potentiaalieroon.

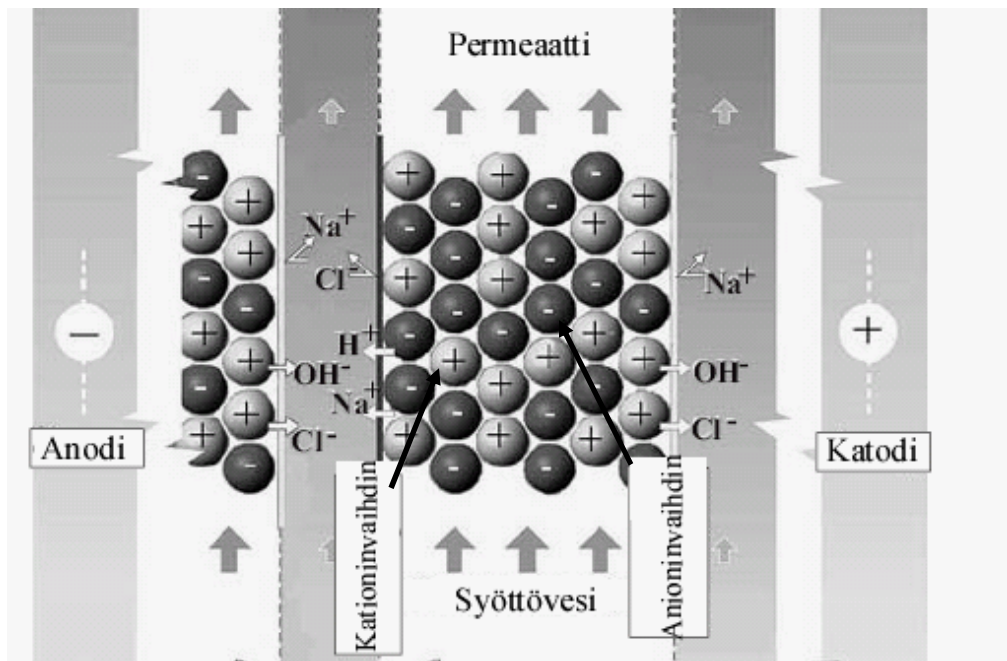
Elektrodialyysissä syöttövesi virtaa vuoron perään kationit ja anionit selektiivisesti läpäisevien membraanien välissä (kuva 7). Ionit liikkuvat kalvojen läpi potentiaalierojen vaikutuksesta ja näin joka toinen kanava sisältää ioneista puhdistunutta vettä ja joka toinen konsentraattia. Käänteisessä elektrodialyysissä elektrodien napaisuutta vaihdetaan säännöllisin väliajoin, minkä ansioista kalvojen likaantuminen ja kerrosten muodostuminen vähenevät.¹⁹



Kuva 7. Elektrodialyysin periaate. Vaiheessa 2 anodin ja katodin välillä vaikuttaa potentiaaliero, jolloin kationit ja anionit siirtyvät membraanien läpi.¹⁹

Elektrodeionisaatio (EDI) on jatkuvatoimisesti tapahtuva prosessi, joka koostuu kolmesta yhtä aikaa tapahtuvasta vaiheesta: 1.) veden mukana kulkeutuvien ionien vaihto ioninvaihtohartsissa, 2.) ioninvaihtohartsin adsorboituneiden ionien kulkeutuminen rejektijakeeseen selektiivisesti kationeja ja anioneja läpäisevien membraanien läpi ja 3.) ioninvaihtohartsin elvytys eli regenerointi sähkövirran aikaansaamassa veden hydrolyysissä syntyvillä hydroksidi- ja vetyioneilla. Elektrodeionisaation toimintaa on havainnollistettu kuvassa 8. EDI:n ioninvaihtohartsin regeneroituu jatkuvatoimisesti

sähkökemiallisten reaktioiden avulla, kun taas perinteinen ioninvaihtohartsin vaatii kemiallisen regeneroinnin.³⁰ Elektrodeionisaatiota on hyödynnetty erityistä puhtautta vaativan veden valmistamisessa esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa, voimalaitosten vedenkäsittelyssä, kemianteollisuudessa ja lääketeollisuudessa.³¹



Kuva 8. Elektrodeionisaation toimintaperiaate.³⁰

2.6. Desinfiointi

Desinfiointi tarkoittaa mikro-organismien toiminnan estämistä vedessä (primäärinen desinfiointi) ja veden jakeluverkoston suojaamista biologiselta toiminnalta (sekundäärinen desinfiointi). Nykyaikaisessa vedenkäsittelyssä on yleisesti käytössä neljä kemiallista (kloori, klooriamiinit, klooridioksidi ja otsoni) ja yksi fysikaalinen (UV-valo) desinfiointimenetelmä.²⁷ Muita, lähinnä historiallisia, kemiallisia desinfiointiaineita ovat bromidi, jodidi, bromikloridi, kupari, hopea, kaliumpermanganaatti, fenoli, alkoholit, saippuat, kvaternääriset ammoniumsuolat, vetyperoksidi, sekä erilaiset hapot ja emäkset.³² Muita fysikaalisia desinfiointimenetelmiä taas ovat elektronisäteet, gamma-säteet, ultraäänikäsittely ja lämpö.³² Mikro-organismeja voidaan toisaalta poistaa myös suodatuksella, koagulaatio-flokkausprosessilla sekä esimerkiksi membraanitekniikoilla.

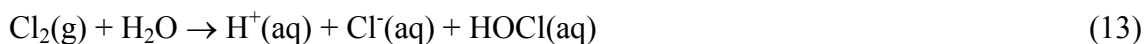
Desinfiointi vaikuttaa mikro-organismeihin vahingoittamalla soluseinämiä, muuttamalla solun läpäistävyyttä, muuttamalla protoplasmaa ja estämällä entsyymien toimintaa.³²

2.6.1. Klooripohjaiset desinfiointikemikaalit

Veden desinfiointiin käytetään useita klooripohjaisia kemikaaleja. Vedenkäsittelyssä käytettävät yleisimmät klooripohjaiset kemikaalit ovat natriumhypokloriittiliuos (NaOCl), kalsiumhypokloriittijauhe (Ca(OCl)₂), kloorin ja ammoniakkin yhdistelmät, klooridioksidi (ClO₂) ja myös harvemmin kaasumainen kloori (Cl₂).^{5,27}

Kloori ja hypokloriitti

Kloorikaasu reagoi vedessä muodostaen vetykloridia (HCl) ja hypokloorihapoketta (HOCl) reaktioyhtälön 13 mukaisesti. Muodostuva vetykloridi dissosioituu vahvana happona täysin.^{5,27}



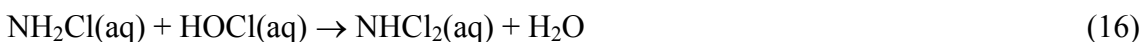
Desinfioinnin kannalta merkityksellinen reaktiotuote on hypokloorihapoke (HOCl). Hypokloorihapoke on heikko happo ja sen reaktio veden kanssa asettuu tasapainotilaan:



Yhtälön 14 mukainen tasapaino on pH:sta riippuvainen siten, että matalalla pH:lla hypokloorihapoke esiintyy HOCl-muodossa ja korkealla pH:lla muodossa OCl⁻. Yleisen käsityksen mukaan HOCl on desinfioinnissa aktiivinen yhdiste,³³ joten desinfioinnin kannalta optimaalinen pH on alle 7.²⁷ Liuennutta klooria (Cl₂), hypokloorihapoketta ja hypokloriitti-onia nimitetään vedenkäsittelyssä vapaaksi klooriksi.

Klooriamiinit

Kloorin ja ammoniakkin yhteiskäyttöä kutsutaan joskus yhdistetyksi klooraukseksi. Yhdistetty klooraus voidaan toteuttaa lisäämällä kloorattuun veteen ammoniakkia (puhdasta nestemäistä ammoniakkia, ammoniakkin vesiliuosta tai ammoniumsuolaa), jolloin kloori reagoi ammoniakkin kanssa muodostaen kolmenlaisia klooriamiiniyhdisteitä (yhtälöt 15 - 17).²⁷ Klooriamiiniyhdisteitä käytetään mikrobikasvuninhibiittoreina, mutta niillä on myös jossain määrin suoria desinfioivia vaikutuksia. Klooriamiiniyhdisteistä tehokkain desinfiointitarkoituksessa on monoklooriamiini (reaktioyhtälö 15), jota muodostuu kun pH on yli 7.³²



Kloorin ja ammoniakkin yhdistelmiä käytetään, koska klooriamiinit säilyvät aktiivisina pitkään ja niiden avulla saadaan veden jakeluverkostoon pitkäaikainen desinfiointisuoja. Klooriamiinit myös reagoivat orgaanisen aineksen kanssa vähemmän kuin vapaa kloori sekä klooriamiineilla desinfioitu vesi maistuu ja tuoksuu paremmalta. Klooriamiinien reaktiot ovat hitaampia kuin vapaan kloorin.³⁴

Klooridioksidi

Klooridioksidi (ClO_2) on normaalioloissa räjähdysvaarallinen, kaasumainen yhdiste. Klooridioksidi valmistetaan epästabiiliutensa vuoksi käyttökohteessaan, esimerkiksi reaktioyhtälön 18 mukaisesti happamissa olosuhteissa. Mikäli valmistuksessa käytetään ylimäärin klooria (HOCl), muodostuu myös ei-toivottavaa natriumkloraattia (reaktioyhtälö 19).^{6,27,35}



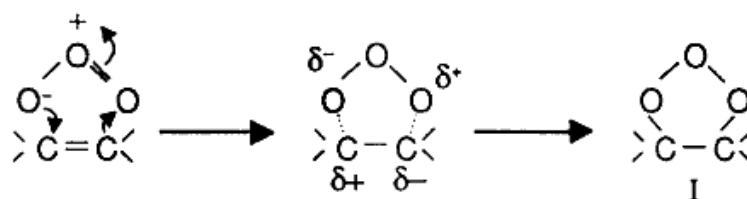
Kiinnostus klooridioksidin käyttöä kohtaan veden desinfioinnissa heräsi 1970-luvulla, kun kloorauksen yhteydessä muodostuvien sivutuotteiden terveysvaikutuksia alettiin tutkia.²⁷ Klooridioksidi toimii hapettavasti, eikä klooraavasti, joten se ei muodosta kloorattuja orgaanisia yhdisteitä yhtä paljon kuin vapaa kloori.³⁶ Klooridioksidin heikkouksia ovat olleet valmistuksen vaikeus, korkea hinta, vaikeat valvontamenetelmät ja muodostuvat epäorgaaniset sivutuotteet.³⁵ Lisäksi klooridioksidin käyttö on aiheuttanut epämiellyttäviä hajuongelmia.^{35,37}

2.6.2. Otsonointi

Otsoni (O_3) on hapen allotrooppinen, kolmiatominen muoto. Se on erittäin voimakas hapetin. Otsonimolekyyli on dipolinen ja se voi toimia reaktioissa elektrofiilinä tai nukleofiilinä. Otsoni ei ole tavanomaisissa olosuhteissa stabiili, vaan se hajoaa nopeasti ja on suurissa pitoisuuksissa (yli 23 %) räjähdysvaarallinen. Näiden syiden vuoksi otsonia ei varastoida tai kuljeteta, vaan se valmistetaan aina käyttökohteessaan.^{5,27,38}

Otsonin käyttö vedenkäsittelyssä ei rajoitu pelkkään desinfiointiin: muita käyttösovelluksia ovat veden maun ja hajun parantaminen, värin poisto, epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden hapettaminen ja koagulaation tehostaminen. Lisäksi omana sovelluksenaan voidaan mainita otsonointi ennen aktiivihiiლისuodatusta, mikä lisää huomattavasti aktiivihiiლის käyttöikä. Otsonointi pilkkoo vedessä olevaa orgaanista ainesta pienemmäksi, jolloin sen adsorptio on tehokkaampaa.³⁸⁻⁴⁰

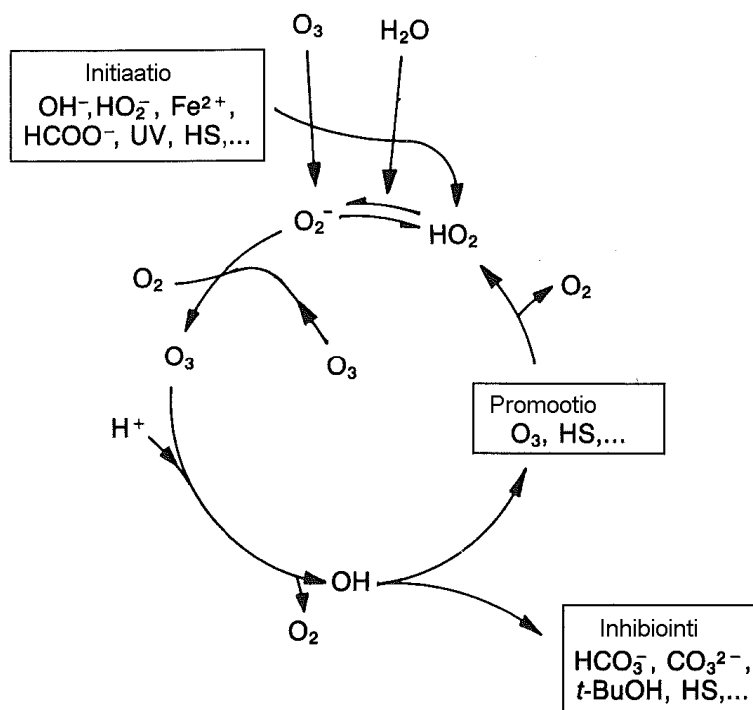
Otsoni toimii vesiliuoksessa kahdella tavalla: suoralla molekulaarisen otsonin reaktiolla tai muodostuvien radikaalien kautta. Suorassa reaktiossa molekulaarisella otsonilla on kolme mahdollista tapaa reagoida: sykloadditio, elektrofiilinen reaktio tai nukleofiilinen reaktio. Sykloadditiossa (kuva 9) otsoni liittyy tyydyttymättömiin hiilihiilidisoksiin dipolaarisen luonteensa vuoksi. Muodostuva primäärinen otsonidi (kuvassa 9 merkitty I:llä) hajoaa proottisessa liuottimessa, kuten vedessä, aldehydiksi tai ketoniksi ja kahtaisioniksi, joka sekkin hajoaa välivaiheiden kautta aldehydiksi tai ketoniksi.³⁸



Kuva 9. Molekulaarisen otsonin sykloadditioreaktio. Reaktiossa muodostuu primäärinen otsonidi (merkitty kuvassa I:llä).³⁸

Otsonin elektrofiilinen reaktio tapahtuu korkeita elektronitiheyksiä sisältävien yhdisteiden tai molekyylin osien kanssa. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat aromaattiset yhdisteet, joissa on orto- tai para-asemissa olevia elektronitiheyttä luovuttavia ryhmiä (kuten -OH tai -NH₂). Reaktiot otsonin ja aromaattisten yhdisteiden kanssa johtavat aromaattisen rakenteen hajoamiseen. Tämä selittää käsiteltävän veden värin sekä UV-absorbanssin katoamisen.⁴⁰ Muodostuvat avoketjuiset yhdisteet sisältävät karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmiä. Otsonin nukleofiilinen reaktio taas tapahtuu elektronivajaisiin molekyylin osiin, kuten elektronitiheyttä puoleensa vetäviä ryhmiä sisältäviin hiiliatomeihin.³⁸

Otsonin hajoaminen vedessä, joka johtaa erilaisten radikaalien muodostumiseen, on syklinen sarja reaktioita (kuva 10). Reaktioketju alkaa otsonin ja sopivan initiaattorin reaktiolla, jossa muodostuu superoksidi-ioni. Tavallisesti vedessä initiaattorina toimii hydroksidi-ioni, mutta myös esimerkiksi humusaineet tai UV-valo voivat toimia initiaattorina. Seuraava syklistä erottuva vaihe on radikaaleja kuluttavien yhdisteiden aiheuttama inhibointi tai reaktiosyklin promotio, edistäminen. Reaktiosykliä edistävät yhdisteet kykenevät regeneroimaan hydroksyyli- radikaalista (OH·) superoksidianionin (O₂⁻). Inhibiittorina toimivat yhdisteet taas kuluttavat hydroksyyli- radikaaleja ilman superoksidin regenerointia.³⁸



Kuva 10. Otsonin radikaalityyppisen hajoamisen mekanismi vedessä. Reaktiosyklistä on erotettavissa initiaatio-, promootio- ja inhibiointivaiheet. Kuvassa on esitetty näitä vaiheita edistäviä ja inhiboivia yhdisteitä.³⁸

2.6.3. UV-käsittely

Käsittely ultraviolettivalolla (aallonpituusalue 100 - 400 nm) on fysikaalinen menetelmä, jossa sähkömagneettinen säteily aiheuttaa desinfioitumisen vahingoittamalla mikro-organismien DNA-rakennetta. Vedenkäsittelyyn sopivan UV-valon on täytettävä kaksi kriteeriä: sen on läpäistävä vettä ja mikro-organismien DNA:n tulee absorboida sitä. Tällaista UV-valoa on aallonpituusalueella 200 - 300 nm.²⁷

Vaikka UV-käsittely on melko laajasti käytössä vedenkäsittelyssä, se ei ole muodostunut hyväksytyksi standardiksi. UV-käsittelyn suosio perustuu siihen, että siinä ei muodostu lainkaan (tunnettuja) sivutuotteita ja se on suhteellisen tehokas menetelmä. UV-valon käyttöön liittyy kuitenkin muutamia heikkouksia: käsiteltävän veden on oltava väritöntä ja kirkasta, UV-säteily ei tunkeudu kovin syvälle veteen, menetelmä soveltuu huonosti isoihin laitoksiin ja jälkivaikutukset puuttuvat täysin.^{5,27}

Ultraviolettisäteilyä tuotetaan vesilaitoksilla yleensä elohopeahöyryä sisältävillä lampuilla, jotka voidaan jaotella matalan paineen ja matalan intensiteetin, matalan paineen ja korkean intensiteetin sekä keskisuuren paineen ja korkean intensiteetin

lamppuihin. Tavallisin näistä on matalan paineen ja matalan intensiteetin lamppu, joka tuottaa säteilyn spektrissään terävän maksimiemission 254 nm:n kohdalle.^{5,27}

2.6.4. Desinfioinnin ja hapettamisen sivutuotteet

Vedessä oleva orgaaninen aines ja erityisesti humusyhdisteet reagoivat useiden vedenpuhdistuksessa käytettyjen hapettimien ja desinfiointiaineiden kanssa muodostaen pieniä pitoisuuksia ei-toivottuja yhdisteitä eli DBP:itä (disinfection by-product, desinfioinnin sivutuote). Useiden desinfioinnin sivutuotteiden on osoitettu olevan karsino- ja teratogeenisiä laboratorioeläimille ja ne on yhdistetty väestötasolla esimerkiksi tiettyihin ruuansulatuselimistön syöpiin.⁴¹

Kloori ja bromi, joka hapettuu kloorin vaikutuksesta hypobromihapoksi (HBrO), reagoivat orgaanisen aineksen kanssa muodostaen trihalometaaneja (THM), halogenoituja etikkahappojohdoksia (HAA), haloasetonitriilejä, haloketoneja, trihalonitrometaaneja sekä muita klooria ja bromia sisältäviä DBP:itä. Desinfioinnin sivutuotteiden muodostumisen on havaittu olevan suoraan verrannollinen aromaattisten yhdisteiden määrään vedessä ja TOC-arvoon.^{41,42} Tämän vuoksi on oleellista saada käsiteltävän veden TOC-arvo alhaiseksi ennen desinfiointia. Yhdysvalloissa suurin sallittu pitoisuus THM:lle juomavedessä on 80 µg/l ja HAA:lle 60 µg/l.⁴³ Euroopassa HAA:n pitoisuutta juomavedessä ei kontrolloida, mutta THM:n pitoisuus on rajoitettu EU-direktiivillä 100 µg/l:aan.⁴⁴

Klooriamiineja on pidetty kustannustehokkaana menetelmänä vähentää halogenoitujen orgaanisten yhdisteiden muodostumista. Tyypillisesti THM- ja HAA-pitoisuudet käytettäessä klooriamiineja ovat alle 20 % verrattuna vapaan kloorin käyttöön.⁴⁵

Klooridioksidi ei muodosta NOM:n kanssa halogenoituja orgaanisia yhdisteitä, sillä se ei riko humusyhdisteiden C-C-sidoksia. Sen sijaan klooridioksidi muodostaa kahta epäorgaanista sivutuotetta: kloriittia (ClO_2^-) ja kloraattia (ClO_3^-). Kloriitilla uskotaan olevan vakavia negatiivisia terveysvaikutuksia ja sen määrä on Yhdysvalloissa rajoitettu 1 mg/l:aan.^{27,43}

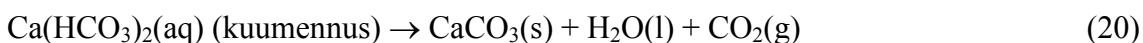
Otsonoinnin ei-toivottuja sivutuotteita ovat erilaiset aldehydit, aldo- ja ketohapot ja karboksyylihapot. Niitä ei pidetä terveydelle haitallisina, mutta ne lisäävät biohajoavan hiilen määrää vedessä ja sitä kautta edistävät haitallisten biofilmien kasvua veden jakeluverkoston seinämiin ja mikrobiologisen toiminnan lisääntymistä käsitellyssä

vedessä. Mikäli vesi sisältää bromia, otsonoinnin yhteydessä muodostuu bromaatti-ioneja (BrO_3^-), jota pidetään todennäköisenä karsinogeenina. Bromaatin määrä Euroopassa ja Yhdysvalloissa on rajoitettu $10 \mu\text{g/l}$:aan.^{27,41,43,44}

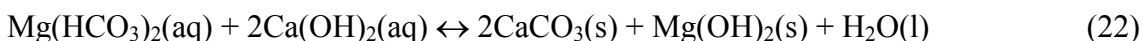
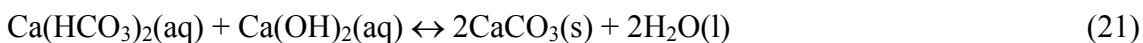
2.7. Kemiallinen saostus

Kemiallisen saostuksen periaatteena on saada kemikaalilisäyksen kautta liukoissa muodossa oleva epäpuhtaus muodostamaan niukkaliukoisia saostumia, jotka voidaan poistaa selkeytyksessä tai suodattamalla. Vedenkäsittelyssä saostuksen avulla poistetaan tavallisesti veden kovuustekijöitä ja jätevesipuolella myös fosforia ja typpeä.⁵

Veden kovuuden aiheuttavat pääasiassa kalsium- ja magnesiumionit, mutta joissain tapauksissa myös muut kaksiarvoiset kationit vaikuttavat merkittävästi. Veden kovuus voidaan jaotella ns. pysyvään ja ohimenevään kovuuteen. Ohimenevä kovuus eli bikarbonaattikovuus tarkoittaa veteen liuenneita vetykarbonaattisuoloja. Ohimenevä kovuus poistuu vedestä kuumennettaessa (yhtälö 20), mutta kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina eli ns. kattilakivenä. Pysyvällä kovuudella tarkoitetaan liuenneita kovuusionien ja sulfaattien, nitraattien tai kloridien suoloja. Siihen ei voida vaikuttaa veden keittämisellä.³²

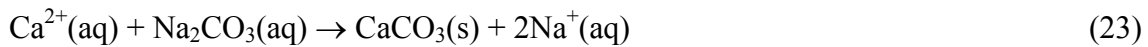


Perusprosessit veden kemiallisessa pehmennyksessä, eli kovuustekijöiden poistamisessa, ovat kalkkimenetelmä ja kalkkisoodamenetelmä.⁵ Kalkkimenetelmässä veteen lisätään poltettua kalkkia eli kalsiumoksidia (CaO), joka reagoi vedessä muodostaen kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) eli sammutettua kalkkia. Tällöin kalsium saostuu karbonaattina ja magnesium hydroksidina (yhtälöt 21 ja 22). Kalkkimenetelmän avulla saadaan poistettua bikarbonaattikovuutta, mutta ei pysyvää kovuutta.¹²



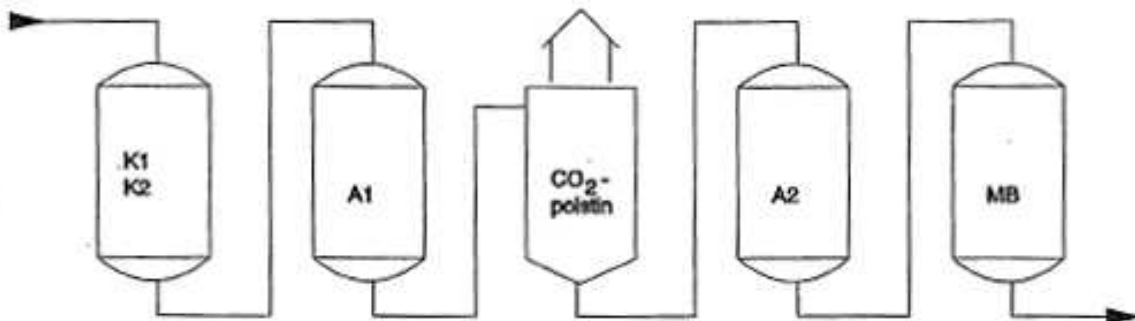
Kalkkisoodamenetelmässä veteen lisätään sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia ja soodaa eli natriumkarbonaattia, jolloin kalsium saostuu karbonaattina ja magnesium

hydroksidina (yhtälöt 23 ja 24). Kalkkisoodamenetelmällä pystytään vaikuttamaan myös pysyvään kovuuteen.⁵



2.8. Ioninvaihto

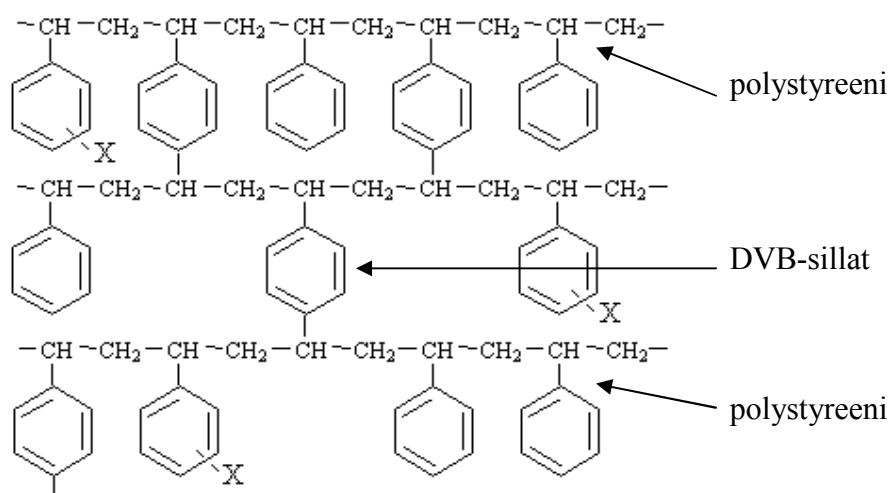
Ioninvaihdon periaatteena on korvata reversiibelisti vedessä olevia ioneja ioninvaihtomassan pinnalla olevilla ioneilla. Ioninvaihtomassan pinnalla olevat ionit ovat kiinnittyneinä elektrostaattisten vuorovaikutusten avulla sähköisesti varautuneisiin funktionaalisiin ryhmiin. Mikäli vaihdettavat ionit ovat kationeja, puhutaan kationinvaihtimesta ja vastaavasti anioneja vaihtavaa massaa nimitetään anioninvaihtimeksi. Sekavaihtimella taas tarkoitetaan ioninvaihdinta, jossa ioninvaihtomassapeti on sekoitus anionin- ja kationinvaihtimia. Jos kationin-, anionin- ja sekavaihtimia järjestetään sarjaan, saadaan vettä josta on poistettu lähes kaikki ionit eli ns. täyssuolapoistettua vettä. Ioninvaihtoreaktiot ovat kuitenkin tasapainoreaktioita, joten ioninvaihdolla ei koskaan saada aikaan täysin puhdasta vettä. Tavallinen järjestys sarjassa on kationinvaihdin, anioninvaihdin ja sekavaihdin (kuva 11).^{5,27,32,46}



