
Soodakattilayhdistys

TOC-poistomenetelmät, ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus sekä eri menetelmien soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen

Tilaus 16A0913/S88

**TOC-POISTOMENETELMÄT, IONINVAIHTO JA ORGAANINEN KUORMITUS SEKÄ
ERI MENETELMIEN SOVELTUVUUS SOODAKATTILOIDEN LISÄVEDEN
VALMISTUKSEEN**

1	ORGAANISEN AINEEN OMINAISUUDET JA LUONNE.....	3
1.1	Orgaaninen aines raakavedessä, kemiallisesti käsitellyssä vedessä ja lisävedessä.....	3
2	IONINVAIHTO VEDENKÄSITTELYSSÄ	8
2.1	Teoria	8
2.2	Ioninvaihtohartsit	14
2.3	Käytetyt prosessit	25
2.3.1	Scavenger / humussuodatin.....	26
2.3.2	MIEX® prosessi	28
2.3.3	Myötävirta täyssuolanpoisto	30
2.3.4	Vastavirta täyssuolanpoisto.....	31
2.3.5	Pakattu peti.....	33
2.4	Elvytys	35
3	IONINVAIHTOHARTSIEN LIKAANTUMINEN.....	39
3.1	Orgaanisen likaantumisen tunnusmerkit	39
3.2	Suolapesu	43
4	HARTSIKOKKEET JA LC-OCD.....	44
5	MUUT MENETELMÄT TOC:N POISTOSSA	49
6	AKTIIVIIHILISUODATUS	50
6.1	Yleistä	50
6.2	Aktiivihilisuodattimen mitoituksesta	54
6.3	Aktiivihilisuodatin puhtaan veden valmistuksessa.....	58
6.4	Biologisesti aktiivinen aktiivihilisuodatin (BAC)	60
7	ULTRAVIOLETTISÄTEILYN KÄYTTÖ TOC:N VÄHENTÄMISESSÄ	61
7.1	Veden desinfiointi ja UV.....	61
7.2	TOC:n poisto UV-valolla	65
7.3	AOP (Advanced Oxidation Process)	71
8	KALVOTEKNIIKAT	74
8.1	Yleistä (51).....	74
8.2	Nanosuodatus (51)	76
8.3	Käänteisosmoosi (54).....	81
9	YHTEENVETO.....	85

1 ORGAANISEN AINEEN OMINAISUUDET JA LUONNE

1.1 Orgaaninen aines raakavedessä, kemiallisesti käsitellyssä vedessä ja lisävedessä

Orgaanisten aineiden ryhmä käsittää suuren joukon enemmän tai vähemmän hiiltä sisältäviä aineita. Orgaanisiksi aineiksi lasketaan myös muita kuin hiiliyhdisteitä esim. jotkin amiinit (typpiyhdisteet), vaikka eivät hiiltä sisälläkään. Toisaalta taas yksinkertaiset hiiliyhdisteet, kuten hiilidioksidi lasketaan useimmiten epäorgaaniseksi aineeksi, vaikka olisikin seurausta biologisesta toiminnasta. Orgaanisten aineiden runsas määrä ja niiden heterogeenisyys on pakottanut aineiden ryhmittelyyn siten, että niiden laatua ja vaikutusta esim. ioninvaihtoon tai veden käsittelyn optimointiin voidaan arvioida (1). Toinen, perinteinen pääjako orgaanisen aineen suhteen tehdään aineen alkuperän mukaan joko ihmisen aiheuttaman (*MOM, Manmade Organic Matter*) tai luonnon orgaanisen aineen (*NOM, Natural Organic Matter*) välillä. Näiden ryhmien sisällä aineet jaetaan liukenemattomiin ja liukoisiin sekä edelleen liukoisten orgaanisten aineiden jako ionisoituviin ja ionisoitumattomiin.

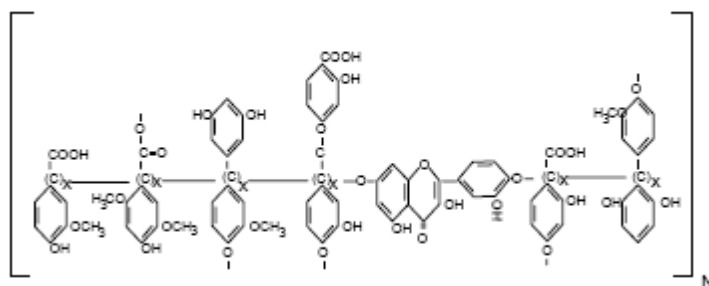
Vallitsevan käsityksen mukaan veden orgaanisen aineen pääluokat ovat (1):

- TOC, *Total Organic Carbon*, veden sisältämän orgaanisen aineen kokonaismäärä.
- DOC, *Dissolved Organic Carbon*, liennut orgaaninen aines. TOC suodos 0,45 µm kalvon jälkeen.
 - Hydrofobinen orgaaninen aine
 - Hyrdofiilinen orgaaninen aine
 - Biopolymeerit
 - Humus
 - Humuksen hajoamistuotteet
 - Pienen molekyylipainon neutraalit orgaaniset yhdisteet
 - Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot

Biopolymeerit ovat joukko pääasiassa hydrofiilisiä, suuren molekyylipainon (20 000 g/mol – 2×10^6 g/mol) omaavia neutraaleja yhdisteitä. Biopolymeerien suurin ryhmä on polysakkaridit, mutta siihen kuuluvat myös luonnonvesissä harvemmin havaittavat proteiinit. Polysakkaridit muodostuvat monosakkarideista. Tunnetuimpia polysakkarideja ovat tärkkelys ja selluloosa. Polysakkaridit ovat luonnon rakennusaineita mm. levien ja bakteerien soluseinät koostuvat polysakkarideista (1). Polysakkarideja on vain pintavesissä.

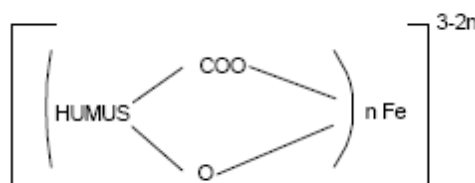
Polysakkaridit eivät pääsääntöisesti poistu ioninvaihdossa, vaan ne on erotettava vedestä muilla keinoin. Kemiallisella käsittelyllä, koaguloinnilla ja flokkuloinnilla on mahdollisuus päästä erittäin pieniin polysakkaridipitoisuuksiin. Biologisesti aktiivisilla suodattimilla on myös tietyissä tapauksissa saavutettu hyviä poistoasteita. Myös erilaiset kalvotekniikat poistavat tehokkaasti suurimolekyylisiä polysakkarideja.

Humus on yleisnimitys suurelle ryhmälle aineita, jotka ovat peräisin orgaanisen aineen hajoamisesta. Kemiallisen käsittelyn sekä ioninvaihdon kannalta on merkittävää, että humusaineet ovat kohtalaisen korkeasti ionisoituneet ja niiden kemiallinen luonne määräytyy yleisemmin karboksyyli-ryhmän mukaan (1, 2, 3, 4, 5). Tämä tuo aineelle anionisen luonteen (kuva 1).



Kuva 1. Ehdotus erääksi Humus aineen rakenteeksi (4).

Humusaineet omaavat sekä aromaattisten, että alifaattisten orgaanisten yhdisteiden ominaisuuksia. Ryhmään lasketaan kuuluvan humushappojen lisäksi tanniinit ja esim. fulvohapot. Ryhmään kuuluvat yhdisteet ovat molekyylipainoltaan hyvin erilaisia. Humushappojen 700 – 80 000 g/mol molekyylipainosta fulvohappojen 200 – 300 g/mol painoon. Humusaineet voivat kelatoitua esim. kalsiumin (Ca^{2+}), magnesiumin (Mg^{2+}) ja raudan (Fe^{2+}) kanssa. Tuloksena on kompleksi, joka mm. mahdollistaa hivenaineiden kulkeutumisen kasveihin (kuva 2).



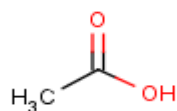
Kuva 2. Humuksen ja raudan välinen sidos – kompleksin muodostus (4)

Ioninvaihdon avulla on mahdollisuus pääsääntöisesti poistaa kaikki humusaine. Humus on se osa orgaanista kuormaa, joka yleisemmin likaa anionihartsin.

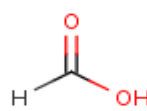
Humuksen hajoamistuotteet ovat luonnollinen seuraus humuksen läsnäolosta. Osa humuksesta hajoaa molekyylipainolta 300 – 450 g/mol painoisiksi yhdisteiksi. Nämä yhdisteet poistuvat varsin huonosti perinteisessä flokkausprosessissa. Tämä osa orgaanisesta aineesta on mahdollisuus poistaa ioninvaihdon sekä käänteisosmoosilla.

Pienen molekyylipainon orgaaniset yhdisteet on ryhmä heikosti, jos ollenkaan varautuneita alkoholeja, aldehydejä, ketoneja ja aminohappoja. Varauksettomat yhdisteet läpäisevät ioninvaihdon, mutta eivät käänteisosmoosia.

Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot ovat yleensä määrällisesti erittäin pieni ryhmä alifaattisia happoja, jotka poistuvat hyvin sekä ioninvaihdossa että käänteisosmoosissa. Tällaisia happoja ovat mm. etikkahappo ja muurahaishappo (kuva 3).



etikkahappo



muurahaishappo

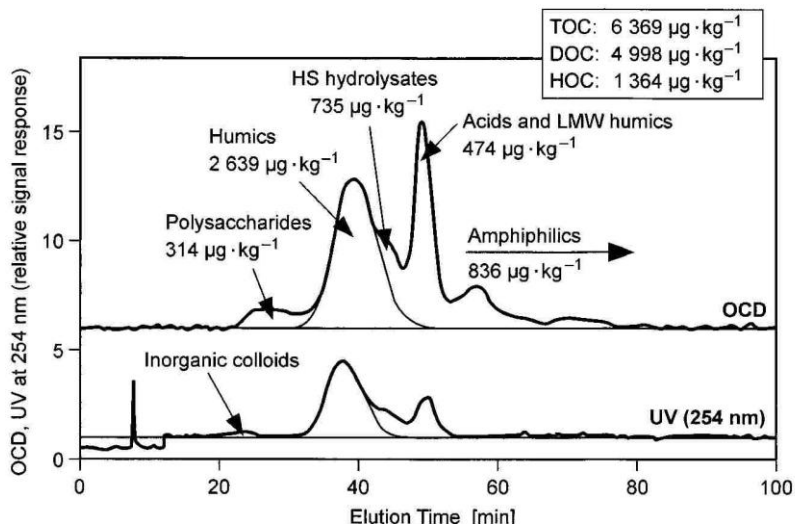
Kuva 3. Etikkahapon ja muurahaishapon rakennekaavat.

MOM:n määrä ioninvaihtoprosessien syöttövedessä on yleensä vähäinen. Tyypillisiä MOM-yhdisteitä raakavedessä voivat olla kemiallisessa esikäsittelyssä käytetyn flokkaavan polymeerin jäämät tai alkuperäisessä raakavedessä olleet aineet, jotka eivät ole poistuneet kemiallisessa käsittelyssä. Ionisoituneet MOM-yhdisteet poistuvat yleisesti hyvin ioninvaihdossa, jolloin niihin pätee samat säännöt kuin NOM:llekin. Amiinit jäävät kationihartsiin, bentseeni ja sulfonaatit jäävät anionihartsiin, kun taas ionisoitumattomat yhdisteet kuten alkoholit, liuottimet ja aldehydit läpäisevät ioninvaihtoprosessin.

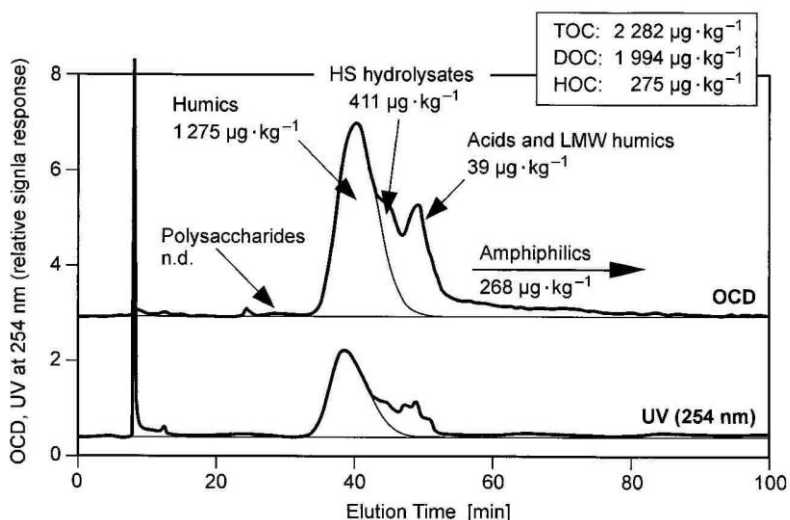
Lähes kaikki orgaaninen aines ioninvaihdon syöttövedessä on luonnon orgaanista ainesta. NOM on peräisin luonnon biologisista prosesseista ja täten raakavesilähde vaikuttaa sekä NOM:n laatuun, että määrään huomattavasti. Pohjavesillä ja pintavesillä on selkeitä laatueroja tarkasteltaessa niiden sisältämää orgaanista ainesta. Lisäksi pintavesilähteillä saattaa olla huomattaviakin eroja keskenään. Ilmastolliset olosuhteet, lämpötila, auringonvalon määrä, veden happipitoisuus, veden sameus, pH ja aika, jonka orgaaninen aines on vedessä ollut vaikuttavat pintaveden orgaanisen aineen laatuun ja määrään (1, 5). Orgaaninen aines muuntuu vedessä mikrobiologisten prosessien myötä. Mikrobiologista toimintaa voidaan verrata hapetukseen. Tuloksena syntyy erilaisia, kemiallisia funktionaalisia ryhmiä kuten karboksyyli-, aldehydi-, ketoni-, ja hydroksyyli-ryhmiä. Orgaanisessa aineessa on alkuperästään riippuen sitoutuneena hapen ja hiilen lisäksi typpeä, fosforia sekä muita elämän kannalta tarpeellisia hivenaineita.

Alla kuvissa 4 ja 5 esitetään kaksi tyypillisiä LC-OCD (*Liquid Chromatography – Organic Carbon detection*) spektriä eri raakavesistä. Spektrien avulla raakaveden orgaanisen aineen luonne voidaan määritellä. Pintaveden kokonaishiilimäärä on suurempi. Merkittävämpää juuri ioninvaihdon onnistumisen ja lopullisen täyssuolapoistetun veden laadun kannalta on se, että pintavedessä on polysakkarideja ja neutraaleja pienen molekyylipainon yhdisteitä, joista osa on ns. amfifiileja sekä hydrofobisia orgaanisia yhdisteitä (*HOC, Hydrophobic Organic Carbon*), kuten rasvoja. HOC-pitoisuuden kasvaessa vedenkäsittelyprosessissa kyseessä on yleensä

heikko suodatus/selkeytys tulos raakaveden kemiallisessa käsittelyssä, jonka seurauksena ns. mikroflokkeja kulkeutuu käsiteltyyn veteen.



Kuva 4. LC-OCD spektri pintavedelle, TOC (Total Organic Carbon), DOC (Dissolved Organic Carbon) ja HOC (Hydrophobic Organic Carbon). HOC on TOC – DOC eli määritysmenetelmässä se orgaaninen hiili, joka ei näy spektrissä. (6).



Kuva 5. LC-OCD spektri pohjavedelle (6).

Orgaaninen ionisoitunut aine on luonteeltaan lähes kokonaan anionista siinä olevien karboksyyliyhdyntien johdosta. Vain pieni osa orgaanisesta aineesta ioninvaihdon syöttövedessä on luonteeltaan kationista, johtuen näiden yhdisteiden lyhyestä eliniästä biologisissa prosesseissa. Tästä syystä orgaanisen aineen poisto tapahtuu pääasiassa anioninvaihtimissa.

Liitteissä 1-3 on esitetty kahden eri pintaveden (Rauma ja Kotka) LC-OCD-analyysit, jotka on teetetty tämän tutkimuksen yhteydessä Saksassa, Doc-Laborilla. Näytteet on

otettu laitosten toimesta ja lähetetty sieltä suoraan Saksaan analysoitavaksi. Analyysi tehdään suodatetusta vedestä (0,45 µm) nestekromatografisesti niin, että kullakin aineryhmällä (biopolymeerit, humus, humuksen hajoamistuotteet, pienen molekyylipainon hapot ja pienen molekyylipainon neutraalit) on oma tietty eluointiaikansa. Näin saadaan esim. raakaveden tai käsitellyn veden orgaaninen aines jaettua osiin riippuen sen molekyylikoosta ja varauksesta. Analyysit ovat tyypillisiä pintavesinäytteitä sisältäen sekä varauksettomia että varauksellisia komponentteja. Liitteiden tuloksista on nähtävissä, että

- molemmilla laitoksilla kemiallinen saostus toimii hyvin poistaen noin 70...75 % kaikesta orgaanisesta hiilestä, mutta suurimman osan humuksesta,
- ioninvaihdolle jää merkittävä osa orgaanisen aineen poistosta saostuksen jälkeen, noin 3...4 mg/l ja että
- ioninvaihdon jälkeen veteen jäävät yhdisteet ovat pääosin neutraaleja yhdisteitä; biopolymeerit ja neutraalit pienimolekyyliset aineet esim. aldehydit, ketonit, alkoholit sekä amiinit.

Orgaanisten aineiden poistosta kirjoitettaessa tai puhuttaessa on siis pääpaino toisaalta sekä saostuksen että ioninvaihdon ymmärtämisessä orgaanisten aineiden kannalta niin, että prosesseilta ei vaadita sellaisia asioita, joihin ne eivät yksinkertaisesti kykene ja toisaalta niin, että ymmärrämme, mitä asioita pitää ottaa huomioon poistettaessa samanaikaisesti orgaanisia aineita vedessä olevien suolojen kanssa. Tässä kirjallisuusselvityksessä tuodaan ensin esille tietoja orgaanisen aineen käyttäytymisestä ioninvaihdossa sen suuren painoarvon takia, sillä kaikkien Suomessa toimivien soodakattiloiden lisävesi valmistetaan perinteisellä tekniikalla pintavedestä niin, että vesi ensin saostetaan kemiallisesti ja puhdistetaan sitten suoloista ioninvaihtotekniikalla.

Vaihtoehtoisia tekniikoita on olemassa veden käsittelemiseksi niin, että veden TOC-pitoisuus saadaan merkittävästi edellä esitettyjä esimerkkejä pienemmäksi (TOC < 0,1 mg/l). Nämä tekniikat ovat AOP (Advanced Oxidation Process), kalvotekniikat (käänteisosmoosi ja nanosuodatus) sekä aktiivihiilisuodatus tietyin varauksin. Nämä tekniikat on käsitelty omana osionaan ioninvaihto-osuuden jälkeen.

2 IONINVAIHTO VEDENKÄSITTELYSSÄ

2.1 Teoria

Vedenkäsittelyprosessia, jossa ioninvaihtohartsilla vähennetään veden liukoisten aineiden määrää, käytetään erittäin paljon eri teollisuuden aloilla. Kyseessä voi olla puhtaan lisäveden valmistus voimalaitoksen vesi-höyrykiertoon, prosessiveden valmistus tai muu vastaava käyttökohde esim. lääketeollisuudessa, jossa vedessä liukoisena olevat aineet aiheuttaisivat häiriöitä.

Tässä selvityksessä keskitytään ioninvaihtoprosessiin, jolla valmistetaan ns. täyssuolapoistettua vettä eli vettä, jonka liukoisten aineiden pitoisuuden tavoitearvo johtokyvyllä mitattuna on alle 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja jota on tarkoitus käyttää voima- ja teollisuuskattiloiden lisävetenä. Selvitys keskittyy ioninvaihtoprosessin toimintaan tilanteissa, joissa alkuperäinen raakaveden orgaanisen aineen pitoisuus on suuri. Tällainen tilanne on tyypillisesti suomalaista pintavettä (joki/järvi) käyttävillä laitoksilla.

Yleinen teoria ioninvaihtotapahtuman takana käydään pääpiirteittäin läpi. Pääpaino selvityksessä on esittää orgaanisen aineen käyttäytyminen ja erityisominaisuudet ioninvaihdossa.

Ioninvaihtotapahtuma perustuu reaktioon, joka tapahtuu vedessä olevan ionisoituneen aineen ja ioninvaihtohartsin reaktiivisen eli ns. funktionaalisen ryhmän välillä. Ioninvaihtoreaktion pohjana on hartsin affiniteetti vedessä olevaa liukoista ionia kohtaan. Eri ionien affiniteetti ioninvaihtohartsiin voidaan ilmaista myös tasapainoyhtälöinä ns. selektiivisyyksinä (7). Eri ionien selektiivisyydestä taulukoita niin kationeille kuin anioneillekin voidaan esittää affiniteettilakien perusteella (taulukot 1 ja 2).

Taulukko 1. Kationien selektiivisyyksiä eriasteisesti ristisilloitetulle kationihartsille / DVB % (8)

Counter Ion	Degree of Crosslinking			
	4% DVB	8% DVB	10% DVB	16% DVB
Li ⁺	0.76	0.79	0.77	0.68
H ⁺	1.00	1.00	1.00	1.00
Na ⁺	1.20	1.56	1.61	1.62
NH ₄ ⁺	1.44	2.01	2.15	2.27
K ⁺	1.72	2.28	2.54	3.06
Rb ⁺	1.86	2.49	2.69	3.14
Cs ⁺	2.02	2.56	2.77	3.17
Ag ⁺	3.58	6.70	8.15	15.6
Ti ⁺	5.08	9.76	12.6	19.4
UO ₂ ²⁺	1.79	1.93	2.00	2.27
Mg ²⁺	2.23	2.59	2.62	2.39
Zn ²⁺	2.37	2.73	2.77	2.57
Co ²⁺	2.45	2.94	2.92	2.59
Cu ²⁺	2.49	3.03	3.15	3.03
Cd ²⁺	2.55	3.06	3.23	3.37
Ni ²⁺	2.61	3.09	3.08	2.76
Ca ²⁺	3.14	4.06	4.42	4.95
Sr ²⁺	3.56	5.13	5.85	6.87
Pb ²⁺	4.97	7.80	8.92	12.2
Ba ²⁺	5.66	9.06	9.42	14.2

Taulukko 2. Anionien selektiivisyyksiä tyyppin I ja II styreenirunkoiselle vahvalle anionihartsille (8)

Ion	Type I	Type II
OH ⁻	1.0	1.0
Benzene sulphonate	500	75
Salicylate	450	65
Citrate	220	23
I ⁻	175	17
Phenate	110	27
HSO ₄ ⁻	85	15
ClO ₃ ⁻	74	12
NO ₃ ⁻	65	8
Br ⁻	50	6
CN ⁻	28	3
HSO ₃ ⁻	27	3
BrO ₃ ⁻	27	3
NO ₂ ⁻	24	3
Cl ⁻	22	2.3
HCO ₃ ⁻	6.0	1.2
IO ₃ ⁻	5.5	0.5
Formate	4.6	0.5
Acetate	3.2	0.5
Propionate	2.6	0.3
F ⁻	1.6	0.3
HSiO ₃ ⁻	< 1.0	< 1.0
H ₂ PO ₄ ⁻	5.0	0.5

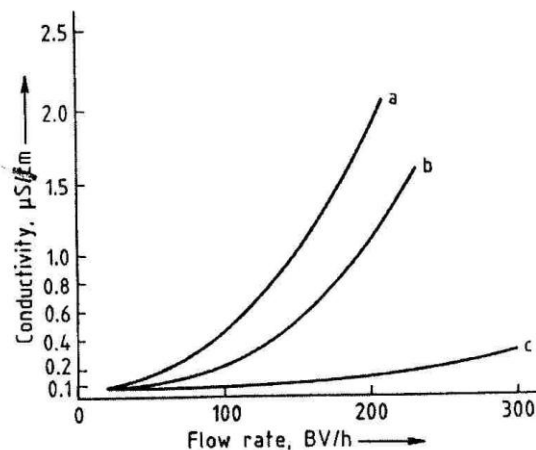
Ideaaltilanteessa ioninvaihtoreaktiot ovat tasapainoreaktioita jäljempänä esitettyjen reaktioyhtälöiden mukaisesti. Käytännön prosesseissa ioninvaihtotapahtuma on paljolti riippuvainen olosuhteista, joilla prosessia ajetaan esim. lämpötila, hartsipatjan paksuus, elvytysaste, käsiteltävän veden koostumus, ioninvaihtohartsin laatu ja virtausnopeus.

Reagoidakseen ionin on päästävä kosketukseen hartsin ioninvaihtokohdan kanssa. Ionin liike hartsiin tapahtuu diffuusiolla (vahvat hartsit) sekä heikkojen hartsien kohdalla myös kovalenttisten sidosten syntymisellä ja hajoamisella (7). Diffuusio ioninvaihdossa jaetaan filmidiffuusioon hartsia ympäröivässä ns. *Nernst:n* filmissä

sekä partikkelidiffuusioon hartsin sisällä. Ioninvaihtonopeus riippuu kummastakin diffuusiotyypistä hitaamman ollessa kulloinkin määräävä tekijä (7). Pääsääntö vedenkäsittelyssä on, että ajojakson aikana filmidiffuusio on rajoittava partikkelidiffuusion ollessa nopeampaa. Elvytyksen aikana ionikonsentraation ollessa suuri nopeutuu filmidiffuusio partikkelidiffuusion jäädessä rajoittavaksi. Heikoilla hartseilla on hitaat kineettiset ominaisuudet, johtuen juuri siitä, että hartsi-partikkelin sisällä ionien liike tapahtuu diffuusion lisäksi kovalenttisten sidosten muodostumisen ja hajoamisen myötä. Heikkoja hartseja ei voi ehdyttää niin nopeasti kuin vahvoja ja niiden kapasiteetti riippuu täysin nopeudesta, jolla uusia ioneja saatetaan niiden läheisyyteen. Ts. vahvojen hartsien kapasiteetti ei ole herkkä suurille virtausnopeuksille, mutta heikon hartsin toiminta heikkenee jopa huomattavasti virtausnopeutta kasvatettaessa.

Orgaanisista aineista suurin osa mahtuu geelihartsinkin sisään ja diffundoituu (2, 3, 5). Näiden isojen molekyylien diffuusionopeudet ovat kuitenkin epäorgaanisiin anioneihin (Cl^- , SO_4^{2-} jne.) verrattaessa paljon hitaampia. Suuresta orgaanisten aineiden pitoisuudesta aiheutuu hartsin pinnalla ruuhkaa, kun hartsiin sisään pyrkivät orgaaniset aineet eivät ehdi alta pois. Tämä lisää orgaanisen aineen määrää käsiteltävässä vedessä ts. kasvattaa orgaanisen aineen vuotoa.