Kuva 11. Ioninvaihtosarjan tyypillinen järjestys: heikko ja vahva kationinvaihdin (K1, K2), heikko anioninvaihdin (A1), hiilidioksidin poistin (Suomessa usein tarpeeton, koska vedet ovat suhteellisen pehmeitä), vahva anioninvaihdin (A2) ja sekavaihdin (MB).⁴⁷

2.8.1. Ioninvaihtomassat

Ioninvaihtomassat voidaan jaotella orgaanisiin ja epäorgaanisiin, joista molemmat sisältävät luonnollisia ja synteettisiä ioninvaihtomateriaaleja. Luonnollisista ioninvaihtimista esimerkeiksi käyvät savet, muut silikaattimateriaalit ja turve. Vedenkäsittelyssä käytetään kuitenkin lähes poikkeuksetta synteettisiä ioninvaihtimia. Synteettiset ioninvaihtohartsit ovat usein orgaanisia ristosilloitettuja polymeerejä, kuten polystyreenidivinyylibentseeniä (kuva 12), tai epäorgaanisia zeoliittejä, kuten faujasiittia (Si-Al-Na-Ca-Mg-hydraatti). Orgaanisten hartsien etuina ovat niiden suhteellisen suuri ioninvaihtokapasiteetti ja helppo regeneroitavuus.^{27,48}



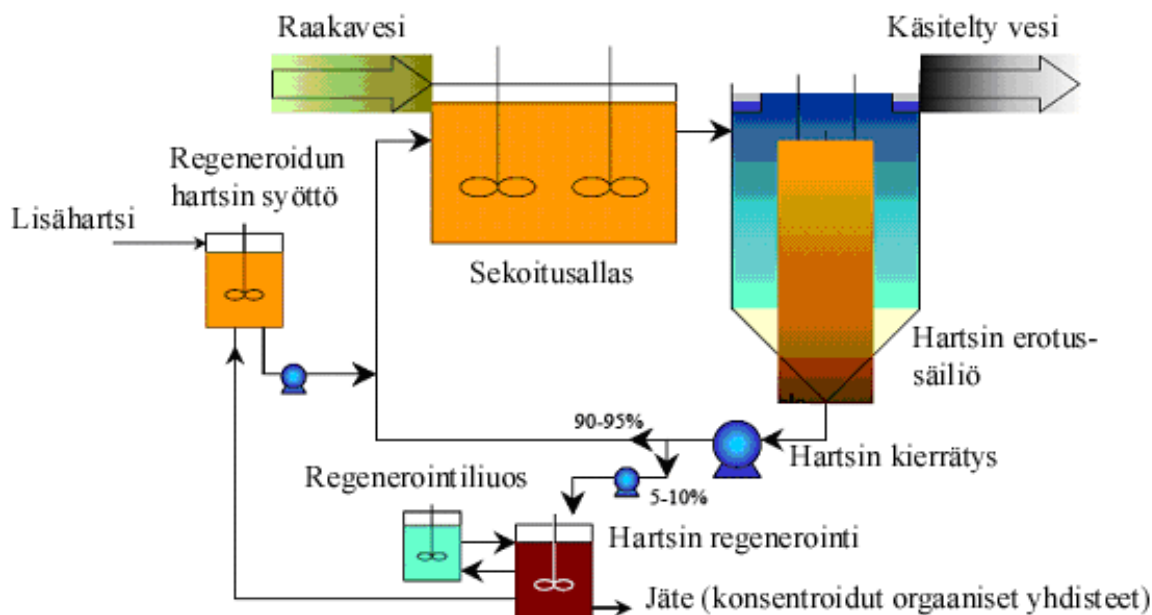
Kuva 12. Polystyreenidivinyylibentseenin rakenne: polystyreeniketjuja ristosilloittavat divinyylibentseenisillat (DVB). X merkitsee hartsin pinnassa olevaa sähköisesti varattua ryhmää, esimerkiksi $-\text{SO}_3^-$ tai $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.⁴⁸

Ioninvaihtomassat voidaan jaotella myös pinnan funktionaalisten ryhmien (kuvassa 12 merkitty X:llä) mukaan vahvoihin ja heikkoihin kationinvaihtajiin sekä vahvoihin ja heikkoihin anioninvaihtajiin. Termit vahva ja heikko tarkoittavat tässä yhteydessä pintaryhmän dissosiaatioastetta, jota kuvaa pK-arvo. Tämä jaottelu on esitetty tiivistetysti taulukossa 4. Taulukossa vahvat anioninvaihtimet on jaettu kahteen tyyppiin, joista tyypillä kaksi on kvaternäärisessä tyypessään kiinnittyneenä hydroksyylin sisältävä $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -ryhmä. Hydroksyyli-ryhmän tarkoitus on vähentää hartsin affiniteettia hydroksidi-ioneja kohtaan.²⁷

Taulukko 4. Ioninvaihtohartsien luokittelu hartsin pintaryhmien mukaan.²⁷

Pintaryhmä ja hartsityyppi	Yleinen reaktio	Regeneroi nti-ionit, Y	pK	Poistettavat ionit
Vahva happo, kationinvaihdin	$n[\text{RSO}_3^-]\text{Y}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow n[\text{RSO}_3^-]\text{M}^{n+} + n\text{Y}^+$	H^+ tai Na^+	< 0	H^+ -muodossa kaikki kationit, Na^+ -muodossa kaksiarvoiset kationit
Heikko happo, kationinvaihdin	$n[\text{RCOO}^-]\text{Y}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow [n\text{RCOO}^-]\text{M}^{n+} + n\text{Y}^+$	H^+	4 - 5	ensiksi poistuvat kaksiarvoiset kationit, sitten yksiarvoiset kunnes alkaliteetti on kulutettu
Vahva emäs, anioninvaihdin (tyyppi 1)	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Y}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [n\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{A}^{n-} + n\text{Y}^-$	OH^- tai Cl^-	> 13	OH^- -muodossa kaikki anionit, Cl^- -muodossa sulfaatit, nitraatit, perkloraatit jne.
Vahva emäs, anioninvaihdin (tyyppi 2)	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{Y}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [n\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{A}^{n-} + n\text{Y}^-$	OH^- tai Cl^-	> 13	OH^- -muodossa kaikki anionit, Cl^- -muodossa sulfaatit, nitraatit, perkloraatit jne.
Heikko emäs, anioninvaihdin	$[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HY} + \text{HA} \leftrightarrow [\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HA} + \text{HY}$	OH^-	5,7 - 7,3	ensiksi poistuvat kaksiarvoiset anionit, sitten yksiarvoiset kunnes vahva happo on kulutettu

Ioninvaihdosta on kehitetty myös jatkuvatoiminen sovellus: magneettinen ioninvaihtoprosessi (MIEX). Prosessin periaate on esitetty kuvassa 13. MIEX-prosessissa ioninvaihtohartsi on impregnoituna magneettiselle rautaoksidille ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mikä mahdollistaa tehokkaan ja nopean hartsin erottamisen vedestä magneettikentän avulla. Magneettista ioninvaihtoa on mahdollista käyttää esikäsittelyvaiheena ennen koagulaatiota, hapetusta tai desinfiointia: tällöin em. vaiheiden kemikaalikulutus vähenee.^{49,50,51}



Kuva 13. Jatkuvatoiminen MIEX-prosessi. Ioninvaihto tapahtuu sekoitusaltaassa. Vesi ja ioninvaihtohartsi erotetaan ylivirtaustyyppisessä selkeytysaltaassa, minkä jälkeen osa hartsista (5 - 10 %) siirtyy regeneroitavaksi ja loput (90 - 95 %) suoraan uudelleenkäytettäväksi.⁴⁹

Ioninvaihtomassoja kuvaavia suureita ovat ioninvaihtokapasiteetti, selektiivisyys ja erilaiset fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, kuten partikkelikoko, stabiilisuus, tiheys ja taipumus absorboida vettä.²⁷

Vaihtokapasiteetti kertoo sitoutuvan ionisen aineen määrän suhteessa ioninvaihtomassan määrään. Vaihtokapasiteetti ilmoitetaan yleisesti yksikössä meq/g tai meq/ml (meq = milliekvivalentti). Ekvivalenttiyksikkö kertoo kuinka monta vaihdettavissa olevaa ionia yksi mooli hartsimonomeeria sisältää jaettuna joko hartsin kuivapainolla tai märkätilavuudella. Näin saadaan laskettua teoreettinen kokonaisvaihtokapasiteetti, joka on kuitenkin todellista, efektiivistä vaihtokapasiteettia suurempi hartsin ristosiloituksen ja massan epähomogeenisuuden vuoksi.²⁷

Selektiivisyys kertoo ioninvaihtomassan affiniteetin eli taipumuksen sitoa tiettyjä ioneja. Taulukossa 5 on esitetty ioneja alenevan affiniteetin mukaisessa järjestyksessä. Yleisesti ottaen selektiivisyys ionia kohtaan kasvaa kun ionisäde kasvaa, ionin varaus kasvaa tai kun ionin hydrataatiosäde (eli ionia ympäröivien vesimolekyylien määrä) tai

molekyyliäde pienenee. Hydrataatiosäde on pienille ioneille suuri. Suuri molekyyliäde heikentää diffuusiota. Selektiivisyyteen vaikuttavat myös itse ioninvaihtomassan ominaisuudet, kuten huokoskoko ja funktionaalisten ryhmien tyyppi.^{27,52}

Taulukko 5. Osa ionien korvautumissarjaa ioninvaihtimella. Korkeampana sarjassa olevat ionit syrjäyttävät alempana olevat ioninvaihtomassassa.³²

Kationit	Anionit
Cs ⁺	PO ₄ ³⁻
Rb ⁺	MoO ₄ ²⁻
K ⁺	I ⁻
NH ₄ ⁺	Br ⁻
Na ⁺	Cl ⁻
Li ⁺	F ⁻
H ⁺	OH ⁻

2.8.2. Regenerointi

Ioninvaihtomassat vaativat määrääjain elvytyksen eli regeneroinnin, jossa massaa huuhdellaan alkuperäiset ioninvaihtomassan pinnan ionit palauttavalla liuoksella. Regeneroinnin reaktiot ovat käänteisiä taulukossa 4 esitetyille yleisille ioninvaihtoa kuvaavilla reaktioille: kun esimerkiksi heikkoa kationinvaihdinta huuhdellaan konsentroidulla happoliuoksella, reaktio kulkee vasemmalle. Regeneroinnin tehokkuuteen vaikuttaa suuresti regenerointiliuoksen konsentraatio, virtausnopeus, käsittelyn kesto ja regeneroinnin lopussa tapahtuva huuhtelu. Lisäksi regenerointiliuos voidaan syöttää myötä- tai vastavirtaan suhteessa käsiteltävän veden virtaussuuntaan. Sekavaihtimissa kationin ja anioninvaihtomassat tulee erottaa toisistaan ennen regenerointivaihetta: massojen tulee siis erota sopivasti tiheydeltään ja partikkelikooltaan, jotta erottaminen on helppoa. Sekavaihtimen regenerointi suoritetaan harvemmin kuin anionin- tai kationinvaihtimen.^{27,30}

Käytettävä regenerointiliuos riippuu ioninvaihtomassan tyypistä. Vahvojen kationinvaihtimien tapauksessa käytetään väkevää suolahappoliuosta (H⁺-muodossa oleva hartsi), jota tarvitaan suuri ylimäärä stoikiometriseen suhteeseen verrattuna. Na⁺-muodossa oleva hartsi regeneroidaan NaCl-liuoksella. Heikkojen kationinvaihtimien

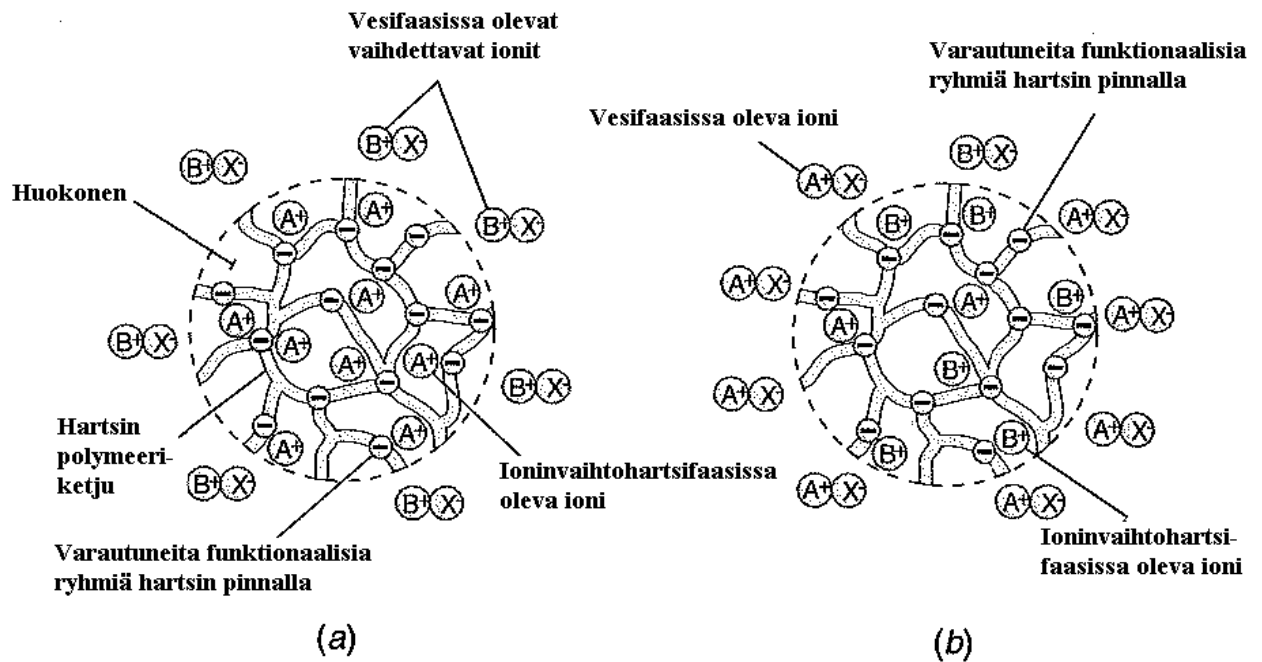
regenerointiin käytetään myös suola- tai rikkihappoa, mutta matalamassa konsentraatiossa ja pienempiä määriä. Vahva anioninvaihtoharts regeneroidaan NaOH- tai NaCl-liuoksella. Tyypin kaksi (taulukko 4) anioninvaihdin on regenerointitehokkuudeltaan parempi kuin tyypin yksi. Heikko anioninvaihdin voidaan regeneroida käyttäen NaOH-, NH_4OH - tai Na_2CO_3 -liuoksia. Heikkojen anioninvaihtimien regenerointitehokkuus on parempi kuin vahvojen anioninvaihtimien.²⁷

Regenerointi on yksi ioninvaihdon heikkouksista, sillä regenerointiin käytetään suuria määriä kemikaaleja, putkien ja säiliöiden tulee kestää voimakasta korroosiota, jätevedet sisältävät suuria suolapitoisuuksia ja regeneroinnin vuoksi perinteinen ioninvaihto ei ole jatkuvatoiminen prosessi.^{30,31,46}

2.8.3. Ioninvaihdon toimintamekanismi

Orgaanisten ioninvaihtohartsien toimintamekanismi perustuu liuoksen ja ioninvaihtohartsin välille muodostuvaan potentiaalieroon, jota kutsutaan Donnan-potentiaaliksi. Donnan-potentiaali aiheutuu hartsin pinnan varauksiin assosioituneiden ionien (kuvassa 14 A^+ -ionit) diffuusiosta liuokseen ja liuoksessa olevien ionien (kuvassa 14 B^+ ja X^- -ionit) diffuusiosta ioninvaihtohartsin pinnalle. Diffuusiota ajava voima on konsentraatioero: esimerkiksi kuvan 14 tapauksessa ioninvaihtohartsifaasi sisältää suuremman kationikonsentraation (A^+ ja B^+) kuin liuosfaasi. Konsentraatiogradientti on erityisen suuri kun ioninvaihtoharts on hyvin laimeassa liuoksessa. Koska ionit ovat sähköisesti varautuneita ja elektroneutraalisuusehdon tulee toteutua, diffuusiota tapahtuu vain vähän ja jo muutamat ensimmäiset siirtyvät ionit saavat aikaan Donnan-potentiaalinn muodostumisen. Elektronien diffuusion seurauksena ioninvaihtohartsin pinnalle muodostuu nettovaraus, joka on kationinvaihtimen tapauksessa negatiivinen ja anioninvaihtimen tapauksessa positiivinen. Nettovarauksen vuoksi liuoksessa olevat ionit voivat korvautua pinnan ionien kanssa stoikiometrisessä suhteessa.²⁷

Varsinaisen ioninvaihdon lisäksi ioninvaihtohartsit poistavat myös ei-ionisia yhdisteitä fysikaalisen adsorption avulla. Näin selitetään esimerkiksi neutraalien orgaanisten yhdisteiden poistuminen ioninvaihdon yhteydessä.⁵²



Kuva 14. Orgaanisen kationinvaihtohartsin toimintamekanismi. Vaiheessa (a) hartsi on juuri upotettu vesifaasiin, joka sisältää B^+ - ja X^- -ioneja. Vaiheessa (b) hartsi on tasapainotilassa B^+ - ja X^- -ioneja sisältävän ympäristön kanssa.²⁷

3. KATTILALAITOSTEN VEDENKÄSITTELYN ERITYISPIIRTEITÄ

3.1. Hörykattilan toimintaperiaate

Hörykattilassa tuotetaan kattilaan syötetystä vedestä höyryä, jota voidaan käyttää esimerkiksi sähkön- tai lämmöntuotantoon. Höyryn tuotanto voidaan karkeasti jakaa kolmeen vaiheeseen: veden lämmitys höyrystymislämpötilaan, veden höyrystyminen kattilassa vallitsevaa painetta vastaavassa höyrystymislämpötilassa ja valmistetun höyryn lämmittäminen höyrystymislämpötilaa korkeampaan lämpötilaan eli tulistaminen. Tyypillisesti nykyaikaisten voimalaitosten hörykattiloiden höyrynpaineet ovat 150 - 220 bar ja lämpötilat 450 – 550 °C. Kun höyry on luovuttanut tarpeeksi lämpöenergiaa, se tiivistyy takaisin vedeksi eli lauhtuu.^{53,54}

Lauhteet pyritään kierrättämään takaisin kattilalaitoksen vesi-höyrykiertoon. Teollisuudessa lauhteiden palautusaste jää kuitenkin usein alhaiseksi (jopa 30 - 80 % höyrystä tai lauhteesta menetetään), mikä johtuu höyryn käytöstä prosesseissa ja mahdollisista vuotoista. Häviöitä voivat aiheuttaa myös epäsäännölliset höyryntarpeet eri osissa teollisuuslaitosta.¹⁹

Toinen merkittävä häviöiden syy on ulospuhallus eli väkevöidyn kattilaveden poisto. Kun hörykattilasta poistuu höyryä, suurin osa liuenneista aineista jää kattilaan: kattilavesi väkevöityy. Väkevöitynyt kattilavesi aiheuttaa saostumien muodostumista, korroosiovaaraa ja vaarantaa höyryn puhtauden.¹⁹

Edellä kuvattujen vesi-höyrykierron häviöiden vuoksi tarvitaan lisävettä, jonka tarve on höyryn, lauhteiden ja kattilaveden häviöiden summa.¹⁹

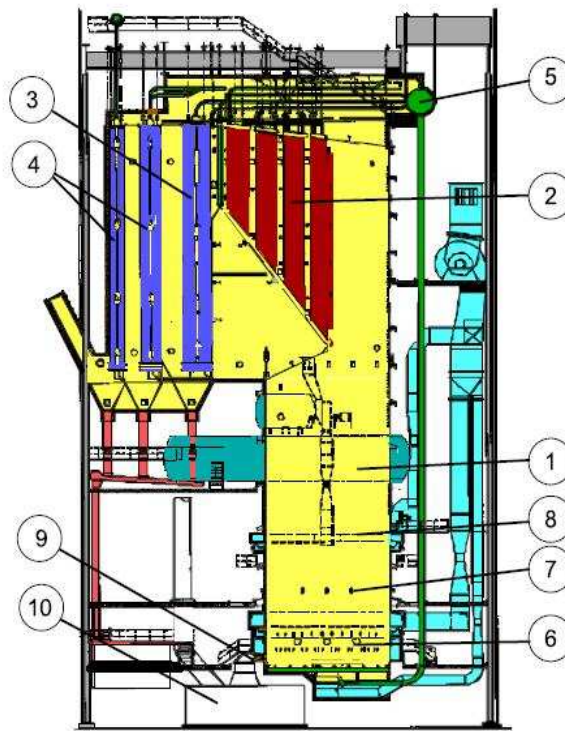
Taulukko 6. Kattilaitoksen vesi-höyrykierron käsitteitä.⁵³

Käsite	Määritelmä
Raakavesi	Käsittelemätön luonnonvesi.
Esikäsitelty vesi	Karkeista ja kolloidisista epäpuhtauksista puhdistettu vesi.
Lisävesi	Vesi, joka tuodaan järjestelmään esim. lauhde- ja ulospuhallushäviöiden korvaamiseksi.
Lauhde	Kulutusasteissa lauhtunut (eli tiivistynyt) höyry.
Syöttövesi	Täysin käsitelty vesi, joka syötetään kattilaan (= lisävesi + lauhde).
Kattilavesi	Kattilan sisällä esim. lieriössä oleva vesi.
Höyry	Kattilan kattilavedestä kehittämä höyry.

3.1.1. Soodakattilan toimintaperiaate

Soodakattilat ovat sulfaattimenetelmällä toimivien sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevia yksiköitä, jotka toimivat tavallisina höyrykattiloina ja sellunkeitossa käytettävien kemikaalien palauttimina ja talteenottimina. Soodakattilan höyryntuotannossa käytettävä polttoaine, mustalipeä, on sellun pesussa erotettava seos puuaineksen ligniiniä ja sellun keitossa käytettäviä natrium- ja rikkipohjaisia kemikaaleja. Mustalipeän sisältämä rikki pelkistetään soodakattilassa natriumsulfidiksi (Na_2S), tosin osa rikistä jää kuitenkin reagoimatta ja esiintyy natriumsulfaattina (Na_2SO_4). Muussa muodossa oleva natrium reagoi poltossa hiilidioksidin kanssa muodostaen natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Nämä muodostuneet kemikaalit siirtyvät sulakourujen (kuva 15) kautta liuotettavaksi laihavalkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää. Viherlipeä johdetaan kaustistamoon prosessoitavaksi edelleen ja sieltä jälleen sellutehtaan prosessiin.⁵⁵

Soodakattilat ovat tyypiltään ns. luonnonkiertokattiloita eli veden ja höyryn kierto perustuu lähtevän ja tulevan vesi-höyryseoksen tiheyseroon.¹⁹ Soodakattiloiden tuorehöyryn lämpötila on noin 480 °C ja paine noin 85 bar. Tämän korkeampia paineita ja lämpötiloja ei yleensä käytetä korroosiovaaran vuoksi.⁵⁵



Kuva 15. Soodakattilan rakenne ja pääosat: 1.) polttila, 2.) tulistin, 3.) höyryn tuotto, 4.) ekonomaiseri eli syöttöveden esilämmitin, 5.) lieriö, 6.) - 8.) ilman ja mustalipeän syöttö, 9.) sulakourut, 10.) liuotussäiliö.⁵⁶

3.2. Kattilalaitosten vedenkäsittely

Kattilalaitosten vedenkäsittelyn tarve ja vedelle asetettavat laatuvaatimukset määräytyvät käytettävän paineen, lämpötilan, kattilatyypin, raakaveden laadun, ulospuhallus- ja lauhteiden palautusasteen perusteella. Oikeanlaisella vedenkäsittelyllä vältetään kattilalaitosten kolme suurinta ongelmaa: saostumien syntyminen, korroosio ja ei-toivottujen yhdisteiden kulkeutuminen höyryn mukana.⁵⁴

Yleisimpiä vesi-höyrykiertoon saostuvia yhdisteitä ovat kalsiumfosfaatti, kalsiumkarbonaatti (matalan paineen kattiloissa), magnesiumhydroksidi, magnesiumsilikaatti, rautaoksidit, alumiinioksidi ja edellä mainittujen saostumien pintaan adsorboitunut piidioksidi. Saostumat aiheuttavat kattiloissa lämmönsiirto-ominaisuuksien huonontumista, putkien tukkeutumia ja lopulta jopa putkien vaurioitumista ja hajoamista. Putkissa kulkeva vesi viilentää putkien pintoja tavallisesti, mutta saostumat voivat eristää

putken pinnan ja aiheuttaa ylikuumenemista. Saostumat syntyvät helpoimmin kohtiin, joissa virtausnopeus on pieni.¹⁹

Korroosiota tapahtuu vesi-höyrykierrossa käytännössä aina kun happea on läsnä. Hapen aiheuttamaa korroosiota voimistavat korkea lämpötila ja matala pH. Tärkein keino ehkäistä korroosiota onkin poistaa happi vesi-höyrykierrosta. Korroosiota voi kuitenkin tapahtua myös tällöin, jos metallipinnat ylikuumenevat (reaktioyhtälö 25).¹⁹



Kattilaitosten vesi-höyrykierron ongelmia voidaan torjua yleisesti kolmella tavalla: ulkoisella vedenkäsittelyllä, sisäisellä vedenkäsittelyllä (ns. kattilavesikemikaaleilla) ja ulospuhalluksella.¹⁹ Ulospuhalluksen haittana on kuitenkin lämmön ja kattilavesikemikaalien menetys ja korvaavan lisäveden tarve.³

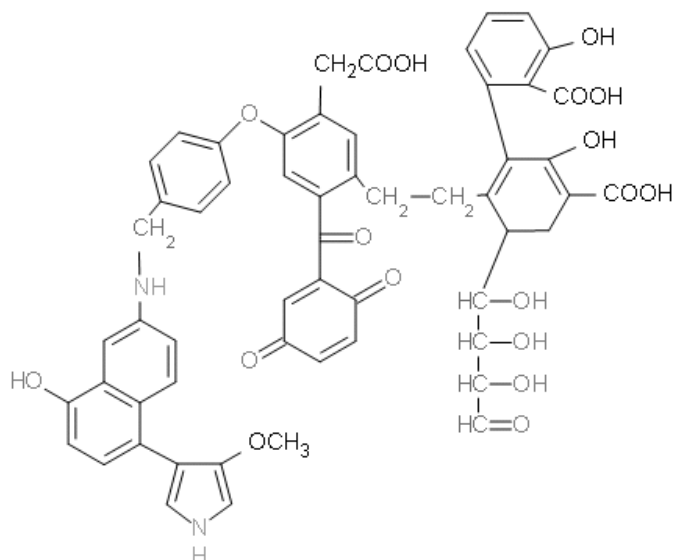
3.3. Orgaanisen aineksen lähteet

3.3.1. Luonnon orgaaninen aines

Kaikki luonnonvedet sisältävät orgaanista materiaalia liuenneena (dissolved organic matter, DOM) ja partikkelimuodossa (particulate organic matter, POM). Riippuen vesilähteestä, orgaanisen aineen määrä vaihtelee: pintavedet sisältävät orgaanista ainesta tyypillisesti hieman enemmän kuin pohjavedet.¹ Orgaaninen aines voi olla peräisin luonnollisista tai antropogeenisistä lähteistä. Vesistöissä olevan luonnollisen orgaanisen aineksen, eli NOM:n (natural organic matter), merkittävimmät lähteet ovat eri hajoamisasteilla olevat kuolleet kasvit, eläimet ja mikrobit.⁵⁷

Luonnonvesien liuenneessa muodossa oleva NOM koostuu humusaineista (50 %), matalan moolimassan hapoista (25 %), neutraaleista yhdisteistä (15 %) ja muista orgaanisista yhdisteistä. Mainituista ryhmistä suurin, humusaineet, on peräisin kasvien ja mikrobien hajoamistuotteista. Humusaineet ovat hyvin heterogeeninen joukko yhdisteitä: niiden rakenne, varaustiheys, hydrofobisuus ja molekyyli massa vaihtelevat runsaasti. Humusaineiden molekyyli massat vaihtelevat tyypillisesti 1000 - 10000 g/mol. Lisäksi niillä on taipumusta muodostaa aggregaatteja konsentraation kasvaessa. Näiden syiden vuoksi humusaineiden karakterisointi on vaikeaa ja ne voidaan jakaa vain melko laajoihin ryhmiin keskimääräisten ominaisuuksien perusteella. Humusaineille ei voida myöskään

määrittää yhtä yksiselitteistä rakennetta, vaan voidaan esittää ainoastaan hypoteettinen rakenne, jossa esiintyvät tärkeimmät erilaisilla analyysiteknikoilla löydetyt funktionaaliset ryhmät. Tällainen rakenne on esitetty kuvassa 16.^{57,58}



Kuva 16. Humusainemolekyylin yleinen, esimerkinomainen rakenne. Tärkeimmät funktionaaliset ryhmät (karboksyyli, fenoli, hydroksyyli, karbonyyli, kinoni ja metoksi) on esitetty rakenteessa.⁵⁷

Humusaineet voidaan jaotella liukoisuuden perusteella kolmeen luokkaan: fulvohappoihin (liukoinen kaikilla pH-arvoilla), humushappoihin (liukoinen vain korkeilla pH-lukemilla) ja humiineihin (liukenematon kaikilla pH-arvoilla). Humusaineiden ja muiden NOM-yhdisteiden kvalitatiivinen karakterisointi on vaikeaa johtuen niiden heterogeenisyydestä sekä siitä, että monet analyysiteknikat vaikuttavat humusaineiden rakenteeseen. Kvantitatiivista tietoa saadaan kuitenkin suhteellisen helposti esimerkiksi orgaanisen hiilen kokonaismäärän, eli TOC:n (total organic carbon), määrittämisellä. Suurin osa luonnonvesien TOC:sta on liuenneena olevaa hiiltä (DOC, dissolved organic carbon, partikkelikoko alle 0,45 µm) ja alle 10 % partikkelimuotoista (POC, particulate organic carbon, partikkelikoko yli 0,45 µm). Rakenteesta ja funktionaalisista ryhmistä saadaan tietoa esimerkiksi UV-, VIS-, ja IR-spektroskopian kautta.⁵⁹ Niin kutsuttu spesifinen UV-absorbanssi (SUVA), eli absorbanssi aallonpituudella 254 nm jaettuna DOC-lukemalla ja kerrottuna sadalla, kertoo karkeasti

NOM-yhdisteiden kokonaispitoisuudesta. Käyttökelpoinen luokittelu NOM-yhdisteille voidaan tehdä Saksassa 1990-luvulla kehitetyn LC-OCD-tekniikan (nestekromatografia – orgaanisen hiilen määrittäminen) avulla: yhdisteet erotellaan ensin nestekromatografisesti ja määritetään eri jakeista orgaaninen hiili, UV-absorbanssi ja orgaaninen tyyppi. LC-OCD-tekniikan avulla NOM on pystytty jaottelemaan seuraaviin ryhmiin:^{1,57,60-62}

- hydrofobiset yhdisteet
- polysakkaridit ja proteiinit (biopolymeerit)
- humusaineet
- humusaineiden hydrolysoituneet hajoamistuotteet
- matalan moolimassan neutraalit ja amfiifiliset yhdisteet
- matalan moolimassan orgaaniset hapot

NOM on useissa tapauksissa merkittävin orgaanisten epäpuhtauksien lähde kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa. Kaikkein ongelmallisimpia ovat matalan varaustiheyden yhdisteet (vähän funktionaalisia ryhmiä), kuten polysakkaridit, koska niiden poistaminen esimerkiksi ioninvaihdolla ei onnistu tehokkaasti.^{1,3} Polysakkaridien osuus lisäveden TOC:sta voi olla jopa 50 %.⁶³ Hesse⁶¹ *et al.* toteavat, että mitä saastuneemmasta vedestä on kysymys, sitä enemmän vesi sisältää matalan moolimassan yhdisteitä.