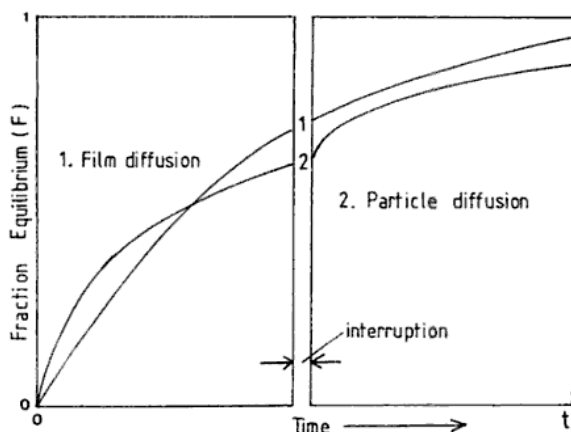
Virtausnopeuden kasvattaminen lisää aina ns. kineettistä vuotoa, joka on erotettava varsinaisesta ioninvaihtotapahtumasta ja filmidiffuusion nopeutumisesta virtausnopeuden kasvaessa. Kineettisellä vuodolla tarkoitetaan sitä osaa ioneista, joka ei kohtaa hartsia vaihtimen läpi mennessään. Kineettinen vuoto on tyypillistä anioneille korostuen divalenteilla anioneilla ja kasvaen hartsin vanhetessa tai likaantuessa (7).



Kuva 6. Kineettinen vuoto sekavaihtimesta, koetilanne: c = pieni pitoisuus käsiteltävässä vedessä uusi ja vanha kationihartsi uuden anionihartsin kanssa, b = suuri pitoisuus uusi kationi ja uusi anioni sekä a = suuri pitoisuus vanha kationi ja uusi anioni (7).

Onko prosessi filmi- vai partikkelidiffuusiorajotteinen voidaan todeta ns. virtauksen keskeytystestillä. Pysäytettäessä virtaus vaihtimesta veden laatu paranee virtauksen palauduttua, jos prosessi on partikkelidiffuusiorajotteinen. Veden laadussa ei näy muutosta, mikäli prosessi on filmidiffuusiorajotteinen (kuva 7). Suurten, hitaiden

diffuusionopeuksien orgaaniset aineet käyttäytyvät niin, että partikkelidiffuusio on rajoittava ajojaksonkin aikana.



Kuva 7. Virtauksen keskeytystesti, partikkelidiffusiorajoitteisissa proseissa nähdään veden laadun paraneminen kun virtauskatkoksen aikana hartsin sisäinen konsentraatiogradientti ehtii tasoittua. (9).

Seuraavassa esitetään ioninvaihdon esimerkkireaktiot vahvoille ja heikoille hartseille:

Kationinvaihtoreaktio vetymuotoisessa heikossa kationinvaihtohartsissa

Heikot kationihartsit eivät pysty pilkkomaan neutraaleja suoloja. Niiden kemia muistuttaa orgaanisten happojen kemiaa. Heikko kationiharts on heikosti dissosioitunut ja happamassa ympäristössä se on täysin neutraali. Heikolla kationihartsilla on kuitenkin niin korkea affiniteetti divalentteja metalleja kohtaan, että se näiden läsnä ollessa on pakotettu ionisoitumaan pysyen aktiivisena hieman happamissakin olosuhteissa (pH noin 4,5):

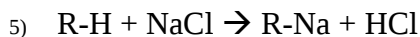
- 1) $2\text{RCOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 3) $\text{RCOOH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{ei reaktioita}$
- 4) $2\text{RCOOH} + \text{CaCl}_2 \leftarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl}$

R = kiinteä hartsin runko

Koska mineraalihapot laskevat pH:n helposti alle heikon kationihartsin toiminta-alueen pysähtyy luonnon vesissä ioninvaihtotapahtuma käytännössä bikarbonaattikovuuden poistoon.

Kationinvaihtoreaktio vetymuotoisessa vahvassa kationinvaihtohartsissa

Vahvat kationihartsit pystyvät muuttamaan neutraalit suolat anioniosaa vastaaviksi hapoiksi:

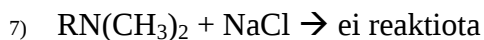


R = kiinteä hartsin runko

Tätä ns. suolanpilkkomisominaisuutta käytetään yleensä täyssuolanpoiston ensimmäisenä vaiheena.

Anioninvaihtoreaktio heikossa anioninvaihtohartsissa

Heikoilla anionihartseilla ei ole selkeää hydroksidimuotoa, ne ionisoituvat vain happamissa olosuhteissa. Emäksisissä olosuhteissa heikot anionihartsit ovat ns. vapaina emäksinä. Heikot anionihartsit reagoivat vain mineraalihappojen kanssa, neutraalit suolat eivät reagoi. Ominaisuuksiensa vuoksi heikkoa anionihartsi seuraa täyssuolanpoistossa vahvaa kationia vähentäen vahvan anionin ionikuormaa ja jättäen enemmän kapasiteettia silikaatin (SiO₂) ja hiilidioksidin (CO₂) poistolle:



R = kiinteä hartsin runko

Anioninvaihtoreaktio hydroksidimuotoisessa vahvassa anioninvaihtohartsissa

Vahvan anionihartsin yleisin käyttökohde on mineraalihappojen ja heikkojen happojen neutraloijana täyssuolanpoistossa, jossa se seuraa heikkoa anioninvaihtajaa tai suoraan vahvaa kationinvaihtajaa viimeistellen täyssuolanpoiston:



R = kiinteä hartsin runko

Ioninvaihdon pääedellytys on, että aine on vedessä ionisoituneena. Niin epäorgaanisen kuin orgaanisenkin aineen tulee olla ionisoitunut, jotta ioninvaihto voi tapahtua. Yleisesti vain erittäin pieni osa orgaanisen aineen poistosta ioninvaihdossa tapahtuu muiden ilmiöiden, kuten adsorption avulla (< 10 %) (2, 3). Jos kationinvaihtimen huomataan poistavan orgaanista ainesta, kyseessä on todennäköisesti alhaisessa pH:ssa tapahtuvaa orgaanisen aineen saostumista.

Myös liuenneiden hydrofobisten orgaanisten aineiden (HOC) poistuminen ioninvaihdossa tapahtuu osin muiden kuin ioninvaihtoreaktioiden kautta. Hydrofobiset hapot ovat helposti poistettavissa vedestä ioninvaihtoreaktioiden avulla. Hydrofobista neutraalia orgaanista ainesta voidaan poistaa vedestä käyttämällä esimerkiksi ei-ionista, polyakryyliadsorbenttia, kuten Amberlite XAD7HP. Tällöin hydrofobinen orgaaninen aine adsorboituu hydrofiilisen läpäistessä massan reagoimatta. Ulkonäöltään adsorptiomassa on ioninvaihtohartsin näköistä, mutta poistomekanismi ei ole ioninvaihtoreaktio.

Orgaanisen aineen poistossa ioninvaihtoreaktio esitetään yleisesti anionireaktiona karboksyyliiryhmän ja hartsin ioninvaihtokohdan välillä (reaktio 9). Reaktio tapahtuu myös vahvan anionihartsin ollessa Cl^- -muodossa kuten esim. ns. humussuodattimissa. Anionihartseilla on eri affiniteetti eri orgaanisille aineille. Aineen koko ja valenssi (varaus) ratkaisee affiniteetin suuruuden. Pienen molekyylipainon omaavat orgaaniset hapot (esim. etikkahappo ja muurahaishappo) poistuvat tehokkaasti anionihartsissa. Näiden happojen anionit (asettaatti ja formiaatti) ovat monovalentteja ja niiden selektiivisyyskertoimet ovat pieniä (taulukko 2). Kyseiset hapot poistuvat tehokkaasti tavallisessa elvytyksessä. Suurin osa orgaanisesta aineesta ei kuitenkaan käyttäydy näin. Isot, heikosti ionisoituneet orgaaniset aineet saattavat sisältää useitakin karboksyyliiryhmiä. Niiden poistumista ja elpymistä tarkastellaan tarkemmin.

Ioninvaihto alkaa anionihartsin pinnalla. Pinnalta orgaaninen aine diffundoituu hitaasti kohti hartsin keskustaa ja saattaa multivalettisen ominaisuutensa vuoksi omata suurenkin selektiivisyyden. Suurin osa ioninvaihdolla poistettavasta orgaanisesta aineesta kilpailee sulfaatin (SO_4^{2-}) kanssa ioninvaihtokohdista hartsissa. Sulfaatin ja orgaanisen aineen selektiivisyys vahvaan anionihartsiin on hyvin samanlainen. Vain pienellä osalla orgaanista ainetta on suurempi selektiivisyyskerroin kuin sulfaatilla (4, 10).

Heikon ja vahvan anionihartsin orgaanisen aineen poisto eroaa toisistaan. Heikko anionihartsi ei ole aktiivinen neutraalissa tai emäksisessä ympäristössä ja orgaanisten aineiden ionisoituminen lisääntyy pH:n noustessa (2, 3). Olosuhteista johtuen heikko anionihartsi ei ole kykenevä poistamaan orgaanista ainesta kuten vahva anioni. Perinteisesti heikkoa anionihartsia käytetään suojaamassa vahvaa anionihartsia orgaaniselta likaantumiselta.

Aikaisemmin esitettiin, että orgaaninen aine voi esiintyä vedessä kompleksisena esim. raudan, alumiini, kuparin, sinkin, mangaanin tai kalsiumin kanssa. Tällöin kaikki karboksyyliiryhmät eivät enää ole ionisoituneena ja orgaanisen aineen selektiivisyys anionihartsia kohtaan muuttuu. Kompleksinen rauta on syy, miksi orgaanisesti likaantuneesta anionihartsista saattaa löytyä suuriakin määriä rautaa.

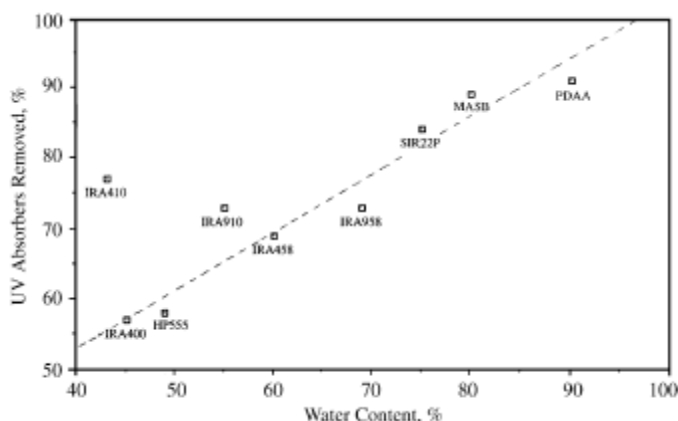
2.2 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtotapahtuman mahdollistavat hartsit ovat yleisimmin joko polystyreeni- tai polyakryylirunkoisia palloja. Riippuen siitä, mikä hartsi on kyseessä, on runko aktivoitu eri aineilla (funktionaalinen ryhmä). Ioninvaihtohartseja voidaan luokitella niiden ominaisuuksiensa mukaan monella tapaa. Pääjaon (kationi/anioni) lisäksi hartsit jaetaan runkopolymeerinsä mukaan, funktionaalisen ryhmänsä mukaan sekä joko geeli tai makrohuokosiin hartseihin. Muita pääominaisuuksia ovat ristisilloitusaste, ioninvaihtokapasiteetti, stabiilisuus ja käyttöikä, tiheys, partikkelikoko sekä -jakauma ja kosteuspitoisuus/vedenpidätyskyky. Seuraavassa käydään läpi orgaanisen aineen poiston kannalta merkityksellisimpiä hartsiominaisuuksia.

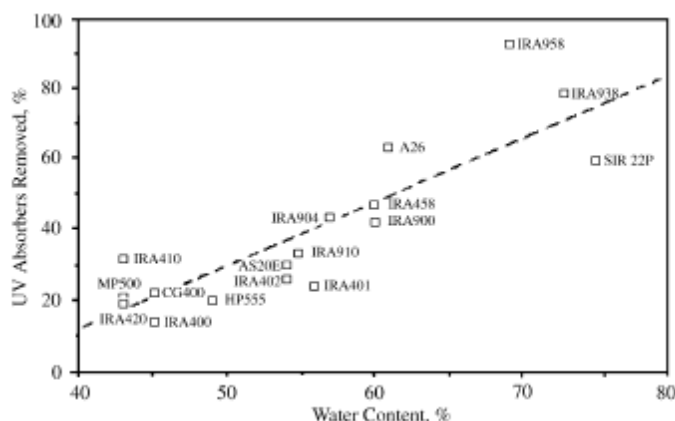
Styreeni ja akryyli hartseilla perusrungon valmistusaine on eri. Tästä seuraa ominaisuuseroja kuten:

- akryylihartsin alempi käyttölämpötila (35 – 40 °C) verrattuna styreenihartsiin (45 – 50 °C) vahvana anionihartsina
- akryylihartsi kestää elastisuutensa ansiosta paremmin mekaanista rasitusta
- styreenihartsin runko on aromaattinen ja rakenne hydrofiilisempi kuin akryylihartseilla

Orgaanisen aineen poistossa hartsit eroavat runkoaineensa vuoksi. Vedessä olevan orgaanisen aineen ollessa aromaattista, kuten humus- ja fulvohapot ovat, muodostuu styreenirungon ja orgaanisen aineen välille ioninvaihtoreaktion lisäksi Van der Waalsin sidos. Tätä ylimääräistä sidosta ei akryylirungon ja orgaanisen aineen välille synny. Orgaanisten aineiden diffuusionopeudet akryylihartseissa ovat tästä syystä nopeampia sekä käyttöjakson että elvytykseen aikana. *B. Bolton jne.* tutkimuksissa (2, 3) styreenirunkoisen hartsin huomattiin toimivan yhtä hyvin tai paremmin kuin akryylirunkoinen, kun veden sisältämän orgaanisen aineen poolinen luonne lisääntyi. Orgaanisen aineen molekyyliekoon kasvaessa (> 1 200 g/mol) akryylirunkoisilla hartseilla saavutettiin selkeästi suurempia orgaanisen aineen poistoasteita verrattuna styreenirunkoiseen hartsiin. Akryylirunkoisen hartsin huomattiin myös poistavan hydrofiilisiä neutraaleja orgaanisia yhdisteitä. Erot eri runkoaineisten hartsienvälillä supistuvat hartsienvesipitoisuuden pienentyessä. Kuvaajissa 8 ja 9 esitetään *B. Bolton* orgaanisen aineen poistokokeiden tulokset vahvoille anionihartseille. Kokeet ovat ns. tasapainokokeita eivätkä ns. läpivirtauskokeita, joten niistä nähdään hartsienvälistä ioninvaihtoreaktioiden tapahtuessa loppuun asti.



Kuva 8. Tutkittuja orgaanisen aineen tasapainopoistoasteita hydrofobisemmalle, poolisemmalle orgaaniselle aineelle hartsin geelifaasin vesipitoisuuden funktiona. (2).



Kuva 9. Tutkittuja orgaanisen aineen tasapainopoistoasteita hydrofiilisemmälle, suuremman molekyylikoon sekä vähemmän varautuneelle orgaaniselle aineelle hartsin geelifaasin vesipitoisuuden funktiona / SIR22P = styreeni geeli, IRA958 = akryyli makrohuokoinen, IRA938 = styreeni makrohuokoinen, IRA458 = akryyli geeli, IRA900 = styreeni makrohuokoinen ja IRA410 = styreeni geeli tyyppi II (2).

Akryylihartsien ongelmia ovat huono lämpötilan kesto sekä alhaisemmat selektiivisyydet epäorgaanisia ioneja kohtaan verrattaessa styreenirunkoisiin hartseihin. Käsiteltäessä vesiä, joissa SiO_2 poisto on keskeistä. On tärkeää, että anionihartsin elvytys voidaan tehdä yli 40 °C lämpötilassa. Korkea lämpötila edistää SiO_2 liukoisuutta ja nopeuttaa SiO_2 poistumista hartsista elvytyksen aikana. Hartsiin jäävä SiO_2 johtaa suurempaan SiO_2 vuotoon käyttöjakson aikana (11).

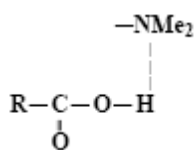
Funktionaalinen ryhmä voi anionihartsissa olla joko kvaternäärinen, tertiäärinen tai sekundäärinen. Kvaternäärinen ryhmä on hyvin emäksinen ja tällöin hartsi on ns. vahva anionihartsi. Vahvoja hartseja on tyyppiä I ja II. Tyypin I kvaternäärisyys syntyy kolmesta metyyli-ryhmästä ja tyypin II kahdesta metyyli-ryhmästä ja yhdestä etyyli-ryhmästä. Tyypin I hartsi on kaikkein emäksisin ja sitä käytetään, kun kaikkein heikoimmatkin hapot tulee poistaa, Tyypin II vahva anioni on myös riittävän emäksinen poistamaan kaikki hapot, mutta se luovuttaa sitomansa anionit helpommin

elvytyksessä. Tästä syystä tyypin II hartsilla voidaan saavuttaa korkeampia käyttökapasiteetteja kuitenkin hieman suuremmalla silikaattivuodolla (SiO_2) kuin tyypin I hartseilla. Heikoilla anionihartseilla funktionaalinen ryhmä on useimmiten tertiäärinen amiini, joskin mm. primääriä amiinia on käytetty (7).

Akryylirunkoinen hartsi aktivoidaan eri tavalla kuin styreenirunkoinen hartsi. Akryylirunkoisen hartsin funktionaalinen ryhmä on osa hartsin polymeerirunkoa.

Funktionaalisella ryhmällä on merkitystä ioninvaihdossa orgaanisen aineen kanssa. Tyypin II vahvassa styreenipohjaisessa anionihartsissa ioninvaihtoreaktioita tehostaa hydroksyyli-ryhmän (OH^-) läsnäolo kvaternäärisen tyypin lähellä. Hartsissa tarvitaan sekä poolisia että poolittomia alueita parhaan mahdollisen orgaanisen aineen poiston aikaansaamiseksi (3). Tyypin II styreenirunkoisen hartsin hyvä orgaanisen aineen poisto veden orgaanisen aineen poolisen luonteen kasvaessa havaitaan kuvaajasta 8 (2).