3.3.2. Kattilavesikemikaalit

Höyrykattilalaitosten vesi-höyrykiertoon lisätään funktionaalisia käsittelyaineita, ns. kattilavesikemikaaleja, joiden avulla pH pidetään syöttövedessä, kattilavedessä, höyryssä ja lauhdeessa tarvittavan korkealla korroosion vähentämiseksi. Lisäksi niiden tulisi poistaa jäännöshappea vesi-höyrykierrosta, edesauttaa korroosiolta ehkäisevän magnetiittikerroksen muodostumista ja suojata jo olemassa olevia kerroksia, poistaa jäännöskovuutta (fosfaatit), olla terveydelle vaarattomia ja niiden hajoamistuotteet eivät saisi aiheuttaa lisäongelmia.^{64,65}

Yleisiä pH:n säätöön käytettyjä kattilavesikemikaaleja ovat trinitriumfosfaatti (Na_3PO_4), dinatriumfosfaatti (Na_2HPO_4), natriumhydroksidi (NaOH), ammoniakki (NH_3), hydratsiini (N_2H_4) ja erilaiset orgaaniset amiinit. Hapen poistoon taas käytetään esimerkiksi hydratsiinia, hydrokinonia ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$) tai karbohydratsiinia (kauppanimi ElimiNO_x, $\text{CO(NHNH}_2)_2$). Usein näitä kemikaaleja käytetään yhdistelminä,

jotta päästään toivottuun lopputulokseen. Useat käytetyt kattilavesikemikaalit ovat orgaanisia: ne kasvattavat omalta osaltaan vesi-höyrykierron orgaanista kuormaa.^{3,64-66}

Kattilavesikemikaalien, erityisesti orgaanisten amiinien, hyödyistä ja haitoista on erimielisyyttä. Toisaalta ne pitävät pH:n oikealla tasolla ja estävät siten korroosiota, mutta niiden hajoamistuotteiden vaikutus korroosioon on huonosti tunnettu. Yhtäkään esiintynyttä turbiinin korroosiotapausta ei ole voitu täysin aukotta yhdistää orgaanisiin kattilakemikaaleihin.⁶⁷

3.3.3. Muut orgaanisen aineksen lähteet

Orgaanista ainesta pääsee kattilalaitosten vesi-höyrykiertoon myös muista lähteistä kuin raakavedestä tai kattilavesikemikaaleista. Tällaisia lähteitä ovat esimerkiksi orgaanisten ioninvaihtohartsien hajoamistuotteet, lisäveden käsittelyssä käytettävät kemikaalit (esimerkiksi orgaaniset koagulantit), voiteluaineet, öljyt, maalit ja muut mahdolliset satunnaiset lähteet. Näiden muiden lähteiden merkitys on yleisesti pieni verrattuna raakaveden mukanaan tuomaan orgaaniseen kuormaan.^{3,66}

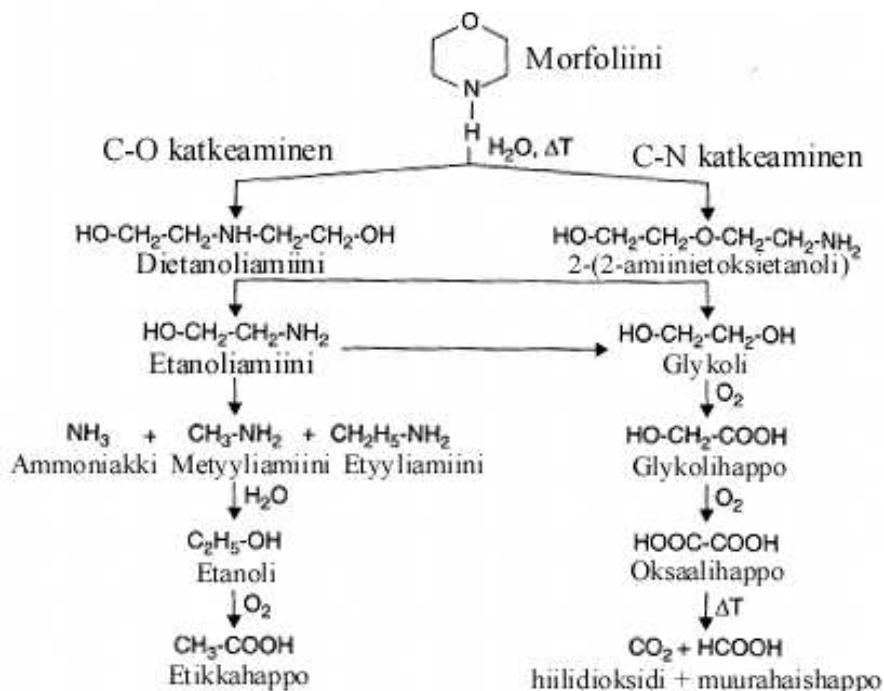
3.4. Orgaanisen aineksen käyttäytyminen kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa

Luonnon orgaanisen aines on termisesti epästabiilia ja se hajoaa kattilalaitosten vesi-höyrykierrossa tiettyjen mekanismien mukaisesti. Orgaanisen aineen reaktiot voidaan jakaa hapettavaan ja pelkistävään reaktiotiehen, jotka voivat tapahtua myös yhtä aikaa (disproportionaatio). Hapettavan reaktiotien lopputuotteena muodostuu orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Pelkistävän reaktiotien lopputuotteita puolestaan ovat erilaiset alkaanit, aromaattiset yhdisteet, metaani ja vety. Hapettavat reaktiot ovat hallitsevia kun vesi-höyrykierrossa on happea saatavilla: sen lähteitä voivat olla kattilalaitoksen ylösajo esimerkiksi huoltojen yhteydessä, tarkoituksellinen hapettava käsittely, veden hajoaminen lähellä superkriittisiä olosuhteita ja orgaanisen aineksen aikaansaama putkimateriaalien magnetiittikerroksen pelkistyminen.¹

Kuten aiemmin todettiin, vesi-höyrykiertoon pääsevät orgaaniset yhdisteet ovat usein rakenteeltaan polysakkarideja. Polysakkaridien hajoaminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: 1.) polysakkaridien muuttuminen monosakkarideiksi, 2.) monosakkaridien

hajoaminen orgaanisiksi hapoiksi ja 3.) orgaanisten happojen hajoaminen hiilidioksidiksi.¹

Kattilavesikemikaalit ovat termisesti stabiileja, mutta nekin hajoavat korkeassa paineessa ja lämpötilassa lopulta. Tyypillinen esimerkki on morfoliini, jonka hajoamisreaktiot tunnetaan hyvin (kuva 17).¹⁹

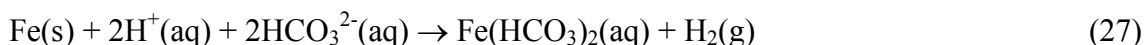


Kuva 17. Morfoliinin hajoaminen vesi-höyrykierrossa.¹⁹

Orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteista yli 90 % on ei-ionisia ja alle 10 % erilaisia happoja.³ Hajoamistuotteista haitallisimpia ovat nimenomaan orgaaniset hapot ja hiilidioksidi, joka muodostaa vedessä hiilihappoa (reaktioyhtälö 26).¹⁹



Reaktioyhtälön 26 mukaisesti muodostuva vetykarbonaatti-ioni korrodoi rautaa muodostaen rauta(II)vetykarbonaattia, joka on helposti liukenevaa (reaktioyhtälö 27). Myös orgaaniset hapot aiheuttavat korroosio-ongelmia.¹⁹



Vesi-höyrykiertoon pääsevät orgaaniset yhdisteet saattavat kuljettaa mukanaan haitallisia ioneja, jotka vapautuvat yhdisteiden hajotessa.¹ Lépine⁶⁸ *et al.* havaitsivat luonnonvedestä eristetyin orgaanisen aineksen vapauttavan esimerkiksi klooria ja bromia autoklaavikäsittelyssä, joka mallintaa kohtuullisen hyvin kattila-laitoksen vesi-höyrykierron olosuhteita.

3.5. Kattilavesisuositukset

Kattila- ja lisävedeltä sekä höyryltä vaadittavia laatuaroja ei voida määrittää yleispätevästi, vaan ne ovat suurelta osin laitoskohtaisia. Eri organisaatiot ovat kuitenkin julkaisseet suosituksia ja ohjeita, joista esimerkkinä ABMA:n (American Boiler Manufacturer Association) suositukset ovat taulukossa 7. Muita tahoja, jotka ovat julkaisseet ohjeita, ovat esimerkiksi: ASME (American society of mechanical engineers), NALCO (National aluminium company limited), EPRI (Electric power research institute), BSI (British standards Institute), JIS (Japanese industrial standards) ja kattiloiden valmistajat. Kattila- ja syöttöveden laatua käsitellään myös standardissa SFS-EN 12952-12.

Lisäveden TOC-maksimipitoisuudelle suositukset ovat yleensä 200 ppb (VGB:n suositus) tai 100 ppb (EPRI:n suositus). Bödeker⁴ *et al.* mainitsee jopa 50 ppb:n TOC-maksimisuosituksen. Kattiloiden valmistajien ja käyttäjien välillä on aiheesta erimielisyyksiä: valmistajien määäämiä tiukkoja TOC-raja-arvoja saavutetaan harvoin ja toisaalta useat käyttäjät ovat pitäneet niitä liioiteltuina. Vedenkäsittelyn tehostaminen on myös kallista. Vuosina 1996 - 2000 Euroopassa tutkittiin 27 höyrykattilalaitoksen lisäveden laatu. Laitoksista vain muutama saavutti 100 ppb:n TOC-raja-arvon ja vain 60 % 200 ppb:n raja-arvon.^{1,66}

Sadler³ *et al.* toteavat kationijohtavuuden (kationivaihdetun veden sähkönjohtavuus) olevan yksinkertainen on-line-mittaus, joka kertoo hiilidioksidin tai heikkojen orgaanisten happojen läsnäolosta. Kationijohtavuuden avulla ei kuitenkaan voida tunnistaa mitkä anionit johtavuutta aiheuttavat, mikä on sen heikkous. Kationijohtavuuden raja-arvot ovat tyypillisesti alle 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (EPRI) tai 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (turbiinien valmistajat). Myös ionikromatografi (joka on huomattavasti spesifisempi tekniikka) on käytettävissä on-line-tyyppisesti, mutta tekniikka on vielä hyvin kallis.³

Taulukko 7. ABMA:n suositukset syöttöveden, kattilaveden ja höyryn laadulle eri paineluokissa.

Paine (MPa)					
		6,01 - 7,50	7,51 - 9,00	9,01 - 10,00	10,01 - 15,00
Syöttövesi					
Liennut happi	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007
(ppm O ₂)					
Kokonaisrauta	≤ 0,025	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
(ppm Fe)					
Kokonaiskupari	≤ 0,02	≤ 0,015	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
(ppm Cu)					
Kokonaiskovuus	≤ 0,002	≤ 0,001	≤ 0,0005	ei	ei
(mmol/l)				määritettävissä	määritettävissä
pH 25 °C:ssa	8,3 – 10,0	8,3 – 10,0	8,8 – 9,6	8,8 – 9,6	8,8 – 9,6
ei-haihtuva TOC	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2
(ppm org. C)					
Öljyt, ppm	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Kattilavesi					
Piidioksidi (ppm SiO ₂)	≤ 30	≤ 20	≤ 8	≤ 2	≤ 2
Kokonaisalkaliteetti (mmol/l)	≤ 2	≤ 1,5	≤ 1	ei määritelty	ei määritelty
Vapaa OH-alkaliteetti (ppm CaCO ₃)	ei määritelty	ei määritelty	ei määritelty	ei määritelty	ei määritelty
Johtokyky	1500 - 300	1200 - 200	1000 - 200	≤ 150	≤ 150
Höyry					
Liuenneet kiinteät aineet (ppm)	0,5 - 0,1	0,5 - 0,1	0,5 - 0,1	0,1	0,1

3.6. Orgaanisen aineksen poisto lisävedestä

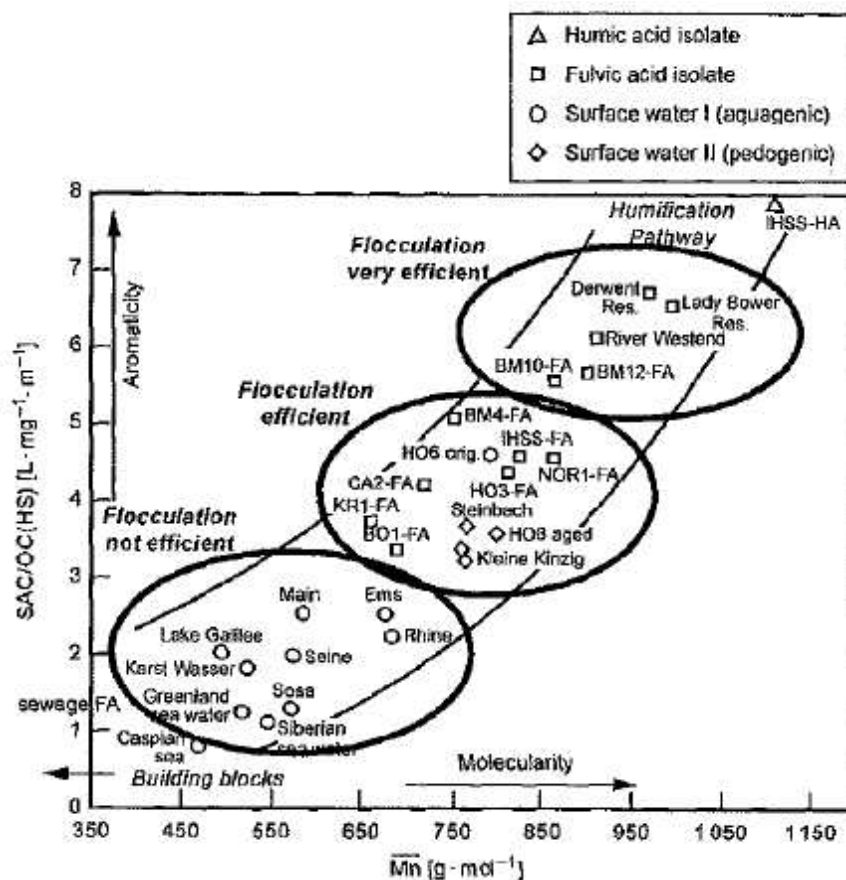
Koska NOM on hyvin heterogeeninen joukko erilaisia yhdisteitä, eri käsittelyvaiheet ja -menetelmät poistavat NOM:n eri jakeita vaihtelevan tehokkaasti. Kun halutaan alentaa lisäveden TOC-arvoa, tärkeimmät vedenkäsittelyvaiheet ja -menetelmät ovat koagulaatio-flokkaus-selkeytys, ioninvaihto, kalvotekniikat, erilaiset hapetusmenetelmät ja aktiivihiiilen käyttö.⁶⁹ Myös lauhteiden käsittelyllä on oma merkityksensä TOC:n kontrolloinnissa³, mutta tässä työssä keskitytään lisäveteen.

Huber¹ toteaa, että suunniteltaessa höyrykattilalaitoksen vedenkäsittelyä, pelkkään TOC-arvoon ja UV-absorbanssiin tukeutuminen ei riitä: NOM:n koostumuksesta pitäisi olla kvalitatiivista tietoa.

3.6.1. Koagulaatio-flokkaus

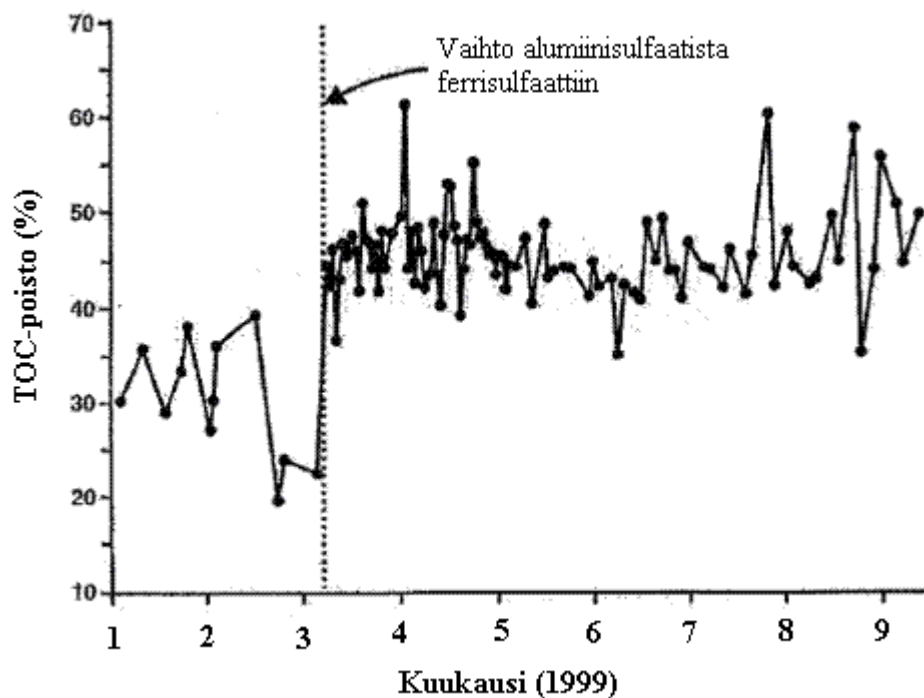
Koagulaatio-flokkaus-selkeytys on suolanpoistoa edeltävistä vedenkäsittelyvaiheista tärkein orgaanisen aineksen poistaja. Mikäli se optimoidaan oikein, myöhemmät vedenkäsittelyn vaiheet joutuvat käsittelemään pienempiä orgaanisen aineen määriä.

NOM:n molekyylimassajakauma on tärkeä tekijä kun arvioidaan kuinka tehokkaasti koagulaatio-flokkausprosessi voi poistaa orgaanista ainesta. Korkean molekyylimassan jakeet poistuvat koagulaatio-flokkauksen aikana tehokkaasti, kun taas matalan molekyylimassan yhdisteet jäävät veteen (kuva 18).^{1,4,70} Huber¹ havaitsi, että koagulaatio-flokkauksessa humusaineista saadaan poistettua noin 50 % ja polysakkarideista noin 80 %. Muita NOM:n poistotehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat: käytetty koagulantti, annostusmäärä, pH, raakaveden alkaliteetti, kemikaalien lisäysjärjestys, sekoitustehokkuus ja -aika sekä lämpötila. On myös hyvä huomioida, että eri NOM-jakeille optimiolosuhteet vaihtelevat.



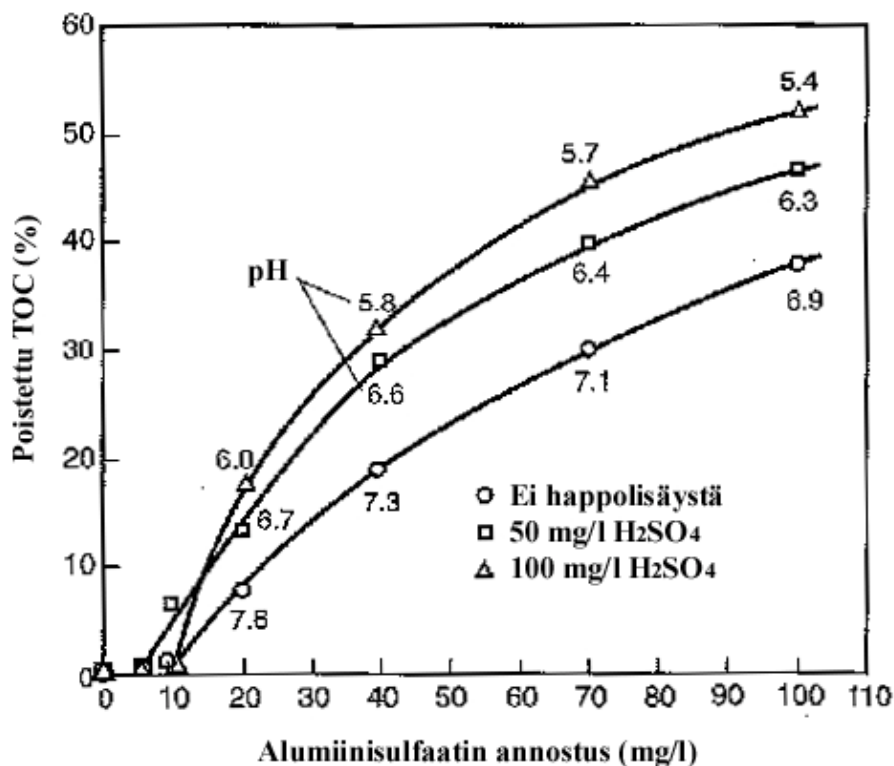
Kuva 18. Absorptiokertoimen (SAC) ja orgaanisen hiilen määrän (OC) suhde molekyylimassan funktiona. Kuvaajasta voidaan erottaa humusainejakeet, jotka poistuvat flokkauksessa tehokkaasti ja epätehokkaasti.¹

Koagulaatio-flokkausprosessissa voidaan käyttää alumiini- tai rautayhdisteitä. Hubel⁷¹ *et al.* toteavat, että orgaaniset polymeerikoagulantit eivät ole NOM:n poistoon tehokkaita. Alumiini on yleisimmin käytetty koagulantti, vaikka rautakoagulanteilla on päästy parempiin NOM:n poistoasteisiin (kuva 19).^{17,72}



Kuva 19. TOC:n poistotehon muutos Addison-Evansin talousvedenkäsittelylaitoksella Yhdysvalloissa siirryttäessä alunasta rautasulfaattiin.⁷²

Kun koagulantin annostusta lisätään, NOM:n poistotehokkuus paranee (kuva 20). Gregor⁷³ *et al.* toteavat, että alumiinikoagulantin yliannostus ei johda merkittävään NOM:n poistotehon laskuun, eikä liukoisen alumiinin pitoisuus kasva merkittävästi ellei pH ole alle kuusi. Sen sijaan käytettäessä optimiannostusta pienempää koagulantin annosta, NOM:n poistoteho laskee. Aquiar *et al.*⁷⁴ havaitsivat samansuuntaisia tuloksia rautakoagulanttia käytettäessä.



Kuva 20. pH:n ja koagulantin annostuksen vaikutus TOC:n poistotehoon. Käyrät lähestyvät asymptoottisesti maksimi TOC-poistumaa.²⁷

Alumiinisaostumat ovat vähiten liukoisia kun pH on 6,3 (25 °C). Budd⁷² *et al.* toteavat alumiinisulfaatin optimi-pH:n olevan tyypillisesti 6 - 7. Kuvassa 20 optimi-pH taas on alle 6. Rautasulfaatin ja -kloridin optimi-pH on enemmän laitospohjaista. pH määrää toisaalta myös missä muodossa raudan ja alumiinin hydrolyysituotteet ovat.⁷² Kun pH on optimaluutta korkeampi, tarvitaan suurempi koagulanttiannos, mikä johtuu humusaineiden happoryhmien deprotonaatioasteen kasvusta.^{27,73}

Koagulantin ja pH:n säätökemikaalin lisäysjärjestys vaikuttaa koagulaation tulokseen. Lisäysjärjestyksen perustelu pohjautuu usein kokeellisiin tuloksiin ja tutkimustuloksissa esiintyy vaihtelua: osa tutkijoista suosittelee koagulantin lisäystä ennen pH:n säätökemikaalia ja osa taas päinvastoin. Gregor⁷³ *et al.* ovat tutkineet NOM:n poistoa alumiinilla matalan sameuden vedestä, kontrolloidussa pH:ssa. Paras kemikaalien lisäysjärjestys oli: 1.) happoa pH:n säätämiseksi alle 5:een, 2.) alumiinipohjainen koagulantti ja 3.) kalkkia kunnes haluttu koagulaatio-pH saavutetaan. Kalkki toimii koagulaatiossa myös nukleaatio- eli ytimenmuodostumiskeskuksina.

3.6.2. Ioninvaihto

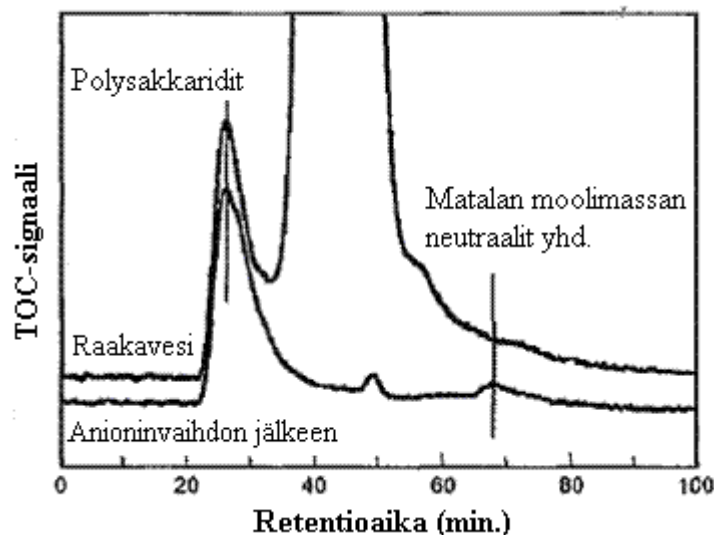
Kationinvaihto

Koska NOM-yhdisteet ovat tyypillisesti negatiivisesti varautuneita (kationiset NOM-yhdisteet ovat helposti biohajoavia, adsorboituvia ja hapettuvia), kationinvaihdin ei poista niitä ioninvaihdon kautta. Ideaalisesti kationinvaihtimen ei pitäisi siis vaikuttaa NOM-yhdisteisiin. Kationinvaihtimeen saattaa kuitenkin saostua humushappoja, jotka ovat epästabiileja kationinvaihtimen happamissa olosuhteissa. Tämä aiheuttaa hartsin likaantumista sekä ioninvaihtokapasiteetin ja selektiivisyyden alenemista. Regenerointi hapolla ei poista näitä saostumia, vaan saattaa jopa pahentaa tilannetta.¹

Myös polysakkaridijae jää osittain kationinvaihtimeen. Mekanismi on tuntematon, mutta Huber¹ arvelee happohydrolyysin tai saostumisen olevan taustalla. Heijboer⁶³ *et al.* toteavat vahvan geelityyppisen kationinvaihtimen Ca^{2+} -muodossa poistavan polysakkarideja noin 30 %. Mekanismi todetaan jälleen tuntemattomaksi.

Anioninvaihto

Heikko ja vahva anioninvaihdin poistavat TOC:ia tehokkaasti. Joissakin yhteyksissä niitä nimitetään humussuodattimiksi.⁴⁷ Humusaineet ja niiden hajoamistuotteet poistuvat lähes kvantitatiivisesti heikossa anioninvaihtimessa. Vahva anioninvaihdin poistaa matalan molekyylimassan happoja ja jossain määrin myös matalan molekyylimassan neutraaleja yhdisteitä (kuva 21).¹ Croué⁷⁵ *et al.* tosin toteavat vahvan anioninvaihtimen olevan yleensä tehokkaampi DOC:n poistossa.



Kuva 21. NOM-koostumus ennen (kuvassa ”raakavesi”) ja jälkeen anioninvaihtimien (heikko ja vahva) LC-OCD-tekniikalla määritettynä. Polysakkaridijae poistuu huonosti.¹

Ender⁷⁶ *et al.* tutkivat mekanismeja, joilla vahva ja heikko anioninvaihtomassa toimivat. Tutkimuksessa käytettiin kattilalaitosten kannalta ongelmallisia TOC-jakeita edustavia malliyhdisteitä: β -alaniinia (neutraali, amfiifiili), tärkkelystä (polysakkaridi) ja keinotekoisista humushappoa. Malliyhdisteiden käyttäytymistä tutkittiin kaupallisilla IRA96RF- (heikko anioninvaihtaja) ja IRA900RFCI-massoilla (vahva anioninvaihtaja) sekä massojen polymeerirungolla ilman funktionaalisia amiiniryhmiä. Näin saatiin selville tapahtuuko ”oikeaa” ioninvaihtoa vai adsorptiota. Tutkimuksen päätulokset olivat:

- Neutraalissa pH:ssa lähes 100 % β -alaniinista ja tärkkelyksestä poistui ioninvaihdon ja adsorption kautta. Vain 10 % humushaposta poistui (mekanismina ioninvaihto).
- Happamissa oloissa β -alaniini ja tärkkelys poistuivat täysin. Humushappo saostui.
- Muiden orgaanisten yhdisteiden ja lämpötilan vaikutus⁷⁷ tutkittujen yhdisteiden poistumaan oli vähäinen.

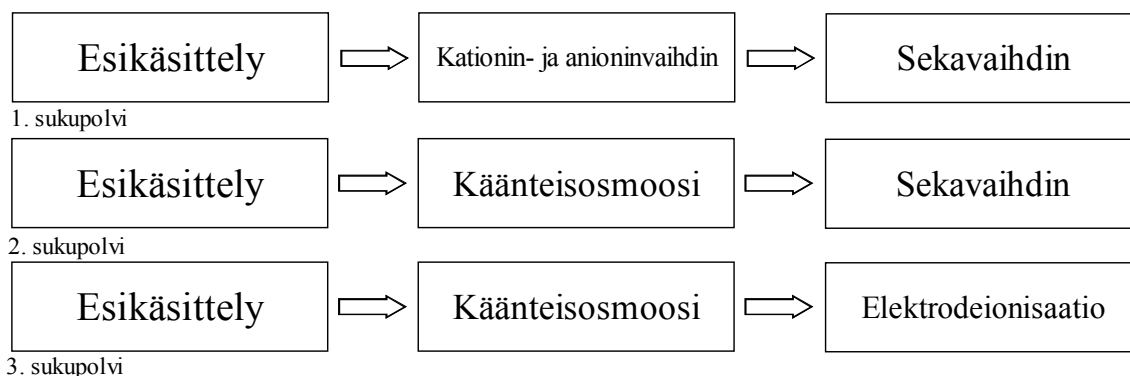
Croué⁷⁵ *et al.* tutkivat myös anioninvaihdon NOM:n poistomekanismeja (ioninvaihto, adsorptio ja kokoon perustuva erotus). Tutkimuksessa havaittiin, että NOM:n hydrofobisuus ja suuri koko vähentävät poistotehoa, minkä ajatellaan liittyvän kokoon perustuvaan erotukseen (engl. *size exclusion*). Matalampi molekyylipaino toisaalta kertoo suuremmasta molekyylin varaustiheydestä, mikä edistää ioninvaihtoa. Adsorptiota tapahtuu matalassa pH:ssa sekä korkeassa ionivahvuudessa. Anioninvaihtoa taas tapahtuu vastaavasti korkeassa pH:ssa.

Sekavaihdin

Sekavaihtimen rooli orgaanisen aineksen poistossa on toimia varmistimena (ks. kpl 2.8. ioninvaihto). Ender⁷⁶ *et al.* toteaa sähköisesti neutraalin aineksen läpäisevän sekavaihtimen. Sekavaihtimessa pH on neutraali, joten saostumista ei tapahdu.

3.6.3. Kalvotekniikat

Kalvotekniikat (erityisesti RO ja EDI) ovat viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana kehittyneet vaihtoehdoksi perinteiselle ioninvaihtoon perustuvalla suolanpoistolle. Kalvotekniikoilla toteutettua suolanpoistoa voidaan nimittää kemikaalittomaksi, sillä regenerointia ei tarvita.⁷⁸



Kuva 22. Voimalaitosten vedenkäsittelytekniikan kehitys. Kalvotekniikat edustavat modernia vaihtoehtoa perinteiselle suolanpoistolle.⁷⁸

Orgaanisten yhdisteiden poistoa vedestä on tutkittu esimerkiksi MF-, UF-, NF- ja RO-membraaneilla sekä EDI-tekniikalla.⁷⁸⁻⁸⁰ NOM:n pidätysaste membraanilla on riippuvainen käytettävän kalvon huokoskoosta ja NOM:n paino- ja kokojakaumasta.^{29,81} Membraanien käytön kannalta ongelmallista on orgaanisen aineksen aiheuttama kalvojen tukkeutuminen,⁸¹⁻⁸³ jota voidaan estää puhdistusajoilla ja riittävällä veden esikäsittelyllä: esimerkiksi koagulaatiolla, adsorptiolla, ioninvaihdolla tai ultraäänikäsittelyllä.^{80,84,85} RO-membraanille syötettävän veden esikäsittelynä voidaan käyttää myös esimerkiksi MF-membraania.⁸⁶ Siddiqui⁸¹ *et al.* toteavat membraanien käytön yleistymistä jarruttaneen nimenomaan usein kalliin esikäsittelyn tarve.

Wang⁸⁷ *et al.* havaitsivat laboratoriomittakaavan RO/EDI-systeemillä puhdistetun veden olevan hyvin tasalaatuista. Veden resistiivisyys pysyi 60 tunnin käyttöjakson

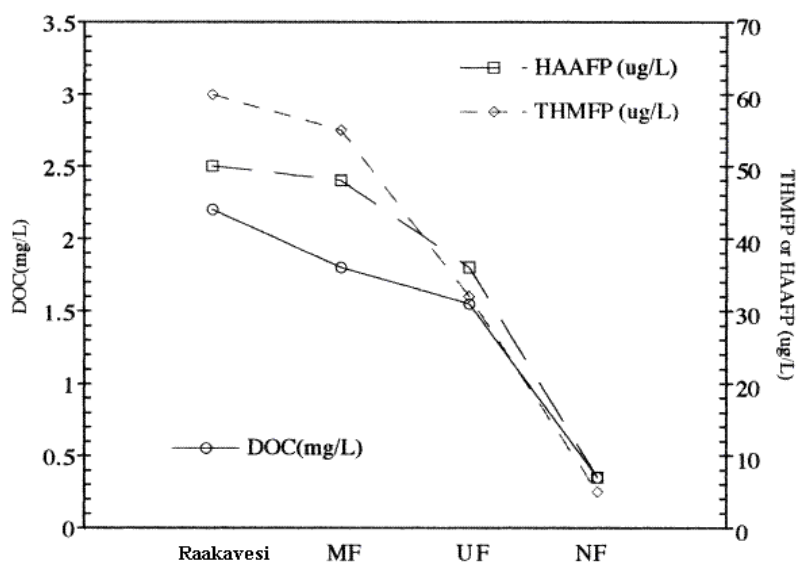
jälkeen $17,0 \pm 0,7 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm:ssä}$ ja $\text{pH } 7,0 \pm 0,8\text{:ssa}$. Wood⁸⁸ toteaa RO/EDI-systeemillä päästävän parempaan TOC:n poistoon kuin perinteisellä ioninvaihdolla: jopa alle 100 ppb:hen. EDI-tekniikassa viime vuosina tapahtuneen kehityksen vuoksi myös kustannustehokkuus on parantunut.⁸⁸

Park⁷⁹ *et al.* tutkivat UF-, NF- ja RO-membraaneja juomaveden NOM:n poistossa. Membraaneille syötetyn veden TOC-arvo oli $2,1 \pm 0,5 \text{ ppm}$ (esikäsittelynä koagulaatio-laskeutus). NF- ja RO-membraanien TOC:n poistoteho oli noin 65 - 90 %, kun taas UF-membraanin teho vain noin 35 %. Puhdistetun veden DOC-arvo oli alimmillaan 0,42 ppm.

Siddiqui⁸¹ *et al.* vertasivat MF-, UF- ja NF-membraaneja NOM:n poistossa. Vertailu on esitetty taulukossa 8 ja kuvassa 23. SUVA-arvon (UV-absorbanssi/DOC) pienenemisen perusteella pääteltiin, että humusaineet ja suuremmat molekyylit pidätyvät kalvolla tehokkaammin kuin pienet (ks. kpl 3.3.1. luonnon orgaaninen aines). Kuitenkin kaikkien NOM-jakeiden pitoisuus oli selkeästi pienempi kuin raakavedessä. Poistomekanismiksi ehdotettiin seulontaa (engl. *sieving*).

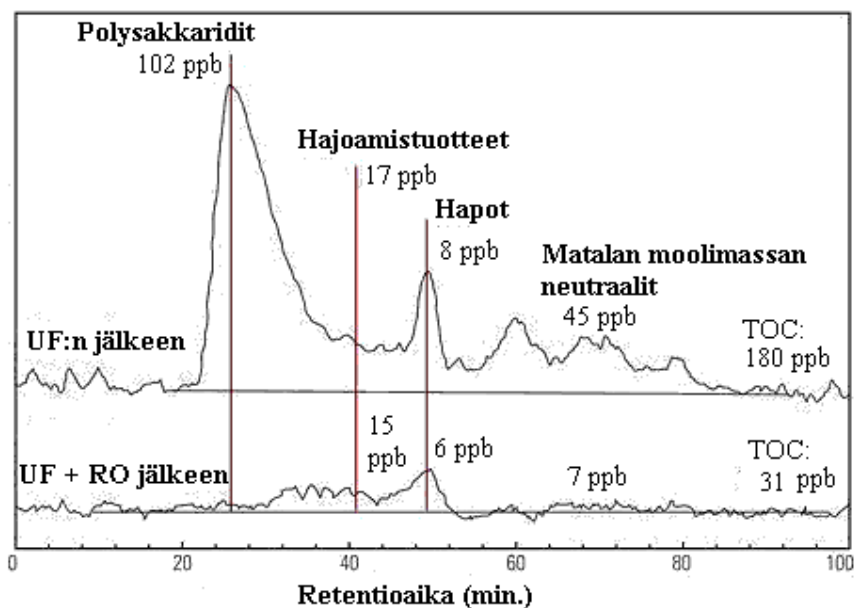
Taulukko 8. UF-, MF- ja NF-membraanien vertailua (raakavetenä pintavesi).⁸¹

	UF	MF	NF
NOM:n poistoteho	0 - 30 %	< 10 %	> 80 %
Partikkelimaisten epäpuhtauksien poistoteho	70 - 90 %	20 - 40 %	> 95 %



Kuva 23. MF-, UF- ja NF-membraanien DOC-poistotehon vertailu (HAAFP = halogenoitujen etikkahappojen muodostusmispotentiaali, THMFP = trihalometaanin muodostusmispotentiaali)⁸¹

Daniel⁶⁷ toteaa UF- ja RO-membraanien yhdistelmällä päästävän jopa 75 - 90 % NOM:n poistotehoon. Kuvassa 24 on esitetty UF-RO-yhdistelmällä saavutettava TOC-alenema. Huomattavaa on, että ioninvaihdolle ongelmalliset jakeet (kuten polysakkaridit) poistuvat käytännössä täysin.



Kuva 24. TOC:n jakauma UF- ja UF-RO-suodattimen jälkeen LC-OCD:lla määritettynä.⁶⁷

Siyanytsya⁸⁹ *et al.* testasivat vaihtoehtoista NOM:n poistomenetelmää: kompleksointia korkean moolimassan vesiliukoisilla polymeereillä ennen UF-suodatusta. Tutkimuksessa havaittiin kaupallisen humushapon pidätysasteen kasvavan 98,1 %:sta 99,5 %:iin, kun käytettiin kompleksoivana polymeerinä poly(diallylidimetyyliammoniumkloridia) (poly-DADMAC) ja vastaavasti 90,5 %:sta 99,2 %:iin kun polymeerinä oli kitosaani.

3.6.4. Hapetusmenetelmät

AOP-prosessit

Kirjallisuudessa on runsaasti ns. AOP-prosessien (engl. *advanced oxidation processes*) sovelluksia erilaisten orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ja poistoon. AOP-prosesseilla tarkoitetaan hapetusprosesseja, joissa muodostuu erittäin reaktiivisia välituotteita, kuten hydroksyyli-radikaaleja. Esimerkkejä kaupallistetuista AOP-prosesseista ovat:⁹⁰

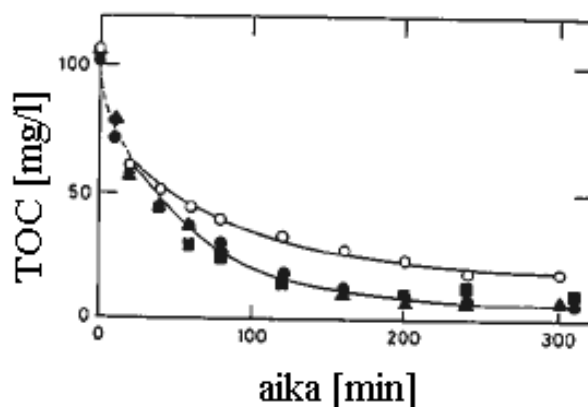
1. Peroxone-prosessi ($O_3/H_2O_2/UV$ tai H_2O_2/UV)
2. Fenton-prosessi ($H_2O_2/Fe(II)/UV$)
3. Hapen ja korkeaenergistien, korkeataajuuksisten ääniaaltojen yhdistelmä
4. Säteilytys elektronisäteellä tai gammasäteilyllä

AOP-prosesseja käytetään talous- tai jätevedenkäsittelyssä hajottamaan sellaisia orgaanisia jakeita, jotka ovat muuten vaikeasti poistettavissa. AOP-prosessien avulla orgaaniset yhdisteet voidaan hajottaa täysin hiilidioksidiksi ja vedeksi tai hapettaa osittain, jolloin niiden biohajoavuus paranee.⁹⁰

Otsonointi

Otsonointi vaikuttaa humusaineeseen, samoin kuin desinfioinnissa, suoran hapetuksen ja radikaalireaktioiden kautta.⁹¹ TOC-pitoisuuden on havaittu alenevan pelkällä otsonoinnilla noin 10 % (annostus 1 mg O_3 / mg C).⁴⁰

Mikäli otsonointiin yhdistetään UV-käsittely, TOC alenee tehokkaammin, kuten nähdään kuvasta 25 (tosin pitoisuudet ovat useita kertaluokkia suurempia kuin kattilalaitoksen lisävedessä).



Kuva 25. TOC:n muutos otsonoinnin keston funktiona, lämpötilassa 293 K. Kuvaajien symbolit tarkoittavat: o = ei UV-käsittelyä, $[O_3] = 0,46 \text{ mol/m}^3$; • = UV-intensiteetti $3,0 \text{ W/m}^2$, $[O_3] = 0,38 \text{ mol/m}^3$; ▲ = UV-intensiteetti $8,7 \text{ W/m}^2$, $[O_3] = 0,38 \text{ mol/m}^3$; ■ = UV-intensiteetti $13,7 \text{ W/m}^2$, $[O_3] = 0,24 \text{ mol/m}^3$.³⁹

UV-säteilyn käyttö

UV-käsittely voidaan toteuttaa hapettimen kanssa (kuten kuvassa 25) tai ilman. Käytetyt lamput ovat yleensä keskisuuren tai suuren paineen (polykromaattinen säteily, aallonpituusalue 185 - 400 nm) elohopealamppuja. Käyttämällä kvartsisuotimia, aallonpituusalue voidaan valita sopivasti. Aallonpituus 254 nm sopii desinfointiin, mutta ei niinkään TOC:n poistoon. Hussey⁶⁹ *et al.* toteavat 185 nm:n aallonpituuden olevan tehokas orgaanisten yhdisteiden hapetuksessa.^{69,90,92}

UV-käsittely toimii TOC:n poistossa kahdella tavalla: hapettavasti ja suoralla UV-säteilyn absorptiolla. Hapetusprosessissa lyhytaaltainen UV-säteily saa vesimolekyylit hajoamaan, jolloin muodostuu voimakkaasti hapettavia hydroksyyli-radikaaleja ($OH\cdot$). Ne reagoivat vedessä olevien hiilivetyjen kanssa, muodostaen lopputuotteena vettä ja hiilidioksidia. Toinen mekanismi, orgaanisten yhdisteiden UV-säteilyn absorptio, aiheuttaa suoraan hiilivetyjen sidosten katkeamista. Tällöin korkean moolimassan yhdisteiden osuus laskee voimakkaasti ja pienen moolimassan yhdisteiden osuus kasvaa. Mainitut mekanismit tapahtuvat yhtä aikaa.^{61,92}

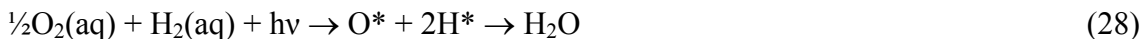
UV-käsittelyn optimaalinen sijainti vedenkäsittelyprosessissa on ioninvaihtosarjassa ennen ns. poliisisuodattimena toimivaa sekavaihdinta. Sekavaihdin poistaa tällöin syntyneet orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteet. Orgaanisen yhdisteen saamaan UV-

säteilyannokseen vaikuttavat UV-lampun energia, veden virtausnopeus, veden kirkkaus (transmittanssi) ja UV-käsittelykammion geometria.⁹²

UV-käsittelyn etuja ovat edullisuus ja vähäiset ylläpitovaatimukset. UV-käsittelyllä on saavutettu erittäin hyviä tuloksia: esimerkiksi Bangkokissa erään voimalaitoksen syöttövesi käsitellään UV-menetelmällä. TOC-arvo alenee UV-käsittelyn aikana 183 ppb:stä 58 ppb:hen.^{69,92}

Heijboer⁶³ *et al.* tutkivat UV-säteilylähteen sijoittamista anioninvaihtimen jälkeen, ennen sekavaihdinta. TOC-poistui 99 %:sesti sekavaihtimessa ja näin valmistetun lisäveden TOC pitoisuus oli 25 ppb.

Saitoh⁹³ *et al.* kuvaavat puolijohdteollisuuden tarpeisiin suunnitellun menetelmän poistaa liuennutta happea ja TOC:ia samanaikaisesti käyttäen 185 nm:n UV-säteilyä. Liuennut happi poistetaan menetelmässä syöttämällä reaktoriin vetykaasua pelkistimeksi (yhtälö 28). Lähtötasosta 30 ppb O₂:sta päästään alle 1 ppb:hen.



TOC hajoaa samassa reaktorissa pienen molekyyli­massan orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi. Menetelmällä päästään lähtötasolta 10 - 20 ppb tasolle 2 - 3 ppb:tä TOC:ia.

3.6.5. Aktiivihiihi

Aktiivihiihlä on höyrykattilalaitosten vedenkäsittelyn yhteydessä käytetty erityisesti kloorin ja joidenkin orgaanisten yhdisteiden poistoon, usein ioninvaihdon jälkeen. Uuteen aktiivihiihipatjaan pidätyvät aluksi erityisesti polysakkaridit ja mikäli niiden konsentraatio patjassa kasvaa riittävästi, hiihipatja alkaa toimia bioreaktorina.⁶⁷ Biologisesti aktiivisella aktiivihiihli­suodatuksella voidaan päästä merkittäviin NOM:n poistoasteisiin. Huber¹ nimittääkin sitä halvimmaksi ja luotettavimmaksi tavaksi poistaa polysakkarideja lisävedestä. Bödeker⁴ *et al.* toteavat, että aktiivihiihli­suodatus poistaa matalan moolimassan orgaanisia yhdisteitä ja silikaa epätehokkaasti.

Biologisesti aktiivinen aktiivihiihli­suodatin voi olla myös veden esikäsittelyssä viimeisenä vaiheena ennen täyssuolanpoistoa. Huber¹ mainitsee erään esimerkin, jossa näin sijoitettu biologisesti aktiivinen suodin alentaa lisäveden TOC:n 4 ppm:stä alle 1

ppm:ään. Kontaktiaika suodattimessa on noin 30 minuuttia. Suodatin koostuu kahdesta sarjassa olevasta aktiivihiilisäiliöstä. Kun suodoksen TOC nousee yli 1 ppm:ään, jälkimmäinen suodin vaihdetaan ensimmäiseksi ja ensimmäisen suotimen hiilet vaihdetaan uusiin.¹

4. YHTEENVETO

Erityisen puhdasta vettä tarvitaan suuria määriä tietyillä teollisuuden aloilla, kuten esimerkiksi höyryntuotannossa voimalaitoksilla. Lisävedessä esiintyvät orgaaniset yhdisteet ovat nousseet erityiseksi ongelmaksi, sillä voimalaitoksilla on tavoitteena jatkuvasti nostaa höyrykattiloiden käyttölämpötiloja ja -paineita energiatehokkuuden parantamiseksi. Orgaaniset yhdisteet hajoavat höyrykattilalaitoksen vesi-höyrykierron olosuhteissa muodostaen lopputuotteina joko orgaanisia happoja ja hiilidioksidia (ns. hapettava reaktiotie) tai erilaisia alkaaneja, aromaattisia yhdisteitä, metaania ja vetyä (ns. pelkistävä reaktiotie). Orgaanisten happojen ja hiilidioksidin on arveltu edistävän putki- ja turbiinimateriaalien korroosiota jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Tämä on lisännyt tarvetta kehittää voimalaitosten vedenkäsittelylaitosten orgaanisten yhdisteiden poistotehoa.

Tärkeimmät vedenkäsittelyn yksikköoperaatiot, tarkasteltaessa orgaanisten yhdisteiden poistoa, ovat koagulaatio ja flokkaus, ioninvaihto (erityisesti anioninvaihto), membraanitekniikat, erilaiset hapetusmenetelmät ja aktiivihiihluuodatus. Perinteisesti höyrykattilalaitoksilla on lisäveden valmistuksessa käytetty prosessia, joka koostuu kemiallisesta veden puhdistuksesta ja täyssuolanpoistosta. Kemiallinen vedenpuhdistus sisältää alumiinipohjaisella kemikaalilla toteutetun koagulaatio- ja flokkausvaiheen, selkeytyksen ja hiekkasuodatuksen. Täyssuolanpoisto toteutetaan monivaiheisella ioninvaihdolla. Moderneja vaihtoehtoja voimalaitosten vedenkäsittelyyn ovat esimerkiksi elektrodeionisaatio, elektrodialyysi, membraanitekniikat ja käänteisosmoosi. Vaihtoehtoisia ja suhteellisen vähän tunnettuja tai käytettyjä menetelmiä taas ovat aktiivihiihluuodatus ja UV-käsittely.

KOKEELLINEN OSUUS

5. JOHDANTO KOKEELLISEEN OSUUTEEN

Tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää kuinka orgaanisen aineen kokonaismäärää (TOC) voidaan vähentää höyrykattilalaitoksen, ja erityisesti soodakattilalaitoksen, lisävedestä. Kokeellisessa osassa tehdyt tutkimukset ovat osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja siihen liittyvää Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Liian korkeat TOC-pitoisuudet höyrykattilalaitoksen vesi-höyrykierrossa aiheuttavat tutkielman kirjallisuusosassa kuvailtuja ongelmia, muun muassa rakennemateriaalien korroosiota.

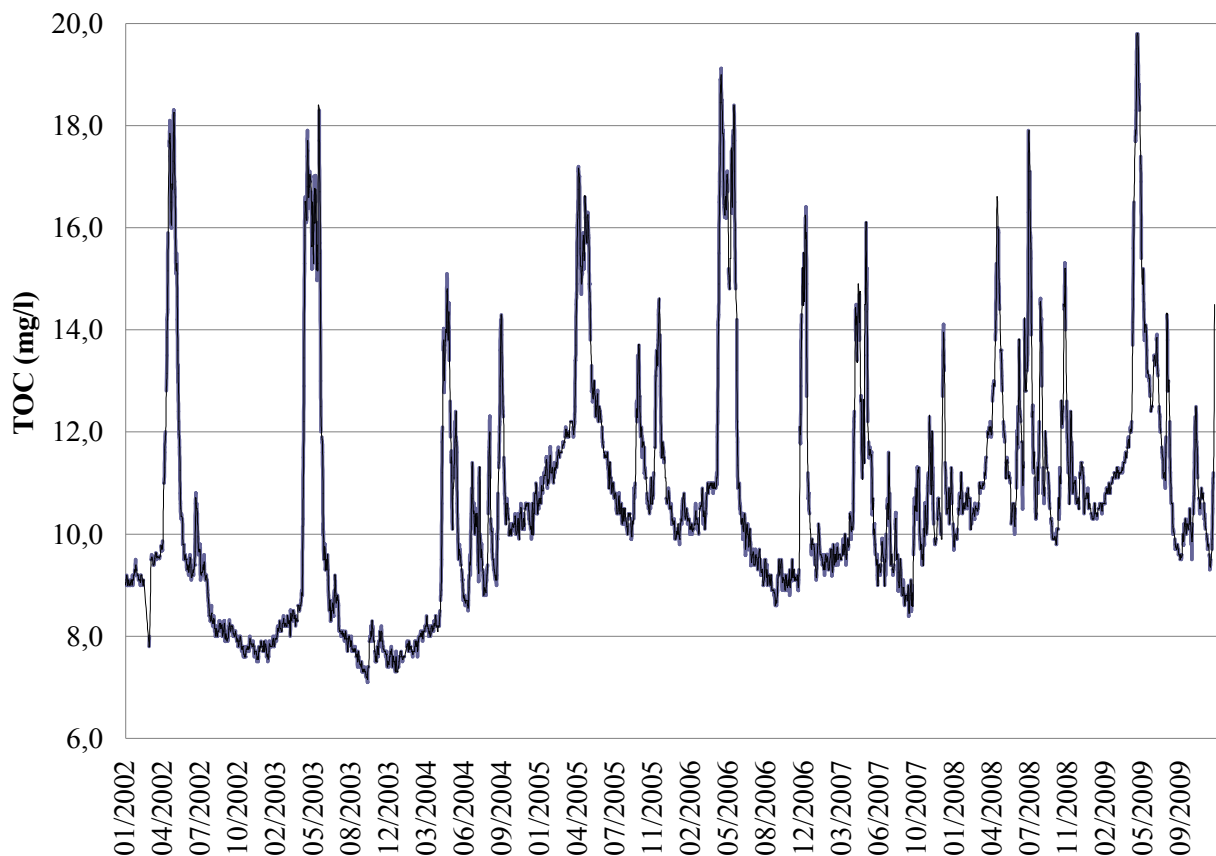
Työssä tutkittiin aluksi kolmen eri vedenkäsittelylaitoksen prosessien orgaanisen aineksen poistotehoa. Laitokset olivat Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitos, joka oli tutkimuksen varsinainen kohde, sekä referenssikohteina toimineet Kemiran Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitos ja Oulun Veden Hintan vedenkäsittelylaitos. Tutkittuja laitoksia yhdistävä tekijä oli sama raakavesilähde. Kaikki laitokset ottavat raakavetensä Oulujoesta. Lisäksi tehtiin yksittäiset mittaussarjat Oulun veden Kurkelanrannan ja Stora Enson Veitsiluodon tehtaiden vedenkäsittelylaitoksilta.