Heikon anionin tertiäärisen amiiniryhmän varaustiheys on suurempi kuin kvaternäärisen amiiniryhmän. Korkea varaustiheys tuo heikolle anionihartsille suuremman affiniteetin hydrofiilisiä ioneja kohtaan, kun taas suuremman fyysisen koon ja siten pienemmän varaustiheyden kvaternäärinen amiiniryhmä omaa suuremman affiniteetin hydrofobisia ioneja kohtaan. Vahvan funktionaalisen ryhmän orgaanisen aineen poisto on yli 90 % ioninvaihtoreaktio (2). Heikkojen anionihartsien on havaittu ioninvaihtoreaktion lisäksi poistavan orgaanista ainetta vetysidoksen muodostumisen myötä. Tutkittaessa heikon anionin orgaanisen aineen poistoa neutraalissa vedessä, saavutettiin teoreettiseen kapasiteettiin nähden selkeästi suurempia orgaanisen aineen poistoasteita, vaikka esim. IRA 93:ssa (styreeni heikko makrohuokoinen) vain 3 % hartsin ioninvaihtokohdista on aktiivisena (varautunut) (2). Vetysidoksen muodostuminen, kuva 10, orgaanisen hapon ja varauksettoman aminoryhmän välille selittää orgaanisen aineen poiston.



Kuva 10. Vetysidos orgaanisen hapon ja heikon anionihartsin funktionaalisen amiiniryhmän välillä (2).

Geeli- ja makrohuokoinen hartsi eroavat valmistustavassa. Makrohuokoisen hartsin valmistuksessa käytetään inerttiä liuotinta, joka laajentaa hartsin rakennetta. Näin valmistetun hartsin huokosten kooksi saadaan > 50 nm. Geelihartseilla ei samassa mielessä ole huokosia lainkaan, mutta johtuen hartsin rakenteesta on kostealla geelihartsilla ns. mikrohuokosia joiden koko on < 2 nm. Suuremmat huokokset mahdollistavat suurten, hitaasti liikkuvien orgaanisten molekyylien kulkeutumisen hartsin sisään, pois ja läpi helpommin. Tästä seuraa hartsin parempi sietokyky orgaanisten aineiden aiheuttamaa likaantumista vastaan. Makrohuokoisuus on ensisijaisesti ominaisuus, jolla vältetään hartsin likaantumiselta. Orgaanisen aineen

poistossa ominaisuus on kyseenalainen ilman riittävää geelifaasin huokoisuutta. Taulukossa 3 esitetään muita etuja geeli- ja makrohuokoisen hartsien välillä.

Taulukko 3. Geeli- ja makrohuokoisen hartsin etuja (12).

Geeli hartsi	Makrohuokoinen hartsi
Korkeampi kapasiteetti	Parempi fyysinen kestävyys
Paremmat kineettiset ominaisuudet	Parempi hapettimien kesto
Parempi käyttötehokkuus	
Edullisempi	

Ristisilloitus (DVB %, divinylibentseeni) asteen kasvaessa hartsista tulee kovempia ts. vähemmän elastisia. Korkean ristisilloitusasteen (10 – 12 %) hartsit kestävät hapettimia paremmin, mutta menettävät kykynsä kestää osmoottisia muutoksia. Liian suuri ristisilloitusaste tekee hartsista niin tiheän, että sen aktivointi on vaikeaa. Tämä johtaa pienempään ioninvaihtokapasiteettiin. Tiheän hartsin sisällä ionien liike (diffuusio) hidastuu alentaen hartsin käyttökapasiteettia. Toisaalta ionien liike hartsin sisällä vaikuttaa eri ionien affiniteetteihin erojen kasvaessa DVB % asteen kasvaessa. Suuremmilla affinitettieroilla saadaan tuotettua puhtaampaa vettä. Matalamman ristisilloitusasteen hartsit (5 – 7 %) ovat helpommin elvytettävissä.

Ristisilloitus lisää hartsin hydrofobisuutta ja parantaa hydrofiilisten, alhaisesti varautuneiden orgaanisten aineiden poistoa (2).

Ioninvaihtokapasiteetti voidaan ilmaista monella tapaa. Kokonaiskapasiteetti ilmaisee aktiivisten ryhmien määrän hartsissa. Käyttökapasiteetti on kokonaiskapasiteetista se osa, joka hartsista otetaan/saadaan käyttöön kyseisessä prosessissa. Käyttökapasiteetin suuruuteen vaikuttaa:

- käsiteltävän veden ionien pitoisuudet ja laatu
- lämpötila
- hartsipatjan syvyys
- elvytys
- virtausnopeus

Anionihartsin orgaanisen aineen ioninvaihtokapasiteettia ei voi verrata hartsille annettuihin yleisiin kapasiteettitietoihin. Vaikka tiedetään, että keskimääräisen orgaanisen molekyylin affiniteetti anionihartsiin on samaa luokkaa kuin sulfaatin (SO_4^{2-}) ei hartseille ole hartsitoimittajien puolesta annettu epäorgaanisten ionien kaltaisia kapasiteettitietoja johtuen orgaanisen aineen monimuotoisuudesta. Hartsitoimittajien kiinnostus on perinteisesti keskittynyt hartsin orgaanisen likaantumisen ehkäisyyn ja tähän tähtäävän käyttöjakson aikaisen orgaanisen aineen maksimikertymän ilmoittamiseen. Hartsien orgaanista likaantumista käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.

Kapasiteetti käsitteeseen liittyy keskeisenä käsite hartsin kyvystä reversiibeliin ioninvaihtoon. Se mikä on käyttöjakson aikana hartsin sidottu, on elvytyksessä saatava sieltä pois. Epäorgaanisilla ioneilla elvytys on mahdollista suorittaa lähes 100 % kun taas orgaanisen aineen poisto hartsista elvytyksen aikana voi olla vain 10 % (4, 13).

Ioninvaihtohartsin orgaanisen aineen kapasiteettia arvioitaessa ja määritettäessä on tarkasteltava kapasiteetin säilymistä elvytykserrasta toiseen. Hartsintoimittajien antamia arvioita tarkemmat kapasiteetit ja poistoasteet voidaan määrittää kokeellisesti/tapauskohtaisesti käytössä olevalle vedelle. Aikaisemmin esillä olleen LC-OCD spektrien pohjalta on myös mahdollista tarkemmin arvioida orgaanisen aineen käyttäytymistä ioninvaihdossa.

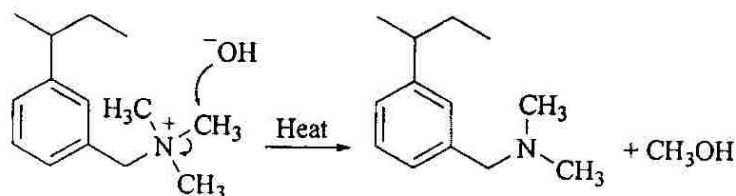
Stabiilisuus ja käyttöikä ovat keskeisiä tekijöitä hartsin käyttötaloudessa. Useiden vuosien käyttöiät ovat saavutettavissa oikealla käytöllä ja syöttöveden esikäsittelyllä. Uusista hartseista vapautuu käyttöönnoton jälkeen pieniä määriä valmistusprosessin jäljiltä siinä olevia aineita (10 – 50 ppb TOC). Muuten hartsit ovat vedessä liukenemattomia (14).

Hapettimet vaurioittavat kationihartsin runkoa pilkkomalla ristisilloitusta lisäten siten hartsin vesipitoisuutta. Kationihartsin hapettumisen myötä veteen päätyy sulfonoituja aromaattisia orgaanisia yhdisteitä, jotka jäävät anionihartsin (14). Suuret määrät näitä yhdisteitä likaavat anionihartsin siinä missä muutkin orgaaniset aineet. Anionihartsit ovat kationihartsia herkempiä hapettaville kemikaaleille. Vahva anioni on hapettumiselle alttiimpi kuin heikko (14, 15). Toisin kuin kationihartsin kohdalla anionihartsissa hapetin puree nimenomaan ioninvaihdon kannalta aktiiviseen ryhmään eikä runkoon, heikentäen anionihartsin kapasiteettia nopeastikin. Anionihartsista hapettumisen myötä veteen vapautuu pääasiassa trimetyyliamiinia, joka poistuu esim. sekavaihtimen kationihartsissa. Trimetyyliamiini voi edelleen hapettua ionisoitumattomaksi yhdisteeksi kuten metanoliksi (14). Tällainen yhdiste karkaa esim. sekavaihtimessa olevan kationihartsin ohi nostaen lopullisen tuoteveden TOC-tasoa näkymättä veden johtokyvyssä. Hapettimien pitoisuuksille kloorina ilmaistuna (Cl_2) on hartsivalmistajien toimesta annettu ohjearvoja joiden ylityksen on katsottu lyhentävän hartsin käyttöikää. Taulukossa 4 *Dow:n (Dowex hartsit)* antamat arvot kationihartseille (15). Yleisesti on lähdetty siitä, että normaali 8 % DVB kationiharts kestää 0,2 mg Cl_2 / l pitoisuuksia vuosia. 1,0 mg Cl_2 / l pitoisuuden hapettaessa hartsin runkoa nopeastikin puolittaan kapasiteetin vuodessa. Anionihartseilla 0,05 mg Cl_2 / l pidetään turvallisena rajana. On huomattava, että raudan ja muiden raskasmetallien läsnäolo saattaa katalysoida eli kiihdyttää hapetusreaktioita.

Taulukko 4. Cl_2 pitoisuuden suositusarvoja kationihartsille eri lämpötiloissa (15)

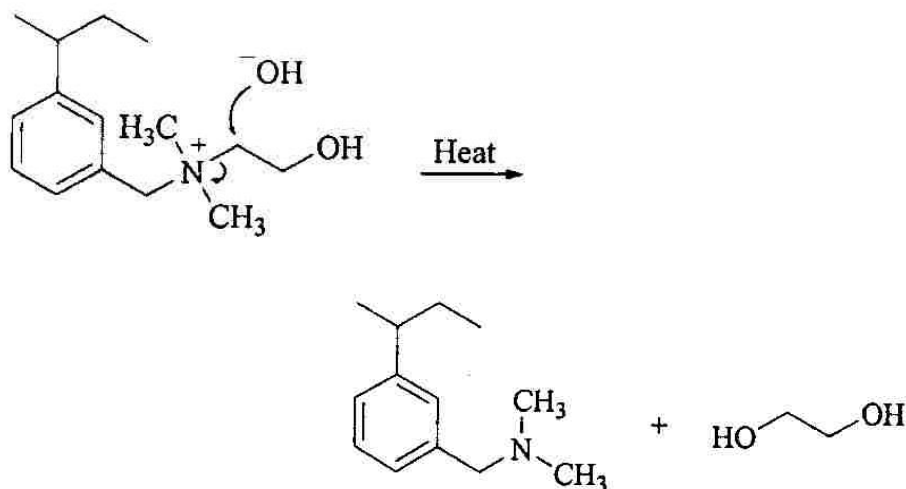
Feed Temperature °C (°F)	Gel, Standard Crosslink	Gel, High Crosslink	Macroporous
5-10 (40-50)	0.3	0.5	1.0
10-15 (50-60)	0.2	0.3	0.8
15-20 (60-70)	0.1	0.2	0.6
20-30 (70-85)	< 0.1	0.1	0.5
> 30 (> 85)	Absent	< 0.1	< 0.5

Kationihartsille **lämpötilan** kesto ei ole ongelma. Anionihartsit sen sijaan ovat lämpötilaherkkiä. Ns. *Hoffmannin* hajoamisreaktio muuttaa vahvan anionihartsin kvaternäärisen ryhmän tertiääriseksi jolloin hartsi menettää vahvaa kapasiteettiaan sen korvautuessa heikolla kapasiteetilla (kuva 11) (7).



Kuva 11. Tyypin I vahvan anionihartsin *Hoffmannin* hajoamisreaktio (7).

Korkeat lämpötilat voivat pahimmillaan tuhota anionihartsin funktionaalisen ryhmän kokonaan. Anionihartseista akryylirunkoiset ovat alttiimpia tälle hajoamiselle, eikä niitä suositella käytettäväksi yli 30 – 35 °C lämpötiloissa. Tämä rajoittaa akryylihartsin käyttöä kohteissa, joissa SiO_2 aiheuttaa ongelmia. SiO_2 poistuminen anionihartsista tehostuu huomattavasti, jos elvytyksen aikainen lämpötila voidaan nostaa 45 °C:een. Styreenirunkoisista anionihartseista tyypin II hartsit ovat alttiimpia *Hoffmannin* hajoamiselle johtuen hydroksietyyliryhmän heikentämästä sidoksesta (kuva 12). Huoneenlämmössä tyypin II hartsi menettää 50 % vahvasta kapasiteetistaan 5 vuoden kuluessa. 50 °C lämpötilassa sama tapahtuu noin vuoden kuluessa. Tyypin I hartsi kestää 25 °C viidestä seitsemään vuotta lämpöhajoamisen alkaessa olla merkittävää vasta yli 50 °C lämpötilassa. Hajoamisen tuloksena syntynyt kvaternäärinen ryhmä on edelleen kykenevä ioninvaihtoon vahvojen happojen kanssa. Tästä syystä esim. mitattu kokonaiskapasiteetti saattaa säilyä muuttumattomana, vaikka hartsi olisi menettänyt huomattavasti vahvaa kapasiteettiaan.



Kuva 12. Tyypin II vahvan anionihartsin Hoffmann'in hajoamisreaktio (7).

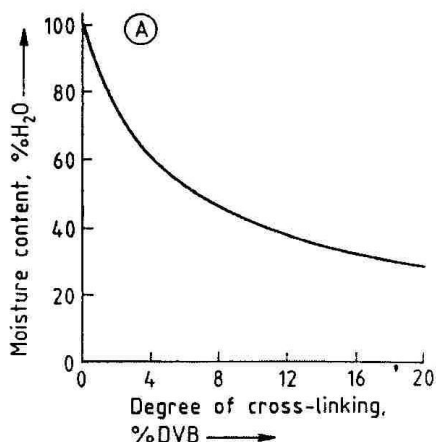
Partikkelikoko on kompromissi mahdollisimman nopean ioninvaihtotapahtuman ja kasvavan painehäviön välillä. Pienessä hartsipartikkelissa paranee nimenomaan partikkelidiffuusio, joka on orgaanisen aineen poiston kannalta määräävä. Nykyään myytävät hartsit ovat pääsääntöisesti laatua, joiden partikkelikokojakauma on hyvin pieni. Näistä hartseista käytetään valmistajasta riippuen nimitystä UPS hartsit (*Uniform Particle Size, Dow*), MonoPlus (*Monodisperse, Bayer*), Amberjet (*Rohm and Haas*) sekä PF (*PuroFine, Purolite*). Tällaiset hartsit on suunniteltu ensisijaisesti pakattuihin peteihin, mutta yhtenäinen partikkelikokojakauma tuo etuja kaikissa prosessisovelluksissa, joskaan ei ole tarpeen esim. humussuodattimessa ja pehmentimissä. Pienellä partikkelikokojakaumalla saavutetaan mm. parempi kemikaalitalous elvytyksissä, parantunut käyttökapasiteetti ja pienempi painehäviö.

Kosteuspitoisuus / vedenpidätyskyky määritetään kuivan ja kostean hartsin massan erona seuraavasti:

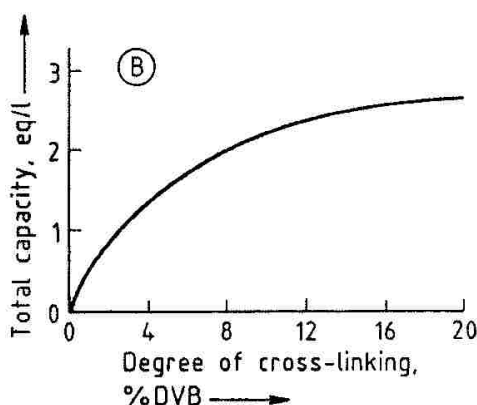
$$MHC = (P_{\text{kostea}} - P_{\text{kuiva}}) / P_{\text{kostea}}$$

$$MHC = \text{Moisture Holding Capacity}$$

Kosteuspitoisuus kuvastaa geelihartseilla vettä, joka on hartsin rakenteessa ns. geelifaasissa. Veden määrä on käänteinen ristosilloitusasteelle, se kasvaa, kun DVB % pienenee. Veden merkitys hartsin sisällä on keskeinen ioninvaihdon tapahtumiselle. Ionien diffuusio ja reaktiot hartsin sisällä tapahtuvat tässä vedessä. Kuvissa 13 ja 14 esitetään sulfonoidun polystyreenihartsin (vahva kationi) kosteuspitoisuuden ja kokonaiskapasiteetin muutos DVB pitoisuuden muuttuessa.



Kuva 13. Kosteuspitoisuuden muutos suhteessa ristosilloitusasteeseen, vahva kationiharts (7).



Kuva 14. Kokonaiskapasiteetin muutos suhteessa ristosilloitusasteeseen, vahva kationiharts (7).

Kuvissa 13 ja 14 esitetty riippuvuus ei päde, jos ioninvaihtohartsin huokoisuutta lisätään ”keinotekoisesti”, kuten makrohuokoisilla hartseilla. Makrohuokoisten hartsien ns. geelifaasin huokoisuus ja siten vesipitoisuus näissä mikrohuokoisissa ei ole sama kuin makrohuokoisen hartsin ominaisuutena yleisesti ilmoitettu kosteuspitoisuus, vaan on usein merkittävästi pienempi.

Orgaanisten yhdisteiden ioninvaihtotapahtumalle kuvaavaa on hitaus. Tutkittaessa orgaanisen aineen ioninvaihtotapahtumaa (2, 3, 4, 5) on huomattu, että kolmella hartsiominaisuudella on muita suurempi merkitys ioninvaihtohartsin kykyyn poistaa orgaanista ainetta.

Pieni partikkelikoko nopeuttaa partikkelidiffuusiota ja parantaa orgaanisen aineen poistoa sekä hartsin elpymistä. Akryylirunko on kineettisessä mielessä ylivoimainen orgaanisen aineen poistaja. Selkein riippuvuus orgaanisen aineen poistolla ja hartsin ominaisuudella hartsityypistä (vahva, heikko), runkopolymeeristä sekä rakenteesta

(makrohuokoinen, geeli) riippumatta on hartsin geelifaasin huokoisuuden (vesipitoisuuden) suhteen.