Työssä tutkittiin lisäksi raakaveden laadun ja suolanpoistosarjan ajovaiheen vaikutusta orgaanisen aineksen poistotehoon Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitoksella. TOC-poistotehon parantamista selvitettiin laboratoriomittakaavan UV- ja aktiivihiiликokeilla. Aktiivihiiликokeita tehtiin myös pilot-mittakaavan tutkimuksiin soveltuvalla aktiivihiiლისuodattimella itse prosessissa. Lisäksi määritettiin TOC-tase Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta. TOC-taseesta saatiin selville kiertävätkö orgaaniset yhdisteet veden ja höyryn mukana prosessissa.

6. KUVAUKSET TUTKITUISTA PROSESSEISTA

6.1. Raakavesi

Kolme tutkimuksessa mukana ollutta vedenkäsittelylaitosta käyttävät raakavetenään Oulujoen pintavettä. Veden laatua valvotaan valtioneuvoston päätöksen (366/1994) mukaisesti.⁹⁴ Oulujoen laaja valuma-alue kerää runsaasti sade- ja sulamisvesiä, jotka nostavat orgaanisen aineksen määrää varsinkin keväisin (huhti-toukokuussa). Oulujoen vedenlaadussa on nähtävissä vuodenaikatrendejä.⁹⁵ Vuodesta 2004 Oulujoen humuspitoisuudet ovat olleet tavanomaista suuremmat ja myös vuodenaikatrendit ovat olleet epäselvempiä.⁹⁶ Kuvassa 26 on esitetty Oulujoen veden TOC-mittaustuloksia vuosilta 2002 - 2009.



Kuva 26. Oulujoen TOC-arvot vuosina 2002 - 2009.⁹⁷

Raakaveden ominaisuuksissa esiintyy jonkin verran vaihtelua vedenkäsittelylaitosten välillä, sillä Oulun vesi ja Kemira pumpppaavat vetensä ylempää joesta kuin Stora Enso. Stora Enson raakaveteen saattaa myös sekoittua suolaista merivettä riippuen tuulen suunnasta.

Oulun vesi pumpppaa raakavetensä kahdelle vedenkäsittelylaitokselle, jotka vastaavat Oulun kaupungin talousveden tuotannosta. Laitokset sijaitsevat Hintan ja Kurkelanrannan kaupunginosissa, vastakkaisilla puolilla jokea. Molemmille puhdistamoille vettä pumpataan neljän metrin syvyydestä. Kurkelanrannan puhdistamolla veteen lisätään prosessin loppupäässä pieni määrä Hangaskankaan pohjavettä. Kemiran raakavesi pumpataan melko läheltä Oulun veden vedenottoaikkaa, joten sen voidaan olettaa olevan ominaisuuksiltaan samanlaista.^{95,98}

Stora Enso pumpppaa raakavetensä Hartaanselältä, Oulunjoen suistoalueelta. Vedenottoaikka sijaitsee noin kahden kilometrin päässä merestä.

6.2. Stora Enson vedenpuhdistusprosessi

6.2.1. Oulun tehtaat

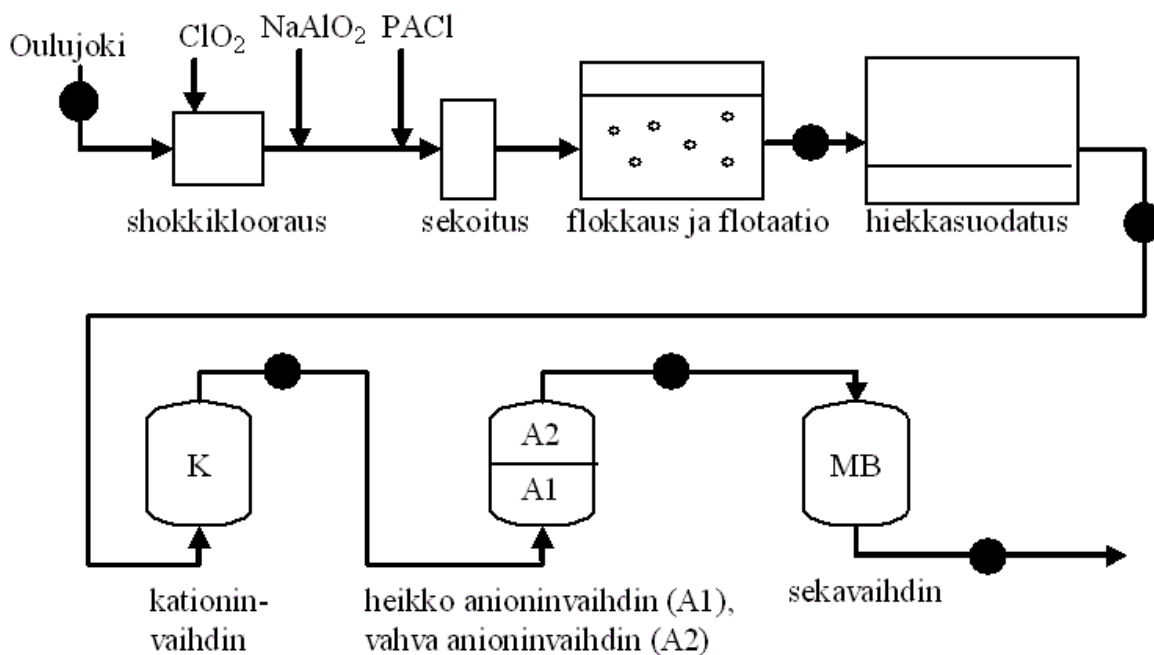
Stora Enson vedenkäsittelylaitoksella valmistetaan vettä Nuottasaaren tehtaiden prosesseihin sekä voimalaitosten vesi-höyrykiertoon. Soodakattilan ja leijupetikattilan (K3) lisävedentarve on noin 2400 m³ päivässä.

Veden esikäsittely ennen kemiallista vedenkäsittelyä sisältää seuraavat vaiheet: karkea välppäys, shokkiklooraus ja konevälppäys. Shokkiklooraukseen käytetään klooridioksidia. Kemiallinen vedenkäsittely sisältää seuraavat vaiheet: natriumaluminaatin ja polyalumiinikloridin lisäykset, pikasekoituksen (koagulaation) ja hämmennyksen (flokkauksen), dispersioilmaflotaation ja hiekkasuodatuksen. Natriumaluminaatti toimii koagulaatiovaiheessa pH:n säätäjänä ja PACl on varsinainen koagulanttikemikaali. Kemiallisesti puhdistetulle vedelle suoritetaan seuraavaksi täyssuolanpoisto monivaiheisella ioninvaihdolla (ioninvaihtomassojen teknisiä tietoja on esitetty taulukossa 9). Stora Ensolla on neljä suolanpoistosarjaa, joissa kaikissa on

kationinvaihdin, heikko ja vahva anioninvaihdin sekä sekavaihdin, kuten kuvassa 27 on esitetty. Sarjoista neljäs on uusin ja sitä tarkastellaan tässä opinnäytetyössä.

Taulukko 9. Stora Enson anioninvaihtomassojen tiedot.⁹⁹⁻¹⁰¹

	Kauppa-nimi	Kemiallinen rakenne	Funkt. ryhmät	Ioninvaihto-kapasiteetti	Partikkeli-koko
Vahva kationinvaihdin	AMBERLITE® IR120 NA	styreeni-DVB	sulfonaatti	$\geq 2,00 \text{ eq/l (Na}^+\text{-muoto)}$	600 - 800 μm
Heikko anioninvaihdin	AMBERLITE® IRA96	styreeni-DVB	tert. amiini	$\geq 1,25 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	550 - 750 μm
Vahva anioninvaihdin	AMBERLITE® IRA402	styreeni-DVB	trimetyyli-ammonium	$\geq 1,20 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	600 - 750 μm



Kuva 27. Stora Enson vedenkäsittelyprosessi. Näytteenottopaikat merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

6.2.2. Veitsiluodon tehtaat

Veitsiluodon tehtaiden raakavesi otetaan Kemijoesta. Kemijoen vedelle on tyypillistä korkeahko väri, KMnO_4 -luku sekä rautapitoisuus. Kemijoen kevättulvien sekä

syysateiden aikana raakaveden laadussa tapahtuu selviä muutoksia huonompaan suuntaan.

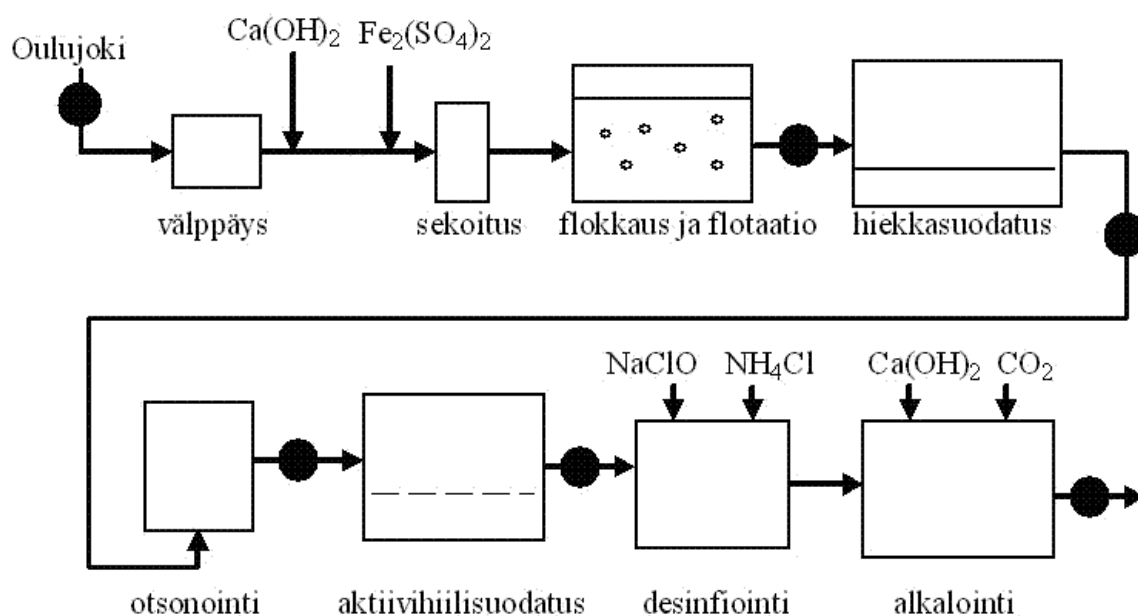
Veitsiluodossa käytössä oleva vedenpuhdistusprosessi koostuu kemiallisesta vedenpuhdistuksesta sekä täyssuolanpoistosta. Veitsiluodossa koagulaatiokemikaalina on polyalumiinikloridi ja koagulaatio-pH:n (5,7 - 6,5) säätämiseen käytetään natriumhydroksidia. PACl:n annostelu perustuu mekaanisesti puhdistetun veden KMnO_4 -lukuun. Veitsiluodossa on käytössä kuusi flotaatioallasta ja yksi laskeutusallas. Hiekkasuodatuksen jälkeen vesi desinfioidaan natriumhypokloriitilla. Täyssuolanpoistoon käytetään ioninvaihtosarjaa, joka koostuu humussuotimesta (anioninvaihdin), kationinvaihtimesta, anioninvaihtimesta ja sekavaihtimesta.

6.3. Oulun veden vedenpuhdistusprosessi

Oulun vesi tuottaa talousvettä Oulun kaupungille. Vuonna 2008 Hintan ja Kurkelanrannan vedenpuhdistamoilta pumpattiin verkostoon vettä 9,8 miljoonaa kuutiometriä. Veden laatuvaatimukset ja -tavoitteet määräytyvät sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (461/2000).¹⁰²

6.3.1. Hintta

Hintan laitoksen vedenkäsittelyprosessi koostuu seuraavista vaiheista: välppäys, pH:n säätö kalkilla (kyllästetty $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -liuos), koagulaatio ferrisulfaatilla ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), flokkulaatio, flotaatio dispersioveden avulla, hiekkasuodatus (8 allasta), otsonointi, biologinen aktiivihiilisuodatus ja desinfointi natriumhypokloriitilla (NaClO) ja ammoniumkloridilla (NH_4Cl). Lopuksi vesi alkaloidaan (eli säädetään pH siten, että vesi ei ole putkistoille syövyttävää) kalkilla ja hiilidioksidilla.⁹⁵ Prosessi on esitetty kuvassa 28.



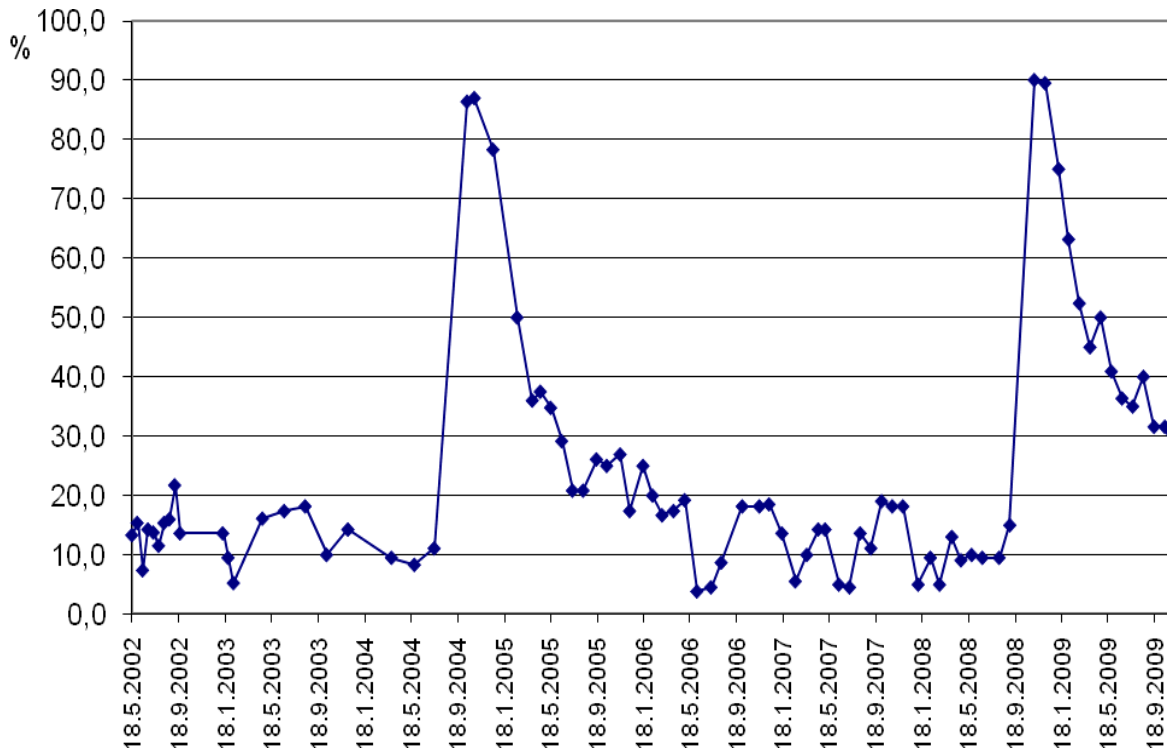
Kuva 28. Oulun veden vedenkäsittelyprosessi Hintassa. Näytteenottopaikat on merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

Aktiivihiilisuodatus oli erityisen mielenkiinnon kohteena, sillä sitä kokeiltiin Stora Enson Oulun tehtaassa vedenkäsittelylaitoksella. Hintan laitoksen aktiivihiilisuodatin toimii pääasiassa biologisesti. Käytössä olevan aktiivihiilen tuotenimi on FILTRASORB™ 400 (hiilen tekniset tiedot esitetty myöhemmin taulukossa 17). Taulukossa 9 on esitetty joitain aktiivihiilisuodattimen käyttöparametreja Hintan laitoksella.

Taulukko 9. Oulun veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiilisuodattimen käyttöparametreja.

Ominaisuus	Arvo
Virtaama	150 - 250 m ³ /h
Virtausnopeus	4 - 6,5 m/h
Patjan pinta-ala	38 m ²
Patjan paksuus	2 m
Patjan tilavuus	76 m ³
Viipymä	20 - 30 min

Kuvassa 29 on esitetty Hintan laitoksen aktiivihiilipatja 9:n orgaanisen aineksen poistoteho ajan funktiona. TOC-poistoteho on hiilen vaihdon (esim. syyskuu 2004) jälkeen noin 90 %. Poistoteho näyttäisi pysyttelevän yli 70 %:ssa noin neljä kuukautta hiilen käyttöänon jälkeen, minkä jälkeen se laskee merkittävästi.



Kuva 29. Hintan vedenpuhdistamon aktiivihiilipatja 9:n TOC-poistoteho 2002 - 2009.⁹⁷

6.3.2. Kurkelanranta

Kurkelanrannan vedenpuhdistusprosessi on pääpiirteissään samanlainen kuin Hintan laitoksella. Tämän tutkimuksen kannalta merkittävimmät erot ovat kahden sarjassa olevan aktiivihiilisuodattimen ja UV-desinfiointin käyttö. Aktiivihiilisuodattimista ensimmäinen toimii biologisena ja toinen mekaanisena (adsorptioon perustuvana). Jälkimmäisen suodattimen merkitys on toimia puskurina, mikäli prosessissa sattuu häiriöitä. UV-desinfiointissa käytetään desinfiointiin tyypillistä 254 nm:m aallonpituutta.

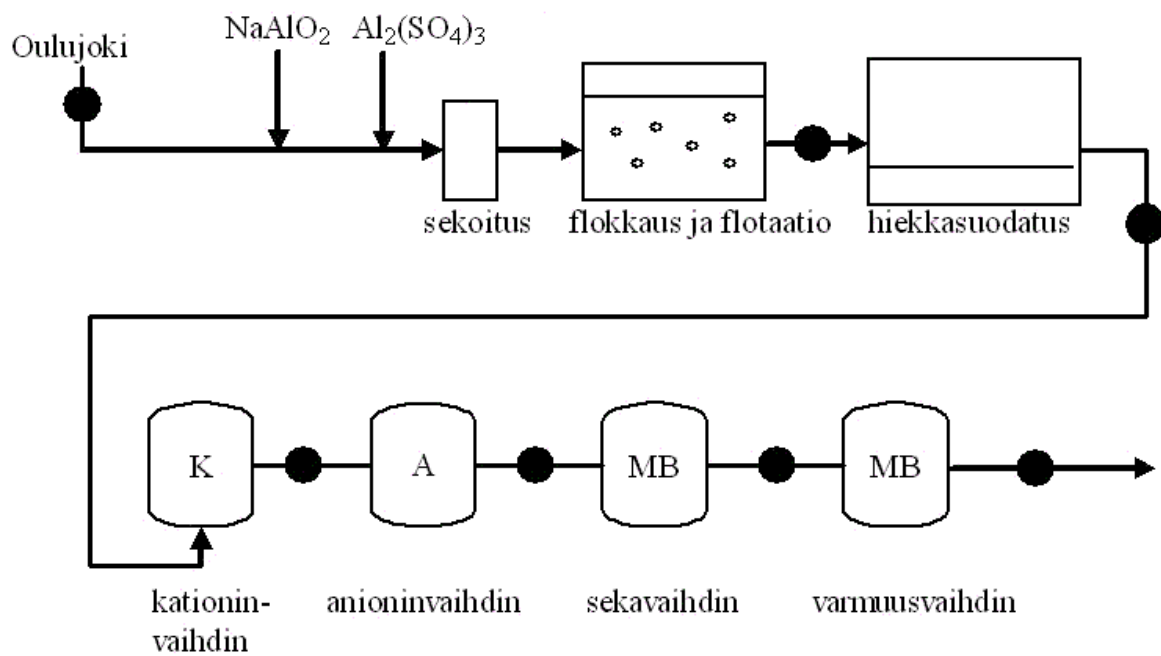
6.4. Kemiran vedenpuhdistusprosessi

Kemiran Oulun tehtaiden vedenpuhdistuslaitoksella valmistetaan vettä tehtaiden prosessien sekä voimalaitoksen höyryntuotannon tarpeisiin. Kemiran voimalaitoksen lisäveden tarve on noin 400 m³ päivässä.

Kemiran vedenkäsittelylaitokselle pumpattavaa jokivettä lämmitetään prosessien jäähdytysvedellä ja lämmönsäätö tehdään höyrylämmönvaihtimella. Veden kemiallinen käsittely sisältää seuraavat vaiheet: kemikaaliannostelut (natriumaluminaatti ja alumiinisulfaatti), nopea sekoitus (koagulaatio), flokkaus, flotaatio dispersioilmalla ja hiekkasuodatus. Natriumaluminaatti toimii pH:n säätäjänä koagulaatiovaiheessa. Kemiaalisesti puhdistettu vesi varastoidaan kirkasvesisäiliöön. Seuraavassa vaiheessa suoritetaan täyssuolanpoisto ioninvaihdon avulla. Kemiran ioninvaihtosarjat koostuvat seuraavista osista: kationinvaihdin, anioninvaihdin, sekavaihdin ja varmuusvaihdin eli toinen sekavaihdin (ioninvaihtomassojen tiedot taulukossa 10). Prosessi on esitetty kuvassa 30.

Taulukko 10. Kemiran ioninvaihtomassojen tekniset tiedot.

	Kaupp- nimi	Kemiallinen rakenne	Funkt. ryhmät	Ioninvaihto- kapasiteetti	Partikkeli- koko
Vahva kationinvaihdin	Amberjet 1200 H	styreeni-divinyylibentseeni	sulfonaatti	$\geq 1,80 \text{ eq/l (H}^+\text{-muoto),}$ $\geq 2,00 \text{ eq/l (Na}^+\text{-muoto)}$	$630 \pm 50 \text{ }\mu\text{m}$
Vahva anioninvaihdin	Amberjet 4200 Cl	styreeni-divinyylibentseeni	trimetyyli-ammonium	$\geq 1,3 \text{ eq/l (Cl}^-\text{-muoto)}$	$600 - 800 \text{ }\mu\text{m}$



Kuva 30. Kemiran vedenkäsittelyprosessi. Näytteidenkeräyspaikat on merkitty kuvaan mustilla ympyröillä.

7. KÄYTETYT ANALYSOINTIMENETELMÄT

Tärkein tutkimuksessa käytetty parametri oli orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). Lisäksi mitattiin aktiivihiilinäytteiden ominaispinta-ala BET-menetelmällä. Seuraavissa kappaleissa on lyhyesti kerrottu käytettyjen menetelmien toimintaperiaatteet.

7.1. *Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)*

TOC-analyysi on epäsuora menetelmä saada selville orgaanisen hiilen pitoisuus. TOC-analyysi ei kerro orgaanisten yhdisteiden rakenteesta tai alkuperästä mitään: se on siis täysin kvantitatiivinen menetelmä. TOC-analysaattoreiden toimintaperiaatteena on hapettaa orgaaninen aines hiilidioksidiksi, joka detektoidaan. Yleisiä hapetusmenetelmiä ovat pyrolyysi, UV-säteilytys, kuuman persulfaatin käyttö tai persulfaatin ja UV-säteilyn yhdistelmä. Hiilidioksidin detektointiin taas käytetään esimerkiksi IR-spektrometriaa, johtokykymittausta tai CO₂-selektiivistä elektroodia.¹⁰³

TOC-määrittäykseen käytetty laite oli Sievers 900 Portable TOC Analyzer (kuva 31 ja taulukko 11). Laite laskee aluksi vesinäytteen pH:n 6 M ortofosforihapolla 2:een, siihen syötetään hapetinta (ammoniumpersulfaatti, (NH₄)₂S₂O₈) ja seos siirtyy sekoittajan läpi virtauksenjakajaan. Virtauksenjakaja jakaa näytteen kahteen osaan, joista toisesta analysoidaan TC (total carbon) ja toisesta IC (inorganic carbon). TC-määrittystä varten näytevirtaan kohdistetaan UV-säteilyä, joka aiheuttaa veden fotolyysin (reaktioyhtälö 29) ja reaktiot 30 ja 31.



Muodostuvat hydroksyyli-radikaalit hapettavat orgaanisen aineen hiilidioksidiksi. IC-määrittäyksen virtaukselle ei tehdä tässä vaiheessa mitään. Seuraavassa osassa laitetta molemmat virtaukset kulkevat selektiivisesti CO₂:ta läpäisevän membraanin läpi, jonka jälkeen CO₂ reagoi veden kanssa muodostaen hiilihappoa (H₂CO₃), joka edelleen hajoaa vetykarbonaatti-ioneiksi (HCO₃²⁻). Kun liuosten johtokyvyt mitataan, saadaan selville TC ja IC. TOC lasketaan kaavalla: TOC = TC – IC.¹⁰⁴



Kuva 31. Sievers 900 -TOC-analysaattori.

Taulukko 11. Sievers 900 -TOC-analysaattorin valmistajan ilmoittamia tietoja.¹⁰⁴

Ominaisuus	Arvo
Lineaarinen mittausalue	0,03 ppb - 50 ppm TOC:ia
Toistotarkkuus	< 1 % suhteellisesta keskihajonnasta
Tarkkuus	± 2% tai ± 0,5 ppb (suurempi)

7.2. Ominaispinta-alan mittaus (BET)

Ominaispinta-alan, eli pinta-alan painoyksikköä kohti, määrittämiseen käytettiin BET-isotermiin perustuvaa menetelmää. Käytetyn laitteen malli oli ASAP 2020. BET-isotermi on nimetty kehittäjiensä Stephen Brunauerin, Paul Emmettin ja Edward Tellerin mukaan.¹⁰⁵ BET-isotermi soveltuu tilanteisiin, joissa adsorboituvan yhdiste (usein N₂) adsorboituu useiden molekyylien paksuiseksi kerrokseksi kiinteiden aineiden pintaan. BET-isotermi voidaan matemaattisesti esittää yhtälön 32 avulla. Itse isotermikuvaajassa esitetään suhde V/V_{mon} muuttujan z funktiona.¹⁰

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)[1(1-c)z]} \quad (32)$$

V = adsorboituneiden molekyylikerrosten tilavuus

V_{mon} = yhden molekyylin paksuisen adsorboituneen kerroksen tilavuus

c = vakio = $e^{(\Delta_{\text{des}}H^\theta - \Delta_{\text{vap}}H^\theta)/RT}$

$z = p / p^*$

$\Delta_{\text{des}}H^\theta$ = yhden molekyylin paksuisesta kerroksesta tapahtuvan desorption entalpian muutos

$\Delta_{\text{vap}}H^\theta$ = adsorboituvan yhdisteen höyrystymisentalpia

p = paine

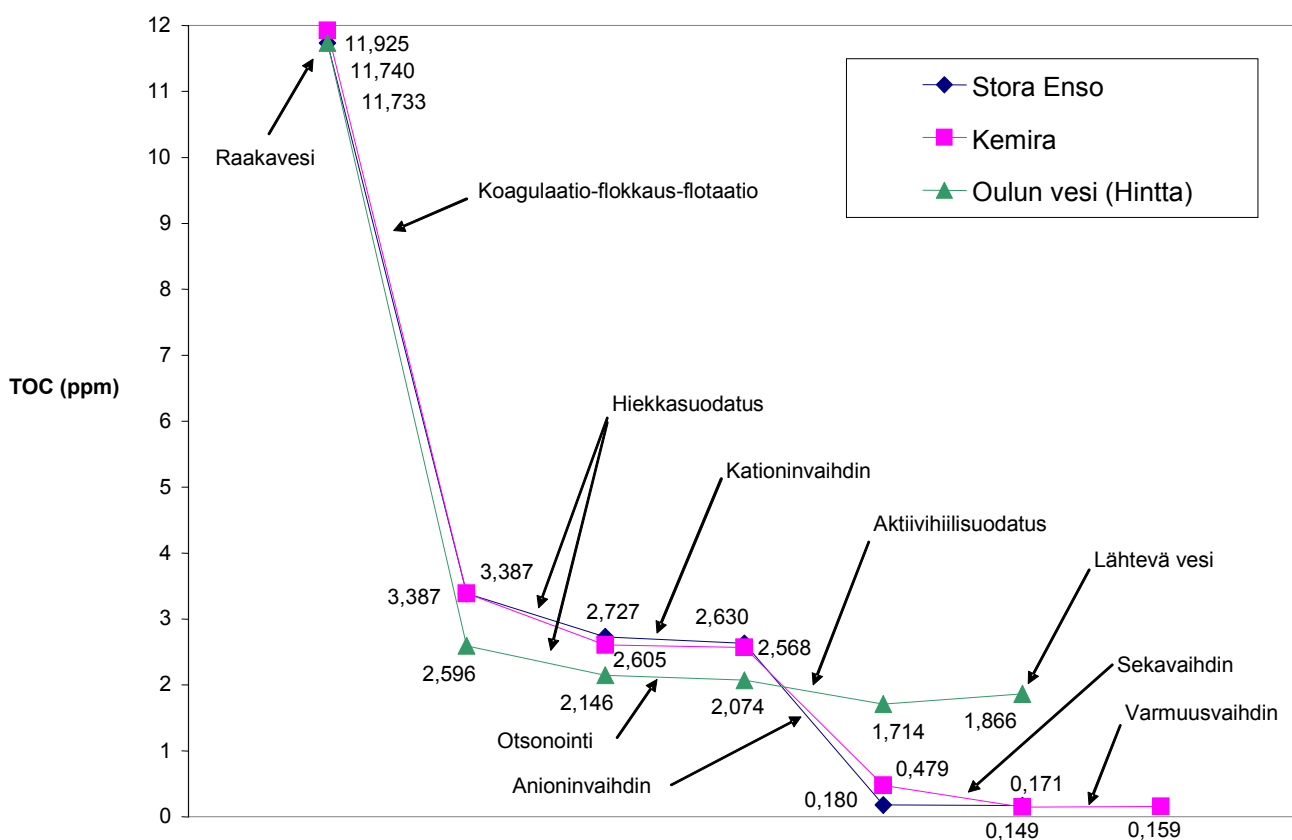
p^* = paine yhden molekyylin paksuisen kerroksen yläpuolella

Suureen V_{mon} avulla saadaan selville adsorboituvien atomien tai molekyylien aine- ja lukumäärä. Kun tunnetaan yhden atomin tai molekyylin vaatima pinta-ala, voidaan tutkittavan näytteen pinta-ala saada selville.

8. TUTKITTUJEN PROSESSIEN TOC-POISTOTEHO

Vedenkäsittelyprosessien karakterisoimiseksi tehdyt mittaussarjat kerättiin aikavälillä 24.9. - 20.10. 2009. Käytetyt astiat pestiin 10 % typpihappoliuoksella (1 h) ja huuhdeltiin milli-Q-vedellä hiilikontaminaation välttämiseksi.¹⁰⁶ Näytteet kerättiin TOC-analysaattorin näytepulloihin. Keräämällä näytteet suoraan analysaattoriin sopiviin pulloihin, vältettiin väliastioista mahdollisesti aiheutuva hiilikontaminaatio. Kaikki mittaussarjan näytteet kerättiin samana päivänä ja ne analysoitiin joko samana tai viimeistään seuraavana päivänä. Näytteitä säilytettiin jääkaapissa.

Mittaussarjojen TOC-keskiarvot on esitetty kuvassa 32 ja itse mittausdata liitteellä 1. TOC-keskiarvojen perusteella lasketut TOC-reduktiot on esitetty taulukossa 12.



Kuva 32. Stora Enson, Kemiran ja Hintan vedenkäsittelylaitosten eri vaiheiden TOC-keskiarvot.

Taulukko 12. TOC-reduktiot laitosten prosessien eri vaiheissa. Reduktio on laskettu edellisen prosessivaiheen jälkeen jääneestä TOC-pitoisuudesta. Viimeisenä on esitetty kokonaisreduktio.

Prosessin vaihe	TOC-reduktio (%)		
	Stora Enso	Kemira	Oulun vesi (Hintta)
Koagulaatio-flokkaus-flotaatio	71,1	71,6	77,9
Hiekkasuodatus	19,5	23,1	17,3
Otsonointi	-	-	3,4
Aktiivihiihli-suodatus	-	-	17,4
Kationinvaihdin	3,5	1,4	-
Anioninvaihdin	80,9	81,4	-
Sekavaihdin	5,2	69,0	-
Varmuusvaihdin	-	-6,9	-
Kokonaisreduktio	98,5	98,7	84,1

Tuloksista nähdään raakaveden olevan kaikilla laitoksilla käytännössä samanlaista TOC-pitoisuuden suhteen. Toisen näytepisteen kohdalla laitosten välillä havaitaan kuitenkin jo eroa. Hintan laitoksen koagulaatio-flokkaus-flotaatio-vaihe on poistanut orgaanista ainesta tehokkaammin (77,9 % reduktio) kuin vastaava vaihe Stora Enson tai Kemiran laitoksella (n. 71 % reduktio). Syynä tähän on todennäköisesti Hintan laitoksen käyttämä koagulantti, rauta(III)sulfaatti, joka kirjallisuuden^{17,72} perusteella toimii tehokkaammin orgaanisen aineen poistossa kuin Stora Enson käyttämä polyalumiinikloridi tai Kemiran käyttämä alumiinisulfaatti. Taulukossa 13 on vertailtu kolmen laitoksen koagulaatio-flokkaus-vaiheen parametreja. Viimeinen kolmelle laitoksella yhteinen prosessin vaihe on hiekkasuodatus. Sen TOC-reduktiossa ei ole havaittavissa selkeitä eroja laitosten välillä.

Taulukko 13. Koagulaatio-flokkausvaiheen parametrien vertailua Stora Enson, Kemiran ja Oulun veden Hintan laitoksilla. Koagulaatio-pH on riippuvainen vuodenajasta ja veden lämpötilasta.

Parametri	Stora Enso	Kemira	Oulun (Hintta)	vesi
Koagulantti	polyalumiinikloridi	alumiinisulfaatti	rauta(III)sulfaatti	
pH:n säätekemikaali	natriumaluminaatti	natriumaluminaatti	Ca(OH) ₂ -liuos	
Koagulaatio-pH	6	5,8 - 6,0	4,3 - 4,9	
Kemikaalien lisäysjärjestys	NaAlO ₂ + PACl	NaAlO ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃	Ca(OH) ₂ + Fe ₂ (SO ₄) ₃	

Seuraavat vaiheet Oulun vedellä ovat otsonointi ja aktiivihilisuodatus. Otsonoinnin TOC-reduktio on 3,4 %, mikä vastaa kirjallisuudessa⁴⁰ ilmoitettuja tuloksia. Aktiivihilisuodatus alentaa TOC-arvoa edelleen 17,4 %. Aktiivihilen suhteellisen alhainen TOC:n poistoteho selittyy sen pitkällä käyttöjaksolla: mikäli hiili vaihdettaisiin useammin, veden TOC-arvoa saataisiin laskettua huomattavasti enemmän. Tarkastelussa ollut hiilipatja (Hintan laitoksen hiilipatja nro 9) on ollut käytössä noin 4,5 vuotta. Oulun veden Hintan laitokselta lähtevän veden TOC on hieman noussut verrattuna aktiivihilisuodatuksen jälkeiseen lukemaan. Syynä tähän voivat olla esimerkiksi desinfiointikemikaalien sisältämät orgaaniset epäpuhtaudet.

Stora Enson ja Kemiran seuraava prosessivaihe on ioninvaihto. Sen ensimmäinen vaihe, kationinvaihto, alentaa TOC-arvoa 3,5 % (Stora Enso) ja 1,4 % (Kemira). Poistomekanismina voi olla orgaanisen aineen saostuminen tai adsorptio kationinvaihtimeen, mikä likaa kationinvaihtomassoja.¹ Anioninvaihdon TOC-reduktio on 80,9 % (Stora Enso) ja 81,4 % (Kemira). Seuraava vaihe on sekavaihdin, joka poistaa Kemiran laitoksella huomattavan paljon TOC:ia (69,0 %), kun taas Stora Ensolla vastaava reduktio on paljon pienempi (5,2 %). Kemiran anioninvaihdon näyttäisi päästävän TOC:ia kohtuullisen paljon läpi verrattuna Stora Ensoon (kuva 32), mikä selittää sekavaihtimen kuormittumisen. Kemiralla suolanpoistosarjassa on vielä varmuusvaihdin (toinen sekavaihdin sarjassa). Se näyttäisi keskimäärin hieman lisäävän veden TOC:ia. Syynä voi olla esimerkiksi ioninvaihtomassoista itsestään liukeneva tai hajoava orgaaninen aines.

Yhteenvedona voidaan sanoa, että tärkeimmät TOC:ia poistavat vaiheet tutkituissa prosesseissa ovat koagulaatio-flokkaus-flotaatio sekä anioninvaihto. TOC on Stora Enson (150 ppb) ja Kemiran (180 ppb) täyssuolapoistetussa vedessä samaa suuruusluokkaa, kun taas Oulun veden TOC-arvo laitokselta lähtevässä vedessä on huomattavasti suurempi (1,9 ppm).

8.1. Kurkelanrannan ja Veitsiluodon mittaussarjojen tulokset

Kurkelanrannan ja Veitsiluodon vedenkäsittelylaitoksilta tehtyjen yksittäisten mittaussarjojen tarkoitus oli selvittää pääasiassa UV-käsittelyn, kaksivaiheisen aktiivihiihikäsittelyn ja ns. humussuotimen vaikutus puhdistustulokseen. Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty mittaussarjojen tulokset.

Taulukko 14. Kurkelanrannan TOC-analyysien tulokset

Näyte	TOC	TOC-reduktio
Flotaation jälkeen	2,42 ppm	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,12 ppm	12,4 %
Otsonoinnin jälkeen	2,03 ppm	4,2 %
1. aktiivihiihikuodattimen jälkeen (biol.)	1,78 ppm	12,3 %
2. aktiivihiihikuodattimen jälkeen (mekaaninen)	1,60 ppm	10,1 %
UV-käsittelyn jälkeen	1,60 ppm	0 %

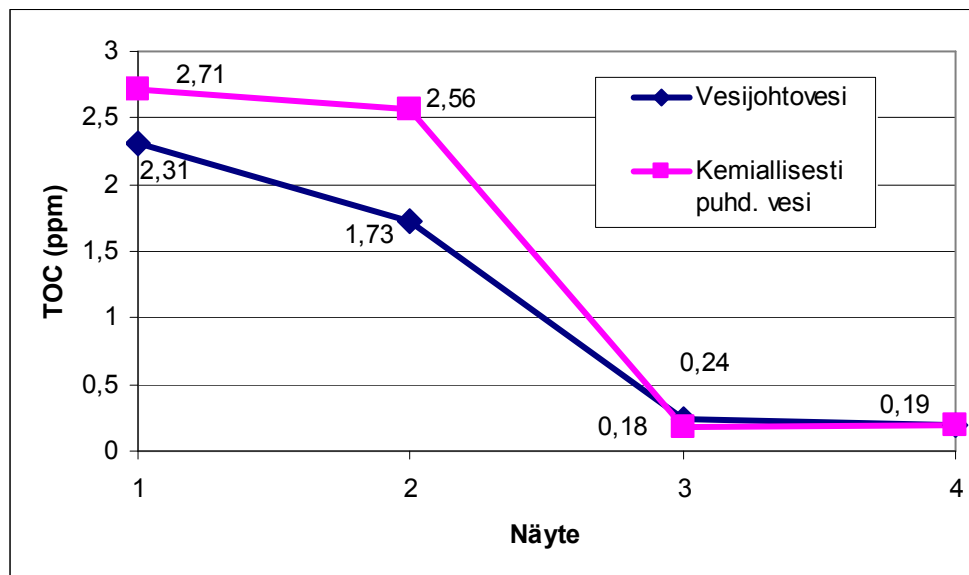
Taulukko 15. Veitsiluodon TOC-analyysien tulokset

Näyte	TOC	TOC-reduktio
Raakavesi	9,58 ppm	-
Ennen humussuodatinta	2,68 ppm	72,1 %
Humussuodattimen jälkeen	920 ppb	66,0 %
Kationinvaihtimen jälkeen	840 ppb	8,6 %
Anioninvaihtimen jälkeen	190 ppb	77,7 %
Sekavaihtimen jälkeen	210 ppb	- 9,7 %

Tuloksista havaitaan, että kaksivaiheisen aktiivihiilikäsittelyn jälkeen jäädään käytännössä samalle TOC-tasolle (1,60 ppm) kuin yksivaiheisenkin aktiivihiilikäsittelyn jälkeen Hintassa (1,71 ppm). Desinfiointiin tarkoitettu UV-käsittely (aallonpituus 254 nm) ei vaikuttanut veden TOC-pitoisuuteen, kuten oli odotettavissakin. Veitsiluodossa käytössä oleva humussuodin poistaa TOC:ia 72,1 %, mutta lopullinen puhdistustulos jää tämän yksittäisen mittaussarjan perusteella Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelylaitosta huonommaksi.

9. TÄYSSUOLANPOISTOON TULEVAN VEDEN LAADUN JA IONINVAIHDON AJOVAIHEEN VAIKUTUS TOC-POISTOTEHOON

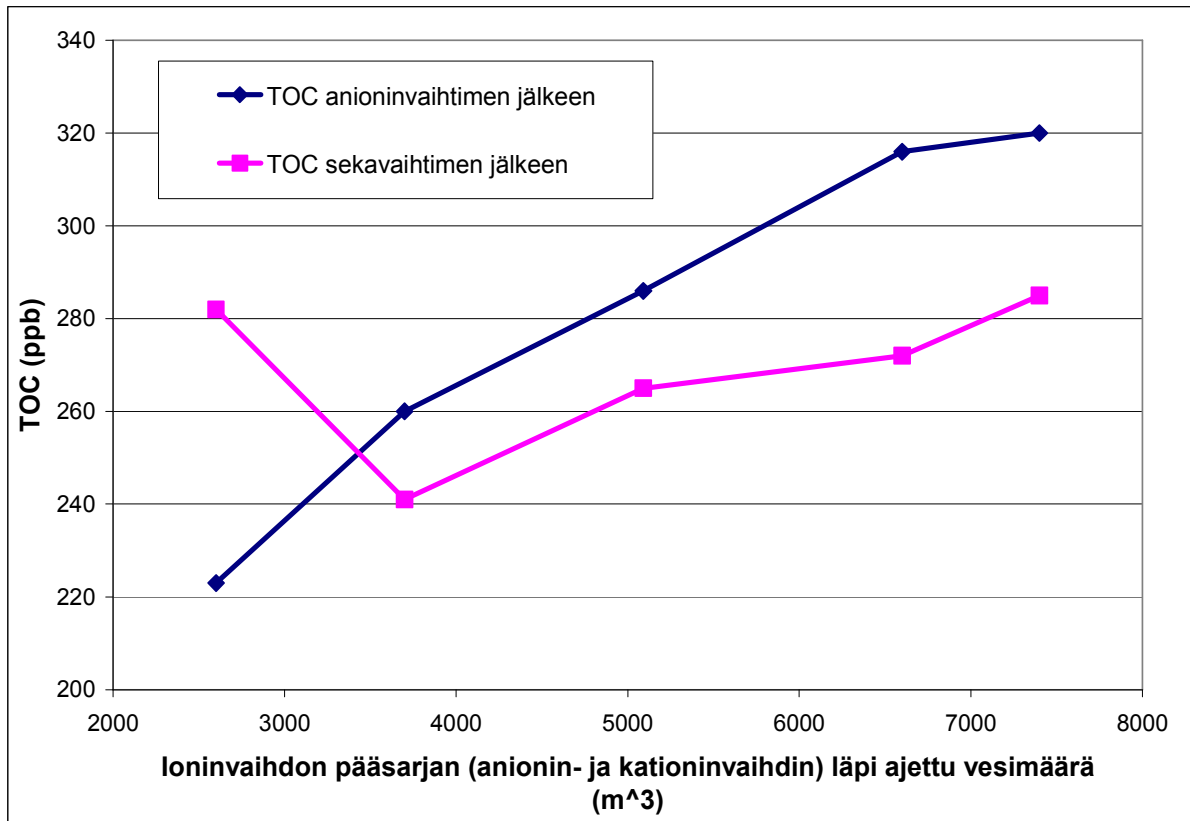
Stora Enson Oulun tehtaiden täyssuolanpoistovaiheeseen voidaan ottaa tulevaksi vedeksi Oulun veden valmistamaa talousvettä Stora Enson oman kemiallisesti puhdistetun veden sijaan. 14.10.2009 suoritettiin koe, jossa käytettiin täyssuolanpoistoon tulevana vetenä talousvettä (kuva 33). Verrattuna aiemmin samana päivänä (14.10.) saatuihin tuloksiin (kemiallisesti puhdistetulla vedellä), TOC-poistoteho näyttää aluksi paremmalta korkeammissa pitoisuuksissa, mutta sekavaihtimen jälkeen jäädään kuitenkin samaan lukemaan (190 ppb) kuin käytettäessä tulevana vetenä kemiallisesti puhdistettua vettä.



Kuva 33. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun vaikutus TOC-arvoon. Näytteet ovat: 1: ennen kationinvaihdinta, 2: kationinvaihtimen jälkeen, 3: anioninvaihtimen jälkeen, 4: sekavaihtimen jälkeen.

Ioninvaihdon pääsarjan ajovaiheen (anionin- ja kationinvaihtimen läpi ajetun veden määrän) vaikutus täyssuolapoistetun veden laatuun selvitettiin Stora Enson Oulun tehtailla 15.10.2009 klo 7.00 - 16.10. klo 14.00. Tulokset on esitetty kuvassa 34.

Anionivaihdetun veden TOC-pitoisuudessa nähdään nouseva trendi läpiajetun veden määrän kasvaessa. Täyssuolapoistetussa vedessä eli sekavaihtimen jälkeen otetuissa näytteissä ei ole selkeää trendiä, vaan taso pysyy koko jakson ajan välillä 240 - 280 ppb. Kationinvaihtimen jälkeen otettiin näytteet ajovaiheissa 2600 m³ ja 6600 m³. TOC-tulokset olivat 2,87 ppm ja 2,82 ppm. Tuloksista havaitaan kationinvaihtimelle tulevan veden olevan koejakson ajan samalla tasolla TOC-pitoisuuden suhteen.



Kuva 34. Ioninvaihdon pääsarjan ajovaiheen, eli anionin- ja kationinvaihtimen läpi ajetun veden määrän, vaikutus täyssuolapoistetun veden TOC-pitoisuuteen suolanpoistosarja 4:llä.

10. LABORATORIOMITTAKAAVAN AKTIIVIHIIILI- JA UV-KOKEIDEN TULOKSIA

Aktiivihiiilen ja UV-valon käyttöä lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa kokeiltiin laboratoriokokeilla 5.11. - 8.12.2009. Tavoitteena oli tehdä esikokeita varsinaisia pilot-mittakaavan kokeita varten.

Aktiivihiiликokeissa käytettiin Oulun veden käyttämätöntä (ei kertaakaan regeneroitu) ja suodatusaltaasta otettua, käytössä ollutta aktiivihiihtä (tuotenimi FILTRASORB™ 400). FILTRASORB™ 400 valmistetaan bitumihiilestä ja aktivoidaan höyryllä. Valmistuksen jälkeen se jauhetaan ja agglomeroidaan, minkä ansiosta myös hiiliagglomeraatin sisäosat ovat aktiivisia.¹⁰⁷ Aktiivihiiilen teknisiä tietoja on esitetty kappaleessa 11 (taulukko 17), jossa sitä verrataan pilot-kokeissa käytettyyn hiililaatuun.

Kokeita tehtiin ohuella byrettityyppisellä putkella (halkaisija 2 cm) sekä büchner-suppilolla (halkaisija 9,5 cm). Putken alaosassa oli sintterikerros sekä lasivillaa estämässä aktiivihiiilipartikkelien läpipääsyä. Büchner-suppilossa käytettiin nopeaan suodatukseen sopivaa suodatinpaperia. Aktiivihiiilipatjan paksuus vaihteli 1,8 - 14,5 cm. Käytetyt välineet on esitetty kuvassa 35. Suodatuksessa pyrittiin noin samaan veden viipymään kuin Oulun veden Hintan laitoksella (20 - 30 min).



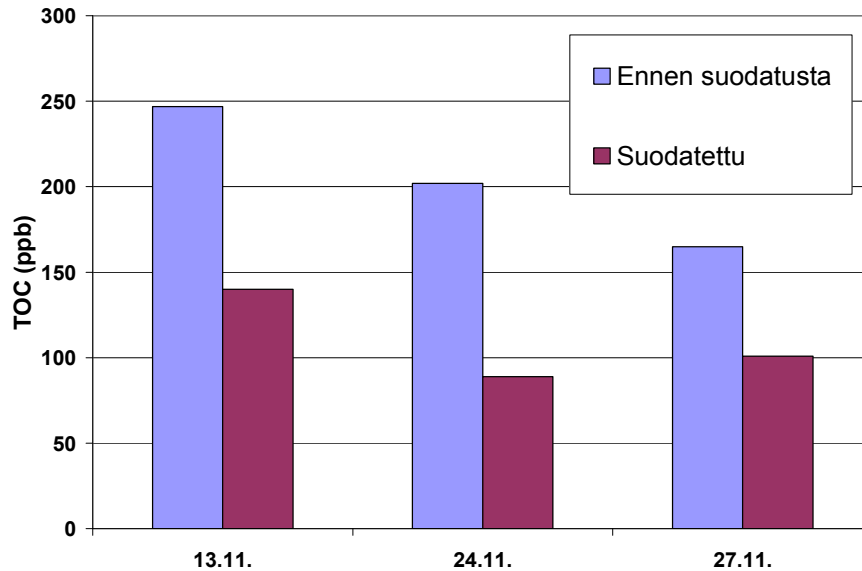
Kuva 35. Laboratoriomittakaavan aktiivihiilikokeissa käytetyt koejärjestelyt. Vasemmalla byrettityyppinen putki, jossa aktiivihiilipatja. Oikealla imusuodatusvälineet.

Kokeissa käytettyä aktiivihiiltä tulee pestä jatkuvatoimisesti noin kahden viikon ajan ennen käyttöönottoa. Laboratoriossa pesu toteutettiin tislatulla vedellä suuressa dekantterilasissa magneettisekoituksen ollessa päällä, 10.11. - 24.11. välisenä aikana. Pesuvesi vaihdettiin ja hiiliä huuhdeltiin tislatulla vedellä imusuodatuksen avulla muutamia kertoja päivässä. Mitattiin huuhteluveden TOC ennen ja jälkeen aktiivihiilipatjan. Kun huuhteluveden TOC ei enää noussut, hiilten oletettiin olevan riittävän puhtaita. Pesu jäi kuitenkin todennäköisesti epätäydelliseksi, sillä hiilet luovuttivat joissakin kokeissa edelleen orgaanista ja epäorgaanista hiiltä.

Käytettäessä byrettityyppistä putkea, veden virtausnopeus laski liian pieneksi (noin 1 ml/min). TOC-arvo kasvoi kaikkien suodatuskokeiden aikana selvästi, mikä saattoi johtua huonosta hiilen pesusta tai aktiivihiilityypin sopimattomuudesta erityisen puhtaiden vesien käsittelyyn.

Imusuodatuskokeissa TOC-reduktio oli hyvä (kuva 36), vaikka veden viipymäaika suodattimessa oli lyhyt. Veden virtausnopeus oli noin 4,6 l/h, patjan tilavuus noin 128

cm³ ja veden viipymä noin 1,6 min. Veden sisältämä epäorgaanisen hiilen pitoisuus kasvoi myös imusuodatuskokeissa. Esimerkiksi 24.11. tehdyssä kokeessa IC kasvoi arvosta 150 ppb arvoon 1,13 ppm.



Kuva 36. Imusuodatuksella toteutettujen aktiivihiielikokeiden tulokset. 13.11. ”raakavetenä” oli tislattu vesi ja 24.11. sekä 27.11. Stora Enson täyssuolapoistettu vesi.

Oulun veden käyttämättömän ja kerran regeneroidun aktiivihiielen ominaispinta-alat määritettiin BET-menetelmällä. Kokeen tarkoitus oli selvittää kuinka paljon aktiivinen ominaispinta-ala vähenee regeneroinnin aikana. Tulokset on esitetty taulukossa 16. Pinta-alan reduktio oli 16,3 %, mikä vastaa hyvin kirjallisuudessa ilmoitettuja vastaavia tuloksia.^{23,25}

Taulukko 16. Aktiivihiilen BET-mittaustuloksia. Tuloksista havaitaan 16,3 % alenema ominaispinta-alassa regeneroinnin aikana.

Näyte	Ominaispinta-ala (m ³ /g)
Käyttämätön aktiivihiili	972,85
Kerran regeneroitu aktiivihiili	814,13

UV-kokeissa käytettiin kahta 15 W:n, intensiteetiltään 1010 µW/cm² lamppua. Kokeissa lamput sijoitettiin käsiteltävää vettä sisältävän dekanterilasin päälle. Vedestä otettiin näytteet 30 min ja 1,5 h aikojen jälkeen TOC-määrittystä varten. Näytteiden TOC ei alentunut UV-käsittelyn aikana.

11. PILOT-MITTAKAAVAN AKTIIVIHIILIKOKKEET

Pilot-mittakaavan aktiivihiiликokeet suoritettiin Stora Enson Oulun tehtaan suolanpoistosarja 4:ssä 18.12.2009 - 2.2.2010. Kokeissa käytettiin pilot-mittakaavan tutkimuksiin soveltuvaa Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta. Käytetty aktiivihiiли (tuotenimi AQUACARB™ 607C 14X40) oli höyryaktivoitua, granulaarista, happopestyä ja hyvin puhdasta laatua. Aktiivihiiлиen tuhka- ja epäpuhtauspitoisuudet olivat alhaisia.¹⁰⁸ Taulukossa 17 on esitetty aktiivihiiлиen teknisiä tietoja. Vertailun vuoksi mukana ovat myös laboratoriokokeissa käytetyn aktiivihiiлиen vastaavat tiedot. Taulukon 17 tiedoista havaitaan, että ilmoitettujen tietojen osalta hiiлиet eivät poikkea merkittävästi toisistaan. Taulukossa 18 taas on esitetty koesuodattimen teknisiä tietoja.

Taulukko 17. Laboratorio- ja pilot-kokeissa käytettyjen aktiivihiiлиen teknisiä tietoja.

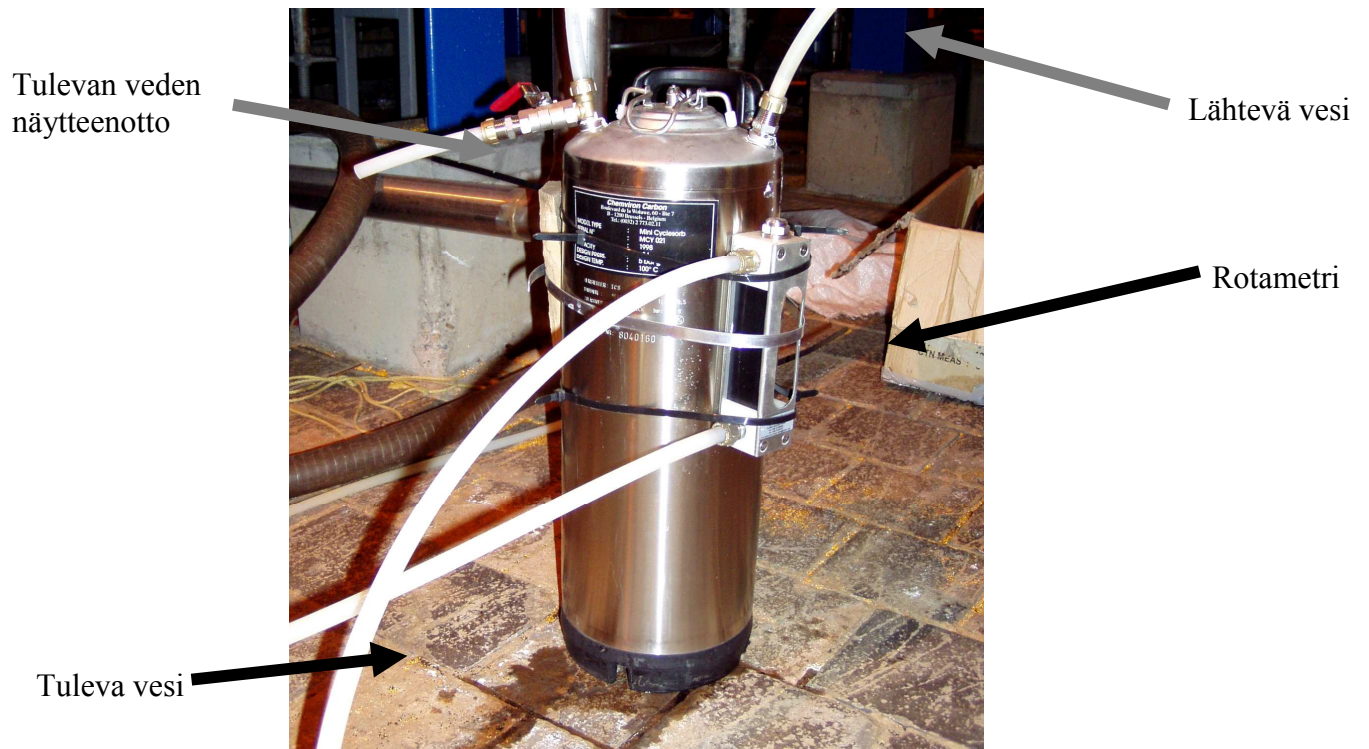
Ominaisuus	FILTRASORB™ 400	AQUACARB™ 14X40 607C
Ominaispinta-ala (N ₂ , BET)	1050 m ² /g	1100 m ² /g
Keskimääräinen partikkelien halkaisija	1,0 mm	0,90 mm
Jodiluku	1050 mg/g	1100 mg/g
Metyylisiininenluku	260 mg/g	230 mg/g
Huuhdellun hiiлиen tiheys	425 kg/m ³	450 kg/m ³
Tuhkapitoisuus	ei ilmoitettu	1 m-%

Taulukko 18. Mini Cyclesorb MS20 -suodattimen teknisiä tietoja.

Ominaisuus	Arvo
Suositteltu virtaama (prosessivedet)	36 - 100 l/h
Suositteltu virtaama (teollinen puhdistus)	5 - 18 l/h
Maksimikäyttöpaine	5 bar
Maksimivirtaama	200 l/h
Veden maksimilämpötila	90 °C

11.1. Kokeiden valmistelut ja rotametrin kalibrointi

Mini Cyclesorb MS20 -suodattimeen lisättiin noin 18 l aktiivihiiltä ja se täytettiin täyssuolapoistetulla vedellä. Veden annettiin imeytyä aktiivihiileen noin kolmen päivän ajan. Seuraavaksi hiiliä huuhdeltiin vastavirtahuuhtelulla (täyssuolapoistettua vettä, virtausnopeus n. 120 l/h) muutamien tuntien ajan. Tämän jälkeen suodattimeen kiinnitettiin tarvittavat letkut, liittimet sekä virtausmittari eli rotametri (kuva 37).



Kuva 37. Pilot mittakaavan kokeissa käytetty Mini-Cyclesorb MS20 -suodatin.



Kuva 38. Mini-Cyclesorb MS20-suodatin (oikealla alhaalla) suolanpoistosarjassa. Siniset säiliöt edestä taaksepäin ovat: sekavaihdin, anioninvaihdin ja kationinvaihdin.

Selvitettiin kuinka tarkasti käytetty rotametri eli virtaamamittari näyttää veden virtaaman. Virtaama mitattiin 1000 ml:n mittalasin ja sekundaattorin avulla. Mittauksia tehtiin kolmella eli virtaamalla. Mittauksia toistettiin kolme kertaa yhtä virtaamalukemaa kohti. Taulukossa 19 on esitetty rotametrin lukema ja kokeellisesti saatu tulos.

Taulukko 19. Rotametrin kalibrointituloksia.

Rotametrin lukema (l/min)	Kokeellinen tulos (l/min)
3,5	3,3
3	3
1,5	1,8

Tulosten perusteella rotametri näyttää riittävän tarkasti virtaaman tämän tutkimuksen tarkoituksiin. Jatkossa virtaamalukemat ovat rotametristä luettuja.

11.2. Stora Enson Oulun soodakattilan lisävesi

Aktiivihiiლისუოდattimeen tulevan veden virtaus säädettiin rotametrin avulla lukemaan 1,5, 2, 3 tai 3,5 l/min (taulukko 20). Suodatin sijaitsi kokeiden aikana suolanpoistosarjassa joko anionin- tai sekavaihtimen jälkeen. Mittausten tulokset, suodattimen sijainti ja virtausnopeudet on esitetty taulukossa 20.

Tuloksista nähdään, että kaikissa otetuissa näytteissä TOC alenee suodatuksen aikana. TOC-reduktio kuitenkin laskee koejakson edetessä merkittävästi. Tämä ei kuitenkaan tarkoita todennäköisesti sitä, että aktiivihiiლის adsorptiokapasiteetti täyttyisi, sillä suodatinta siirreltiin välillä (virtaus ei ollut täysin jatkuvaa), suodatinta kuormitettiin välillä pitkäköjöä jaksoja suurilla virtaamilla (hiilen vaihdon yhteydessä todettiin hiilimassassa tapahtuneen mahdollisesti kanavoitumista), suodattimeen pääsi useita kertoja anioninvaihtimen elvytyksessä käytettävää lipeää ja suodattimella kokeiltiin kuumien lauhdeiden suodatusta (2.2.2010). Mainitut tekijät ovat voineet vaikuttaa suodattimen puhdistustehoon, varsinkin mikäli aktiivihiiლისუodatin on toiminut biologisesti.

Viimeinen mittaustulos (24.2.2010) on hiilipatjan vaihtamisen jälkeen. TOC-pitoisuus ei suodatuksessa laskenut yhtä alas kuin ensimmäisellä hiilipatjalla. Tähän voi olla syynä, että suodattimen (oletettu) biologinen toiminta ei ollut ehtinyt vielä käynnistyä.

Taulukko 20. Pilot-mittakaavan aktiivihiilikokeiden tulokset.

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppb)	Reduktio (%)	Virtaama (l/min)
Sekavaihdettu vesi	21.12.2009	150	-	-
Suodatettu	21.12.2009	60	60,8	1,5
Anionivaihdettu vesi	4.1.2010	280	-	-
Suodatettu	4.1.2010	80	72,6	1,5
Anionivaihdettu vesi	8.1.2010	340	-	-
Suodatettu	8.1.2010	120	64,4	1,5
Sekavaihdettu vesi	26.1.2010	200	-	-
Suodatettu	26.1.2010	120	41,1	1,5
Anionivaihdettu vesi	27.1.2010	160	-	-
Suodatettu	27.1.2010	70	60,6	1,5
Anionivaihdettu vesi	8.2.2010	210	-	-
Suodatettu	8.2.2010	180	15,0	3,5
Anionivaihdettu vesi	15.2.2010	250	-	-
Suodatettu	15.2.2010	240	4,1	3
Sekavaihdettu vesi	19.2.2010	250	-	-
Suodatettu	19.2.2010	170	31,5	3
Sekavaihdettu vesi	24.2.2010	240	-	-
Suodatettu	24.2.2010	160	34,5	2

Aktiivihiilisuodattimen läpi virrannutta vettä analysoitiin Stora Enson laboratorion toimesta päivittäin 28.-31.12.2009 (taulukko 21). Tällä varmistettiin muun muassa aktiivihiilen huuhtelua, jonka voidaan katsoa tulosten perusteella olleen riittävää 29.12.2009.

Taulukko 21. Aktiivihiihisiuodattimen läpi virranneen veden analyysitietoja.

	28.12.	29.12.	30.12.	31.12.
pH	7	7	6	5,9
Johtokyky (mS/m)	1,19	0,04	0,04	0,03
Na (mg/l)	0,517	0,008	0,003	0,002
Kovuus (mmol/l)	0,036	ei määr.	ei määr.	ei määr.

11.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

Virtaaman vaikutusta aktiivihiihisiuodattimen puhdistustehoon tutkittiin seitsemällä eri virtaaman arvolla. Koe tehtiin 27.1.2010. Kokeessa aktiivihiihisiuodatin oli kytkettynä anioninvaihtimen jälkeen. Virtaaman muutoksen jälkeen odotettiin riittävä aika, jotta suodattimen vesi ehti vaihtua. Tulokset on esitetty taulukossa 22. Tuloksista havaitaan, että tutkituilla virtaamilla puhdistustulos on käytännössä vakio. Taulukon kaksi viimeistä tulosta (virtaamat 5 ja 6 l/min) ovat poikkeavan suuria. Kaksi viimeistä tulosta eivät ole luotettavia, koska suodatinta oli välillä käytetty esim. kuumien lauhteiden suodatukseen, mikä on mahdollisesti huonontanut puhdistustehoa.

Taulukko 22. Virtaaman vaikutus aktiivihiihisiuodattimen puhdistustulokseen.

Virtaama (l/min)	TOC (ppb)
(ennen suodatinta)	155
1	50
1,5	70
2	60
2,5	60
3	60
3,5	60
5 *	210
6 **	240

* = näyte otettu 8.2., suodattimelle tulevan veden TOC = 312 ppb.

** = näyte otettu 29.1., suodattimelle tulevan veden TOC = 367 ppb.

11.4. UPM-Kymmenen Pietarsaaren soodakattilan lisävesi

Pietarsaarella sijaitsevilta UPM-Kymmenen tehtailta tilattiin kuutiometri soodakattilan lisävetä, jotta voitiin arvioida aktiivihiihipuhdistuksen sopivuutta myös muille kuin Stora Enson Oulun soodakattilassa käytetylle lisävedelle. Pietarsaarella lisäveden TOC-pitoisuudet ovat huomattavan korkeat verrattuna Ouluun, johtuen raakaveden huonosta laadusta.

Vesi lähetettiin Pietarsaaresta puhdistetussa kemikaalikontissa ja se saapui Ouluun 27.1.2010. Kemikaalikontti sijoitettiin noin metrin korkeuteen lattiantasosta, jotta veden hydrostaattinen paine olisi riittävä. Kemikaalikonttiin kytkettiin letku, josta vesi pääsi virtaamaan suodattimeen. Veden annettiin virrata omalla paineellaan (virtaama 1,4 l/h) noin 0,5 h ja otettiin näyte tulevasta ja suodatetusta vedestä.

Kemikaalikontti siirrettiin myöhemmin noin kolmen metrin korkeuteen lattiantasosta virtaaman kasvattamiseksi. Otettiin jälleen näytteet tulevasta vedestä ja suodatetusta vedestä.

Pietarsaaren soodakattilan lisävedellä tehtyjen kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 23.

Taulukko 23. Pietarsaaren soodakattilan lisäveden aktiivihiiликokeiden tulokset.

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppb)
Ennen suodatinta	27.1.2010	520
Suodattimen jälkeen	27.1.2010	120
Ennen suodatinta (sekavaihtimen jälkeen)	29.1.2010	450
Suodattimen jälkeen	29.1.2010	250

11.5. Vetyperoksidi-kokeet

Vetyperoksidikokeiden tarkoitus oli selvittää voiko aktiivihiiლისuodatusta tehostaa lisäämällä vetyperoksidiuosta suodattimeen tulevaan veteen. Vetyperoksidin oli tarkoitus toimia kokeessa orgaanisia yhdisteitä hapettavasti, hieman samoin kuin otsonoinnin ennen aktiivihiiლისuodatusta. Georgi¹⁰⁹ *et al.* toteavat, että aktiivihiiლისpinta

toimii heterogeenisenä elektroninsiirtokatalyyttinä vetyperoksidin läsnä ollessa reaktioyhtälöiden 33 ja 34 mukaisesti.



Kokeet suoritettiin lisäämällä 250 ml vetyperoksidiliuosta (pitoisuus 1,25 g/l) aiemmin mainittuun puoliksi vedellä täytettyyn kemikaalikonttiin, sekoittamalla puhdistetulla alumiinisauvalla ja johtamalla vesi kontista aktiivihiiლისუodattimen läpi. Vetyperoksidin pitoisuus kontissa olevassa vedessä oli 1 mg/l. Vetyperoksidikokeita tehtiin Oulun ja Pietarsaaren lisävesillä. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 24.

Taulukko 24. Vetyperoksidikokeiden tulokset. Kokeet tehtiin 29.1.2010.

Näyte	TOC (ppb)
Anionivaihdettu vesi	370
Vetyperoksidi + aktiivihiiლისუodatus	230
Pietarsaaren lisävesi	450
Lisävesi + vetyperoksidi	470
Vetyperoksidi + aktiivihiiლისუodatus	230

Koetuloksiin on syytä suhtautua hieman varauksellisesti, sillä näytteitä jouduttiin säilyttämään jääkaapissa noin viikko TOC-analysaattorin huollon vuoksi. Mikäli näytteet eivät kontaminoituneet säilytysaikana, vaikuttaisi siltä että vetyperoksidin lisääminen ei tehosta aktiivihiiლისუodatusta. Projektin loppumisen vuoksi vetyperoksidikokeita ei ehditty toistaa.

11.6. Lauhdekokeet

Aktiivihiiლისუodatuksen soveltuvuutta lauhteiden puhdistukseen kokeiltiin 2.2.2010. Mahdollinen ongelma soodakattilan lauhteiden puhdistuksessa aktiivihiiლისუodatuksella on niiden korkea lämpötila (lähes 100 °C), mikäli hiili toimii biologisesti. Lämpötilan vuoksi esimerkiksi ioninvaihdon käyttö lauhteiden puhdistuksessa ei onnistu

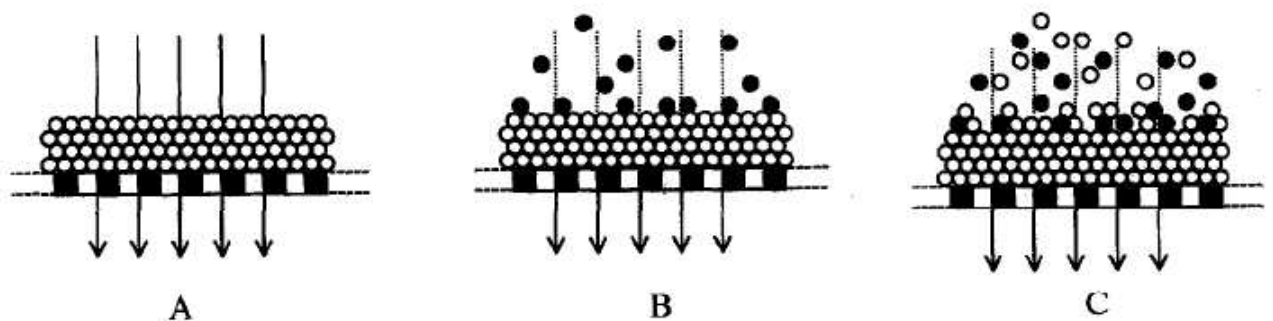
(ioninvaihtomassat hajoavat). Yleensä metsäteollisuus käyttää lauhdeiden puhdistukseen ns. precoat-suodatusta, jonka periaate on kuvattuna ennen varsinaisia lauhdekokeiden tuloksia.

11.6.1. Lauhteiden puhdistus precoat-suodattimella

Precoat-suodatin koostuu varsinaisesta suodatinmateriaalista ja sen pinnalle sopivalla apuaineella muodostettavasta kerroksesta. Tämän ns. precoat-kerroksen on tarkoitus pidättää suodatettavassa lauhteessa olevaa kiintoainesta, suojata varsinaista suodatinmateriaalia tukkeutumiselta ja helpottaa suodattimen puhdistusta. Mikäli suodatettava vesi sisältää runsaasti kiintoainesta tai limaa (harvinaista lauhdeiden puhdistuksessa), voidaan käyttää lisäapuaaineita (engl. *body feed*), jotka kasvattavat suodatinkakun kokoa. Precoat-suodattimen toiminta on esitetty kuvassa 39.¹¹⁰

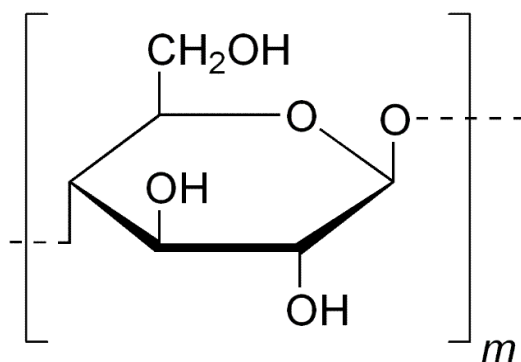
Precoat-kerros voidaan muodostaa joko epäorgaanisesta (esim. piimaa ja perliitti) tai orgaanisesta (esim. selluloosa, puu- ja kasvikuidut) materiaalista. Orgaanisten precoat-materiaalien etuja verrattuna epäorgaanisiin ovat:¹¹⁰

- alhaisempi suodatinkakun tiheys, mistä seuraa pienempi precoat-materiaalin tarve,
- huokoisen rakenteen vuoksi suuremmat virtausnopeudet ovat mahdollisia,
- pidempi käyttöikä,
- käytetty suodatinmateriaali voidaan hävittää helpommin.



Kuva 39. Precoat-suodattimen toimintaperiaate: A-kohdassa on esitetty precoat-kerros suodatinmateriaalin (musta-valkoraidoitus) päällä, B-kohdassa itse suodatustapahtuma ja C-kohdassa lisäapuaineen (engl. *body feed*) käyttö suodatuksen tehostamiseksi.¹¹⁰

Orgaanisen precoat-materiaalin ongelma saattaa kuitenkin olla siitä irtoavat orgaaniset yhdisteet (esim. materiaalin kuluessa), jotka nostavat lauhdeiden TOC-pitoisuutta. Stora Enson Oulun tehtailla lauhdeiden puhdistukseen käytettävissä precoat-suodattimissa on selluloosapohjaista precoat-materiaalia (tuotenimi Solka-Floc). Solka-Flocin kemiallinen rakenne on esitetty kuvassa 40.



Kuva 40. Solka-Flocin kemiallinen rakenne: β -1,4-glukaani-yksikkö.¹¹¹

11.6.2. Lauhdekokeiden tulokset

Lauhdekokeissa koesuodatin asennettiin precoat-suodattimen jälkeen. Virtaama kokeessa oli noin 3,5 l/min. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 25. Lauhteen TOC-pitoisuus on huomattavan suuri verrattuna TOC-taseen (kappale 12) yhteydessä tehtyihin lauhteen mittauksiin.

Taulukko 25. Lauhdekokeiden tulokset.

Näyte	TOC
Lauhde precoat-suodattimen jälkeen	0,25 ppm
Aktiivihiilisuodatettu lauhde	0,24 ppm

12. TOC-TASE

Taseilla tarkoitetaan yleensä energian ja materian ym. säilymislakeihin perustuvia laskuja, jotka esittävät esimerkiksi virtauksia, koostumuksia tai lämpötiloja eri osissa prosessia.¹¹² TOC-tase määritettiin tässä työssä, jotta saataisiin selville kulkeutuuko orgaaninen aines vesi-höyrykierrossa höyryn mukana.

TOC-taseen määrittystä varten kerättiin 12 näytettä Stora Enson Oulun tehtaan soodakattilan sekä leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta. Näytteitä kerättiin kaksi sarjaa, 14.12.2009 klo 13.30 ja 4.1.2010 klo 8.00. Sarjojen mittaustulokset on esitetty taulukossa 26 ja tulosten pohjalta laadittu TOC-tase on esitettynä liitteellä 2.

Taulukko 26. Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n TOC-tase-mittausten tulokset.

Näyte	TOC (ppm), 14.12.2009	TOC (ppm), 4.1.2010
lisävesi	0,19	0,23
K3 syöttövesi	0,14	0,16
K3 kattilavesi	0,61	0,76
K3 korkeapainehöyry	0,14	0,12
SK syöttövesi	0,18	0,15
SK kattilavesi	0,71	0,75
SK korkeapainehöyry	0,13	0,14
SK jatkuva ulospuhallus	1,14	0,95
Lauhde ennen precoat-suodinta	-	0,14
Lauhde precoat-suotimen jälkeen	0,13	0,15
Paperitehtaan haihduttamon lauhde	0,12	0,12
Paperikoneen lauhde	0,14	0,13

TOC-taseesta voidaan havaita, että kaikki vesi-höyrykierrosta otetut näytteet sisältävät orgaanisia yhdisteitä. Koska myös korkeapainehöyry sisältää TOC:ia, orgaanisten yhdisteiden täytyy olla höyrystyviä. Boildec Oy:n tekemän tutkimuksen¹¹³ perusteella korkeapainehöyryn sisältämät orgaaniset yhdisteet ovat etikka- ja muurahaishappoa.

Precoat-suodatin, joka sisältää selluloosapohjaista suodatinmateriaalia, ei näyttäisi lisäävän veden TOC-arvoa merkittävästi. Myös paperikoneen ja paperitehtaan haihduttamon lauhdeet olivat TOC-arvoltaan odotettua puhtaampia.

Tutkimuksen loppupuolella tehtiin joitain lisämittauksia korkeapainehöyryistä ja lauhdesta, koska pitoisuudet vaikuttivat korkeilta. Näiden lisämittausten tulokset on esitetty taulukossa 27.

Taulukko 27. Vesi-höyrykierron lisämittausten tuloksia.

Näyte	Päivämäärä	TOC (ppm)
Lauhde ennen precoat-suodinta	8.2.2010	0,22
Soodakattilan korkeapainehöyry	15.2.2010	0,21
K3:n korkeapainehöyry	15.2.2010	0,21
Soodakattilan korkeapainehöyry	19.2.2010	0,22
K3:n korkeapainehöyry	24.2.2010	0,20
Soodakattilan korkeapainehöyry	24.2.2010	0,20

13. MITTAUSTULOSTEN LUOTETTAVUUDEN ARVIOINTI

Tutkittujen vesinäytteiden orgaanisen hiilen pitoisuudet olivat paikoin erittäin alhaisia ja tällöin kontaminaatoriski on suuri. Todennäköisesti merkittävin virhelähde TOC-analyyseissä oli näytteenotosta sekä näyteastioista aiheutunut kontaminaatio. Kontaminaatiota torjuttiin huolellisella astioiden pesulla (pesuaine ei sisältänyt orgaanisia tensidejä) sekä näytevedellä huuhtelulla ennen varsinaista näytteenottoa ja analysointia.

Mittauksissa käytettiin glukoosista valmistettua tunnetun TOC-pitoisuuden liuosta (5 ppm ja laimennos 0,5 ppm). Mittauksia tehtiin, mikäli mahdollista, useita kertoja ja mitattiin rinnakkaisnäytteitä. Näin pystyttiin arvioimaan systemaattista ja satunnaista virhettä.

TOC-analysaattorin valmistajan ilmoittama tarkkuus käytetylle laitteistolle on $\pm 2\%$ tai $\pm 0,5$ ppb (näistä suurempi). Tulokset on pyöristetty kymmenen ppb:n tarkkuuteen.

14. JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

14.1. Vedenkäsittelylaitosten vertailu

Vedenkäsittelylaitosten vertailusarjoista voidaan arvioida laitosten erilaisten koagulanttikemikaalien vaikutusta (taulukko 13). Oulun veden käyttämä rautapohjainen koagulanttikemikaali (rauta(III)sulfaatti) toimii tulosten perusteella noin 7 % tehokkaammin orgaanisten yhdisteiden poistossa kuin Stora Enson ja Kemiran käyttämät alumiinipohjaiset kemikaalit (polyalumiinikloridi ja alumiinisulfaatti). Alumiinipohjaisten koagulaatiokemikaalien TOC-poistotehossa ei havaittu eroja.

Oulun veden Hintan laitoksen aktiivihiihluodatus (patja nro 9) alentaa orgaanisen hiilen määrää keskimäärin 0,36 ppm (17,4 %). Yllättävän alhainen reduktio selittyy Oulun veden pitkällä hiilen käyttöjaksoilla (kuva 29). Oulun veden aktiivihiihluodatuksen TOC-reduktio pysyy yli 70 %:ssa noin neljä kuukautta, minkä jälkeen se laskee voimakkaasti. Kurkelanrannan mittausarjan perusteella (taulukko 14) kahden peräkkäisen aktiivihiihluodattimen käyttö ei tehosta merkittävästi puhdistustulosta orgaanisen hiilen kokonaismäärän osalta.

Täyssuolanpoistoon käytettävistä ioninvaihtosarjoista voidaan tehdä johtopäätös, että varmuusvaihdin eli toinen sekavaihdin (Kemiralla) tai humussuodin (Veitsiluodossa) eivät myöskään tehosta orgaanisten yhdisteiden poistoa. Tämä selittyy todennäköisesti täyssuolanpoiston läpäisevien orgaanisten yhdisteiden ei-ionisella luonteella: ne eivät poistu ioninvaihdolla, vaikka ioninvaihto koostuisi useista peräkkäisistä yksiköistä. Kemiran anioninvaihdin näyttäisi päästävän orgaanista ainesta melko paljon läpi, jolloin sekavaihdin kuormittuu runsaasti verrattuna Stora Enson sekavaihtimeen.

Kurkelanrannassa käytössä oleva UV-käsittely ei vaikuta TOC-pitoisuuteen, kuten oli odotettavissa. Tämä selittyy käytetyn UV-säteilyn aallonpituudella: desinfiointiin soveltuva 254 nm:n aallonpituus ei hajota orgaanisia yhdisteitä.

14.2. Täyssuolanpoistoon tulevan veden laadun ja ioninvaihdon ajovaiheen vaikutus TOC-poistotehoon

Täyssuolanpoistoon tulevan veden (Oulun veden talousvesi tai Stora Enson kemiallisesti puhdistettu vesi) laatu ei vaikuta tehdyn yksittäiskokeen perusteella lopullisen täyssuolapoistetun veden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuteen (kuva 33). Edelleen voidaan päätellä, että Oulun veden käyttämä prosessi ei poista ioninvaihdolle ongelmallisia NOM-jakeita. Tämän osalta mittauksia tulisi toistaa ja vedessä olevat orgaaniset yhdisteet tulisi määrittää, jotta asiasta voitaisiin tehdä päätelmiä.

Ioninvaihdon ajovaiheen vaikutusta selvittävästä yksittäisestä mittaussarjasta (ks. kuva 34) voidaan päätellä, että ajovaihe vaikuttaa anionivaihdetun veden laatuun, mutta varsinainen täyssuolapoistettu vesi pysyy tasalaatuisena TOC:n osalta. Tämänkin asian varmistamiseksi tarvittaisiin lisää tutkimuksia.

14.3. Laboratoriomittakaavan aktiivihiihi- ja UV-kokeet

Laboratoriomittakaavan aktiivihiihikokeissa saatiin hyviä puhdistustuloksia käyttämällä aktiivihiihen kanssa imusuodatusta. Painovoimaan perustunut suodatus lisäsi veden TOC-pitoisuutta. Jälkimmäisessä veden viipymä aktiivihiihipatjassa oli erittäin pitkä. Tulokset saattavat selittyä joko käytetyn aktiivihiihen (FILTRASORB™ 400) huonolla soveltuvuudella erittäin puhtaiden vesien käsittelyyn tai huonolla hiilen pesutuloksella.

UV-käsittely ei vaikuttanut veden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuteen. Tämä johtuu todennäköisesti kahdesta tekijästä:

- Säteilyn aallonpituus oli liian suuri (energia liian pieni), jolloin pelkkä UV-säteily ei riitä pilkkomaan orgaanisia molekyylejä. Lisäksi tarvittaisiin hapetin.
- Mikäli orgaaniset molekyylit hajosivat, niiden hajoamistuotteet (pienemmät orgaaniset molekyylit) pitäisi poistaa jollakin menetelmällä (esim. sopivalla membraanisuodatuksella tai ioninvaihdolla), jotta TOC-arvo alenisi.

14.4. Pilot-mittakaavan aktiivihiihlikokeet

14.4.1. Oulun lisävesi

Aktiivihiihli-suodatusta kokeiltiin suolanpoistosarjassa anionin- ja sekavaihtimen jälkeen. Aktiivihiihli-suodatuksella päästiin alimmillaan noin 50 ppb:n TOC-tasolle, joka täyttää kansainväliset suositukset kattilalaitoksen syöttövedelle. Virtaaman ei havaittu vaikuttavan suodatustulokseen välillä 1 - 3,5 l/min. Koejakson loppua kohti aktiivihiihli-suodatuksen puhdistusteho huononi. Tämä voi johtua suodattimen siirtelystä (ei-jatkuvasta virtauksesta), kuumien lauhdeiden suodattimesta tai anioninvaihtimen regenerointiin käytettävän lipeän joutumisesta suodattimeen. Lisäsi hiilien vaihdon yhteydessä huomattiin hiilimassan mahdollisesti kanavoituneen, johtuen suurilla virtausnopeuksilla tehdyistä kokeista. Ensin mainituilla tekijöillä voi olla vaikutusta, varsinkin mikäli aktiivihiihlin toimintatapa on biologinen.

Yhteenvedon voidaan sanoa, että aktiivihiihli-suodatus vaikuttaa erittäin lupaavalta lisäveden puhdistustavalta, mutta lisätutkimuksia tarvitaan ja kokeissa esiintyneiden poikkeamien syyt tulee selvittää.

14.4.2. Pietarsaaren lisävesi

Pietarsaaressa sijaitsevalta soodakattilalta tilattu lisävesinäyte puhdistui aktiivihiihli-suodatuksessa, mutta orgaanisten yhdisteiden pitoisuus ei laskenut yhtä alas kuin suodatettaessa Oulun soodakattilan lisävetä. Toisaalta Pietarsaaren lisäveden TOC-pitoisuus oli paljon suurempi verrattuna suodatettuihin Oulun vesiin. Syitä huonompaan puhdistustulokseen on vaikea arvioida, koska mittauksia ei pystytty toistamaan tämän projektin puitteissa. Myös tässä tapauksessa olisi hyvä suorittaa veden kvalitatiivisia analyysejä.

14.4.3. Lauhteet

Lauhteet eivät puhdistuneet aktiivihiihluodatuksella tehdyissä kokeissa. Mikäli aktiivihiihluodatin toimii biologisesti, lauhteiden korkea lämpötila (lähes +100 °C) estää mikrobiologisen toiminnan. Lauhekokeiden jälkeen suodattimen teho laski suodatettaessa muitakin vesiä, mikä tukee edellä mainittua teoriaa.

14.4.4. Vetyperoksidikokeet

Vetyperoksidin lisääminen ei näyttänyt tehostavan aktiivihiihluodatusta, mutta koska näytteitä oli mahdollista ottaa tämän projektin puitteissa vain kaksi, tuloksien tulkinta on hyvin epävarmaa.

14.5. TOC-tase

Kaikki TOC-tasetta (ks. liite 2 ja taulukko 26) varten otetut näytteet, myös korkeapainehöyry, sisälsivät orgaanisia yhdisteitä. Yhdisteiden täytyy olla siis höyrystyviä. Kirjallisuuden perusteella niiden voidaan olettaa olevan asetaatteja ja formiaatteja. TOC-taseesta havaitaan, että orgaanista suodatinmateriaalia sisältävä precoat-suodatin ei lisää lauhteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia. Myöskään paperikoneelta tai paperitehtaan haihduttamolta tulevat lauhteet eivät sisällä erityisen paljon TOC:ia. Yhteenvetona voidaan sanoa, että merkittävin TOC-lähde Stora Enson Oulun soodakattilan vesi-höyrykiertoon on, kuten oletettua, itse lisävesi.

Koejakson loppupuoella mitattiin uudestaan soodakattilan ja K3:n korkeapainehöyryä (ks. taulukko 27). Niiden pitoisuudet olivat noin kaksinkertaiset verrattuna aiempiin. Online-mittauksissa näkyi vastaavana ajankohtana kylläisen höyryn kationivaihdetussa johtokyvyssä selvää nousua.

15. SUOSITUKSET JA JATKOTUTKIMUSKOHTEET

Pilot-mittakaavan aktiivihiiликokeiden tuloksista voidaan yleisesti todeta, että aktiivihiiლისuodatuksen käyttö höyrykattilalaitoksen lisäveden käsittelyyn osana suolanpoistosarjaa vaikuttaa hyvin lupaavalta ja kustannustehokkaalta vaihtoehdolta. Tarvitaan kuitenkin lisätutkimuksia, jotta havaitut poikkeavuudet voidaan selittää ja arvioida täysimittakaavaisen aktiivihiiლისuodattimen toimivuutta.

Aktiivihiiლისuodatuksen liittyviä lisä- ja jatkotutkimuskohteita ovat:

- aktiivihiiლის käyttöjakson (kuinka nopeasti TOC-poisteho laskee) selvitys
- aktiivihiiლისuodattimen pääasiallisen toimintatavan selvittäminen (biologinen vai adsorptioon perustuva) pesäkelukumittauksilla
- biologisen toiminnan käynnistämisen tutkimus uudessa hiiลิปатjassa
- aktiivihiiლისuodatuksen jälkeisen desinfiointitarpeen selvitys
- lauhde- ja vetyperoksidikokeiden uusiminen

Jatkotutkimuksia tulisi ehdottomasti tehdä veden kvalitatiivisesta koostumuksesta. Tulisi selvittää mitä luonnon orgaanisen aineen jakeita mikäkin prosessivaihe poistaa. Erityisen tärkeää olisi tietää vesi-höyrykierron näytteiden tarkka koostumus. Veden koostumuksen tutkimiseen sopivia menetelmiä ovat LC-OCD sekä ionikromatografia.

Kun vesinäytteiden koostumus on tunnettu, löydettyjen orgaanisten yhdisteiden hajoamista korkeassa paineessa ja lämpötilassa voisi simuloida esimerkiksi autoklaavikokeilla. Kirjallisuuden perusteella orgaanisten yhdisteiden hajoaminen vesi-höyrykierrossa tunnetaan suhteellisen huonosti.

Rautapohjaisen koagulaatiokemikaalin käyttö tulisi tutkia, sillä ne ovat tehokkaampia (useimpien) orgaanisten yhdisteiden poistossa kuin yleisesti käytetyt alumiinipohjaiset kemikaalit. Perinteisesti rautapohjaisia koagulaatiokemikaaleja on vältetty niiden korroosio- ja likaamisvaaran vuoksi, erityisesti teollisuudessa.

Jatkotutkimusta voisi tehdä myös UV-säteilyn käytön osalta, sillä kokeissa käytetyt lamput olivat käyttötarkoitukseen (orgaanisten yhdisteiden hajotukseen) sopimattomia.

16. LÄHTEET

1. Huber, S.A. *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 105-116.
2. Passell, T.O. *Power Eng.* **1993**, 97, 19-23.
3. Sadler, M.A.; Shields, K.J. *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 95-104.
4. Bödeker, J.; Gray, R.; Gare, S. *VGB PowerTech* **2002**, 9, 89-96.
5. Karttunen, E. (toim.), *RIL 124-2 Vesihuolto II*, Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, Vammala, **2004**, ss. 53-226.
6. Crawford, H.B. (toim.), *Water Quality and Treatment*, 4. painos, McGraw-Hill, New York, **1990**, ss. 269-366.
7. Spellman, F.R. *Handbook of Water and Wastewater Plant Operations*, 2. painos, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2009**, ss. 72-73.
8. Berger, M. *Flokkauksen anatomia*, Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi, **1985**, ss. 75-76.
9. Salmela, T.; Sillanpää, M. *Vesitekniikan kemialliset prosessit*, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Oulu, **2001**, ss. 5-41.
10. Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, 8. painos, Oxford University Press, Oxford, **2005**, ss. 704-706, ss. 920-921.
11. Benjamin, M.M. *Water Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **2002**, s. 590.
12. Daintith, J. (toim.), *Oxford Dictionary of Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2004**, s. 205.
13. Benefield, L.D.; Judkins, J.F.; Weand, B.L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1982**.
14. Shaw, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co., Sussex, **1966**, ss. 137-152.
15. Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.T.G. *Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer*, Elsevier, Amsterdam, **1948**, s. 205.
16. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Inorganic Chemistry*, 4. painos, Oxford University Press, Oxford, **2006**, ss. 123-124.

17. Aromaa, A. *Comparing alum and ferric salt in surface water treatment*, diplomityö, Oulun yliopisto, Oulu, **2000**.
18. Jiang, J.; Graham, N.; André, C.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. *Water Res.* **2002**, *36*, 4064-4078.
19. Flynn, D.J. (toim.), *The NALCO water handbook*, 3. painos, Mc Graw-Hill, New York, **2009**, ss. 6.31-13.24.
20. Stumm, W.; Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry*, 2. painos, John Wiley & Sons, New York, **1981**.
21. Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 833-846.
22. Aktaş, Ö.; Çeçen, F. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2007**, *59*, 257-272.
23. Yuen, F.K.; Hameed, B.H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *149*, 19-27.
24. Lim, J.; Okada, M. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 277-282.
25. Sheintuch, M.; Matatov-Meytal, Y.I. *Catal. Today* **1999**, *53*, 73-80.
26. Nakano, Y.; Hua, L.Q.; Nishijima, W.; Shoto, E.; Okada, M. *Water Res.* **2000**, *34*, 4139-4142.
27. Crittenden, J.C.; Trussell, R.R.; Hand, D.W.; Howe, K.J.; Tchobanoglous, G. *Water Treatment Principles and Theory*, 2. painos, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2005**, ss. 248-1034.
28. Rautenbach, R.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
29. Thorsen, T. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 105-122.
30. Fedorenko, V.I. *Pharm. Chem. J.* **2003**, *37*, 157-160.
31. Tiyyarov, M.A.; Konstantinova, N.A.; Sharov, Y.V.; Sobolev, G.V. *Chemical & Petroleum Engineering* **2004**, *40*, 379-383.
32. Sincero, A.P.; Sincero, G.A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*, IWA Publishing, cop., London, **2003**, ss. 467-733.
33. Fukuzaki, S. *Biocontrol Sci.* **2006**, *4*, 147-157.
34. Wattie, E.; Butterfield, C. *Public Health Reports* **1944**, *59*, 1661-1671.
35. Gates, D.J. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1998**, *90*, 8-10.

36. Hoehn, R.C.; Ellenberger, C.S.; Gallagher, D.L.; Wiseman, E.V., Jr *J. - Am. Water Works Assoc.* **2003**, *95*, 141.
37. Hoehn, R.C.; Dietrich, A.M.; Farmer, W.S.; Orr, M.P.; Lee, R.G.; Aieta, E.M.; Wood, D.W.; Gordon, G. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1990**, *82*, 166-172.
38. Langlais, B.; Reckhow, D.A.; Brink, D.R. (toim.), *Ozone in water treatment: applications and engineering*, Lewis Publishers, Chelsea, **1991**, ss. 2-19.
39. Kusakabe, K.; Aso, S.; Hayashi, J.; Isomura, K.; Morooka, S. *Water Res.* **1990**, *24*, 781-785.
40. Camel, V.; Bermond, A. *Water Res.* **1998**, *32*, 3208-3222.
41. Singer, P.C. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 25-30.
42. Reckhow, D.A.; Singer, P.C. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1990**, *82*, 173-180.
43. U.S. Environmental Protection Agency, *Disinfectants and disinfection byproducts: final rule*, www-sivusto. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/2006/January/Day-04/w03.pdf> (haettu 27.10.2009).
44. EU-direktiivi 98/83/EC: *On the quality of water intended for human consumption*, www-sivusto. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF> (haettu 27.10.2009).
45. Krasner, S.W.; McGuire, M.J.; Jacangelo, J.G.; Patania, N.I.; Reagan, K.M.; Aieta, E.M. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1989**, *81*, 41-53.
46. Fedorenko, V.I. *Pharm. Chem. J.* **2004**, *38*, 35-40.
47. Huhtinen, M. *Höyrykattilatekniikka*, Edita, Helsinki, **2000**.
48. Leinonen, H. *Removal of Harmful Metals from Metal Plating Waste Waters Using Selective Ion Exchangers*, Helsingin yliopisto, Helsinki, **1992**, ss. 6-7.
49. Bourke, M.; Wright, P.; Dunn, M.; Blattman, J. *Use of a magnetic ion exchange resin for the removal of dissolved organic carbon to allow compliance with the EPA's D/DBP rule at the NETMWD WTP*, Texas AWWA Conference, **2004**.
50. Bolto, B.A. *Desalination* **1996**, *106*, 137-143.
51. Singer, P.; Boyer, T.; Holmquist, A.; Morran, J.; Bourke, M. *J. - Am. Water Works Assoc.* **2009**, *101*, 65-75.
52. Cornelissen, E.R.; Moreau, N.; Siegers, W.G.; Abrahamse, A.J.; Rietveld, L.C.; Grefte, A.; Dignum, M.; Amy, G.; Wessels, L.P. *Water Res.* **2008**, *42*, 413-423.

53. Eriksson, J.; Kostamo, V.; Pikku-Pyhältö, R.; Perttala, T.; Huhtinen, M.; Sjöholm, P.; Tolvanen, A. *Höyryopas*, Valtion painatuskeskus, Espoo, **1989**, ss. 11-24.
54. Salmi, V.; Mäkelä, A.; Kalvas, A.; Tolvanen, T. (toim.), *Vesikirja*, 5. painos, Amer-yhtymä Oy Weilin+Göös, Helsinki, **1988**, ss. 118-130.
55. Vakkilainen, E.; teoksessa *Chemical Pulping*, Gullichsen J.; Fogelholm C. (toim.), Fabet Oy, Helsinki, **1999**, ss. 96-130.
56. Vakkilainen, E. K. *Development of recovery boiler technology*; Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification, **2003**, ss. 1-23.
57. vanLoon, G.W.; Duffy, S.J. *Environmental Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2000**, ss. 237-255.
58. Jones, M.N.; Bryan, N.D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 78, 1-48.
59. Grasso, D.; Chin, Y.P.; Weber, W.J. *Chemosphere* **1990**, 21, 1181-1197.
60. Huber, S.A.; Frimmel, F.H. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2122-2130.
61. Hesse, S.; Kleiser, G.; Frimmel, F.H. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 1-7.
62. Leenheer, J.A.; Croué, J. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 18A-26A.
63. Heijboer, R.; van Deelen-Bremer, M.H.; Butter, L.M.; Zeijseink, A.G.L. *PowerPlant Chemistry* **2006**, 8, 197-202.
64. Vidqvist, M. *Promaint* **2008**, 2, 26-29.
65. Vidqvist, M. *Kunnossapito* **2007**, 3, 50-52.
66. Daniels, D.G. *Power* **2002**, 146, 55.
67. Daniels, D.G. *Power* **2006**, 150, 54.
68. Lépine, L.; Gilbert, R. In *In Physical Chemistry of Aqueous Systems*; Proceeding of 12th International Conference on the Properties of Steam; Begell House: New York, 1995; .
69. Hussey, D.F.; Foutch, G.L.; Ward, M.A.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., New York, **2009**, ss. 1-20.
70. Chow, C.W.K.; van Leeuwen, J.A.; Drikas, M.; Fabris, R.; Spark, K.M.; Page, D.W. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, 40, 97-104.
71. Hubel, R.E.; Edzwald, J.K. *J. - Am. Water Works Assoc.* **1987**, 79, 98-106.

72. Budd, G.C.; Hess, A.F.; Shorney-Darby, H.; Neemann, J.F.; Spencer, C.M.; Bellamy, J.D.; Hargette, P.H. *J. - Am. Water Works Assoc.* **2004**, *96*, 102-113.
73. Gregor, J.E.; Nokes, C.J.; Fenton, E. *Water Res.* **1997**, *31*, 2949-2958.
74. Aguiar, A.; Lefebvre, E.; Rahni, M.; Legube, B. *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 381-389.
75. Croue, J.P.; Violleau, D.; Bodaire, C.; Legube, B. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 207-214.
76. Ender, V.; Schumann, T.; Sachs, S.; Bernhard, G. *PowerPlant Chemistry* **2006**, *8*, 541-549.
77. Ender, V.; Kettner, B.; Schumann, T.; Hajdamowicz, S. *PowerPlant Chemistry* **2006**, *8*, 117-125.
78. Hilden, J. *Kunnossapito* **2005**, *6*, 72-77.
79. Park, N.; Kwon, B.; Sun, M.; Ahn, H.; Kim, C.; Kwoak, C.; Lee, D.; Chae, S.; Hyung, H.; Cho, J. *Desalination* **2005**, *178*, 161-169.
80. Tran, T.; Gray, S.; Bolto, B.; Farmer, T.D.; Collings, T.F. *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 1091-1096.
81. Siddiqui, M.; Amy, G.; Ryan, J.; Odem, W. *Water Res.* **2000**, *34*, 3355-3370.
82. Cho, J.; Amy, G.; Pellegrino, J. *Water Res.* **1999**, *33*, 2517-2526.
83. Fan, L.; Harris, J.L.; Roddick, F.A.; Booker, N.A. *Water Res.* **2001**, *35*, 4455-4463.
84. Farahbakhsh, K.; Svrcek, C.; Guest, R.K.; Smith, D.W. *Environ. Eng. Sci.* **2004**, *3*, 237-253.
85. Humbert, H.; Gallard, H.; Jacquemet, V.; Croué, J. *Water Res.* **2007**, *41*, 3803-3811.
86. Buecker, B. *Power Eng.* **2005**, *109*, 26-30.
87. Wang, J.; Wang, S.; Jin, M. *Desalination* **2000**, *132*, 349-352.
88. Wood, J. *Power Eng.* **2008**, *112*, 62.
89. Siyanytsya, V.; Kochkodan, V.; Goncharuk, V. *Desalination* **2008**, *223*, 91-96.
90. Glaze, W.H.; teoksessa *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bohnet M.; Bellussi G.; Bus J., et al. (toim.), John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
91. Graham, N.J.D. *Wat. Sci. Tech.* **1999**, *40*, 141-148.
92. *Filtration and Separation* **2009**, *46*, 40-41.

93. Saitoh, T.; Nagai, H.; Imai, M.; Nakajima, K.; Tujimura, M. *Desalination* **1994**, *98*, 249-255.
94. Valtion säädöstietopankki, *Valtioneuvoston päätös juomaveden valmistamiseen tarkoitetun pintaveden laatuvaatimuksista ja tarkkailusta (366/1994)*, www-sivusto. <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1994/19940366> (haettu 1.10.2009).
95. Matilainen, A.; Iivari, P.; Sallanko, J.; Heiska, E.; Tuhkanen, T. *Environ. Technol.* **2006**, *27*, 1171-1180.
96. Oulun vesi, *Oulun vesi vuosikertomus 2008*, Viestintäkeskus, Oulu, **2009**, ss. 18-22.
97. Oulun veden käyttölaboratorio, julkaisematonta mittausdataa, **2009**.
98. Oulun vesi, *Oulun veden vedenpuhdistus*, www-sivusto. http://www.oulunvesi.fi/veden_puhdistus.htm (haettu 24.8.2009).
99. Rohm and Haas Company, *Amberlite IRA96*, www-sivusto. http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail.page?product=1120838 (haettu 23.2.2010).
100. Rohm and Haas Company, *Product Data Sheet: AMBERLITE IRA402 CL Resin*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, **2008**.
101. Rohm and Haas Company, *Product Data Sheet: AMBERLITE IR120 NA Resin*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, **2008**.
102. Valtion säädöstietopankki, *Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (461/2000)*, www-sivusto. <http://www.finlex.fi/fi/laki/kokoelma/2000/20000060.pdf> (haettu 1.10.2009).
103. Visco, G.; Campanella, L.; Nobili, V. *Microchemical Journal* **2005**, *79*, 185-191.
104. GE Analytical Instruments *Sievers 900 Portable Carbon Analyzer: Operation and Maintenance Manual*, **2006**.
105. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
106. Campos, M.L.A.M.; Nogueira, R.F.P.; Dametto, P.R.; Francisco, J.G.; Coelho, C.H. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 8924-8931.
107. Chemviron Carbon *FILTRASORB 300 and 400 -esite*, Calcon Carbon Corporation, **2004**.
108. Chemviron Carbon *AQUACARB™ 607C 14X40 -esite*, Calcon Carbon Corporation, **2004**.
109. Georgi, A.; Kopinke, F.-. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *58*, 9-18.

110. Gerdes, E. *Filtr. Sep.* **1997**, 34, 1040-1043.
111. International Fiber Corporation, *Solka-Floc®*, www-sivusto.
<http://www.ifcfiber.com/products/solkafloc.php> (haettu 15.2.2010).
112. Reklaitis, G.V. *Introduction to Material and Energy Balances*, John Wiley & Sons, New York, **1983**, ss. 7-8.
113. Karjunen, T. *Voimalaitosten vesivertailun yhteenveto 2009*, Boildec Oy, **2009**, ss. 14-16.

LIITE 1. TOC-MITTAUSDATA LAITOSTEN VERTAILUSSA

TOC = Total Organic Carbon (ppm)

IC = Inorganic Carbon (ppm)

TC = Total Carbon (ppm)

Stora Enso

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,9	1,88	12,8	0,071	0,65 %
Flotaation jälkeen	3,58	1,62	5,21	0,092	2,56 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,68	1,43	4,11	0,000	0 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,58	0,891	3,47	0,000	0 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 2)	0,365	0,867	1,23	0,001	0,19 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,19	0,136	0,326	0,004	1,87 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,162	0,125	0,287	0,004	2,18 %

8.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12	2,03	14	0,000	0
Flotaation jälkeen	3,96	1,66	5,61	0,078	1,97 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,94	1,55	4,5	0,000	0
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,96	0,932	3,88	0,007	0,24 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 1)	0,387	0,832	1,22	0,003	0,73 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,477	0,354	0,83	0,003	0,59 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,327	0,893	0,416	0,001	0,22 %

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	1,91	14,7	0,141	1,11 %
Flotaation jälkeen	3,29	1,41	4,7	0,000	0,00 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,71	1,56	4,27	0,007	0,26 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,56	0,761	3,33	0,007	0,28 %
Heikon anioninvaihtimen jälkeen (sarja 3)	0,64	1,26	1,9	0,001	0,18 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,176	0,186	0,362	0,001	0,40 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,19	0,119	0,309	0,001	0,76 %

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,6	1,87	13,5	0,000	0
Flotaation jälkeen	3,29	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,79	1,6	4,39	0,007	2,50 %
Kationinvaihtimen jälkeen (sarja 4)	2,75	1,19	3,94	0,007	0,26 %
Vahvan anioninvaihtimen jälkeen (sarja 4)	0,176	0,161	0,335	0,004	2,04 %
Sekavaihtimen jälkeen (sarja 4)	1,6	0,183	0,342	0,001	0,44 %

Kemira

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,9	1,89	12,8	0,071	0,65 %
Flotaation jälkeen	3,24	1,6	4,84	0,028	0,87 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,4	1,46	3,86	0,014	0,59 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,39	1,18	3,56	0,000	0 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,463	3,05	3,52	0,018	3,97 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,143	0,065	0,207	0,009	6,45 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,125	0,067	0,192	0,002	1,69 %
Kirkasvesisäiliö	0,13	0,137	0,267	0,004	3,26 %

8.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	2,08	14,8	0,000	0 %
Flotaation jälkeen	3,39	1,6	4,99	0,028	0,83 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,73	1,31	4,05	0,007	0,26 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,71	1,58	4,29	0,007	0,26 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,518	3,42	3,94	0,016	3 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,179	0,073	0,252	0,008	4,33 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,167	0,070	0,237	0,012	7,35%*
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,6	1,88	14,5	0,000	0 %
Flotaation jälkeen	3,53	1,48	5	0,000	0,00 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,85	1,52	4,37	0,007	0,25 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,76	0,647	3,41	0,000	0,00 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,438	0,085	0,522	0,004	0,81 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,144	0,070	0,213	0,002	1,48 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,188	0,145	0,333	0,005	2,63 %
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,5	1,83	13,3	0,141	1,23 %
Flotaation jälkeen	-	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,44	1,56	4	0,021	0,87 %
Kationinvaihtimen jälkeen	2,41	1,21	3,62	0,000	0,00 %
Anioninvaihtimen jälkeen	0,495	2,09	2,58	0,003	0,57 %
Sekavaihtimen jälkeen	0,128	0,071	0,2	0,002	1,65 %
Varmuusvaihtimen jälkeen	0,155	0,107	0,263	0,005	3,18 %
Kirkasvesisäiliö	-	-	-	-	-

Oulun vesi (Hintta)

24.9.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11	1,94	12,9	0,071	0,64 %
Flotaation jälkeen	3,58	0,821	4,39	0,007	0,74 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,25	1,74	4	0,007	0,20 %
Otsonoinnin jälkeen	2,18	1,695	3,88	0,021	0,98 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,79	2,1	3,89	0,000	0 %
Akt.hiilis. (10) jälkeen	1,79	2,07	3,87	0,007	0,39 %
Akt.hiilis. (11) jälkeen	1,73	2,2	3,93	0,028	1,63 %
Akt.hiilis. (12) jälkeen	1,41	1,98	3,38	0,028	2,01 %
Lähtevä vesi	2	7,96	9,96	0,050	2,48 %

1.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	10,8	1,88	12,7	0,141	1,31 %
Flotaation jälkeen	2,31	1,52	3,83	0,007	0,31 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,13	1,41	3,54	0,014	0,66 %
Otsonoinnin jälkeen	2,04	1,51	3,56	0,000	0 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,68	1,99	3,66	0,007	0,42 %
Lähtevä vesi	1,83	7,74	9,57	0,021	1,16 %

8.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,6	2,15	14,7	0,071	0,56 %
Flotaation jälkeen	2,34	1,73	4,07	0,007	0,30 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,12	1,86	3,98	0,007	0,33 %
Otsonoinnin jälkeen	2,06	1,62	3,69	0,007	0,34 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,75	5,05	6,8	0,021	1,22 %
Lähtevä vesi	1,76	7,67	9,44	0,021	1,20 %

14.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	12,7	1,88	14,6	0,000	0,00 %
Flotaation jälkeen	2,33	1,62	3,96	0,028	1,21 %
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,09	1,97	4,06	0,000	0,00 %
Otsonoinnin jälkeen	2,04	1,81	3,86	0,007	0,35 %
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,65	1,75	3,39	0,007	0,43 %
Lähtevä vesi	1,8	7,95	9,76	0,035	1,96 %

20.10.

Näyte	TOC	IC	TC	keskihajonta	suht. keskihajonta
Raakavesi	11,6	-	-	-	-
Flotaation jälkeen	2,42	-	-	-	-
Hiekkasuodatuksen jälkeen	2,14	-	-	-	-
Otsonoinnin jälkeen	2,05	-	-	-	-
Akt.hiilis. (9) jälkeen	1,7	-	-	-	-
Lähtevä vesi	1,94	-	-	-	-