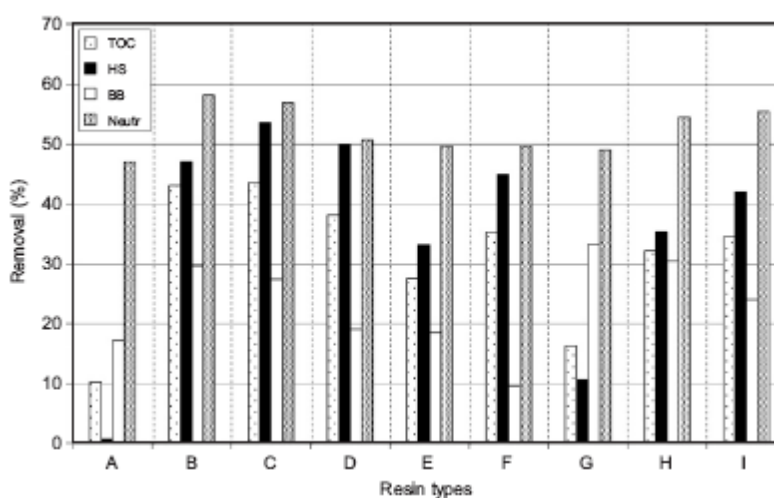
B. Bolton tutkimuksien tuloksia on käsitelty edellä. Alla taulukossa 5 ja kuvaajassa 15 sekä 16 esitetään tutkittujen hartsien ominaisuuksia sekä keskeisiä tuloksia *E.R.Cornelissenin* (5) tutkimuksesta. Esitetyssä tutkimuksessa määritettiin kaupallisten anionihartsien orgaanisen aineen tasapainokapasiteettia ja orgaanisen aineen eri fraktioiden poistotehokkuutta (LC-OCD ja fluoresoiva EEM, *Excitation-Emission Matrix*). Lisäksi mallinnettiin eri hartsien adsorptio isotermit (*Freundlich isotherm*) kyseiselle näytevedelle.

Tulokset ovat pitkälti samansuuntaisia *B. Boltonin* sekä erityisesti styreenirunkoisia geelihartseja tutkineen *M.C.Gottlieb* (4, 13) tulosten kanssa. Joskaan riippuvuus geelifaasin huokoisuuden ja NOM poistotehokkuuden välillä ei olekaan yhtä selkeä. *M.C.Gottlieb* tuloksia styreenirunkoisen anionihartsin kyvystä poistaa orgaanista ainetta geelifaasin vesipitoisuuden funktiona esitetään kuvaajassa 16. Kaikki esitellyt tutkimukset on tehty kloridi (Cl⁻) muodossa toimineella anionihartsille.

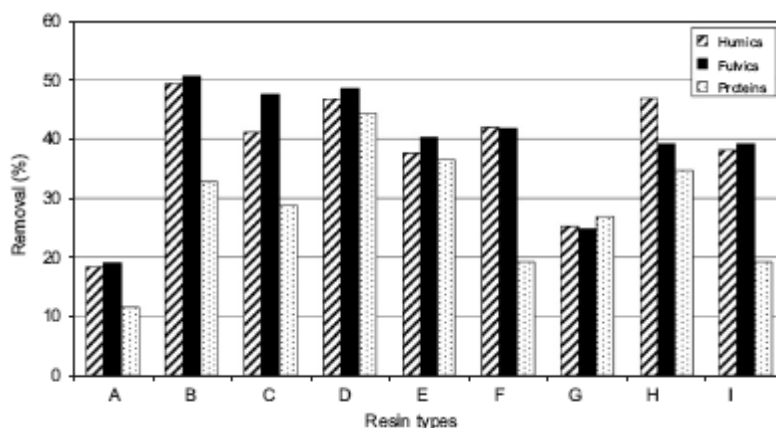
Taulukko 5. *E.R.Cornelissenin* tutkimuksessa käytettyjen hartsien ominaisuuksia (5).

Resin	Type ^a	Structure ^b	Material	Capacity (eq/L)	Water content (%)	Average resin size (mm)
A	W	MP	Styrene	1.55	45	0.75
B	S-type I	MP	Styrene	1.1	62	0.65
C	S-type I	gel	Acrylic	1.25	58	0.53
D	S-type I	gel	Styrene	-	78	0.50
E	S-type I	MP	Styrene	1	61	0.70
F	S	MP	Acrylic	0.8	69	0.74
G	S-type I	gel	Styrene	1.3	55	0.58
H	S-type I	MP	Styrene	0.8	67	0.81
I	S-type I	MP	Acrylic	0.8	69	0.68

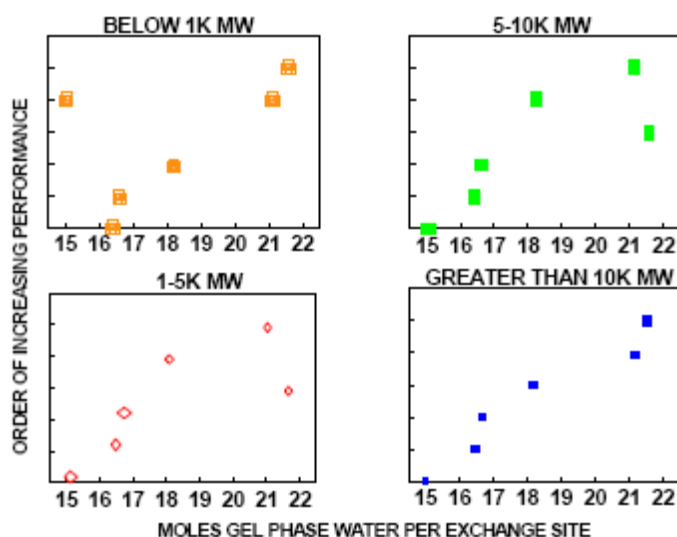
^a S = strong base; W = weak base.
^b MP = macroporous.



Kuva 15. *E.R.Cornelissenin* hartsitutkimuksen tuloksia, LC-OCD, TOC (Total Organic Carbon), HS (humic substance), BB (building blocks) ja Neutr (neutral components) (5).



Kuva 16. E.R.Cornelissenin hartsitutkimuksen tuloksia, humus-, fulvohappojen ja proteiinien poistoasteet mitattuna EEM spektrillä. Styreenirunkoiset hartsit poistavat paremmin proteiineja. (5).



Kuva 17. M.C.Gottlieb'in tutkimuksen tuloksia esitettynä suhteellisena orgaanisen aineen poistoasteen paranemisena eri molekyylipainoisilla orgaanisilla aineilla. (4.)

Tuloksista huomataan, että:

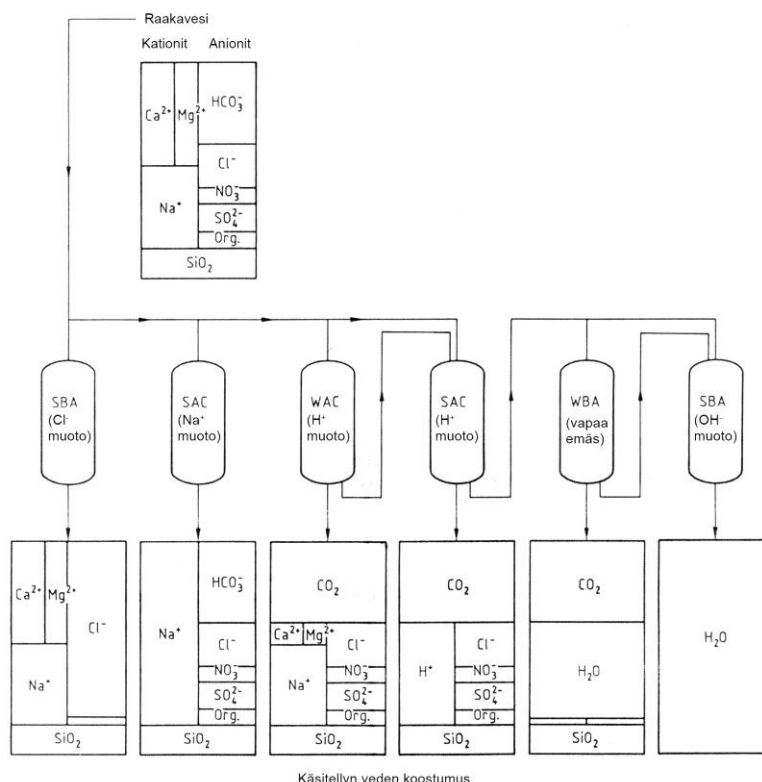
- Kaupallisten makrohuokoisten hartsien geelifaasin vesipitoisuus on usein niin pieni, että ne eivät toimi hyvin orgaanisen aineen poistossa. Makrohuokoisten hartsien kyky poistaa orgaanista ainetta paranee, kun geelifaasin huokoisuus kasvaa. Yhtä suuren geelifaasin vesipitoisuuden omaavista geeli- ja makrohuokoisista hartseista makrohuokoinen toimii orgaanisen poistossa paremmin.
- Styreenirunkoisien vahvan geelianionihartsin geelifaasin huokoisuuden ollessa 75 % toimii se parhaimmillaan yhtä hyvin ja paremminkin kuin akryylirunkoinen hartsi orgaanisen aineen poistossa. Esim. ResinTech SIR22P.

- Tyypin II styreenirunkoinen anioniharts toimii paremmin orgaanisen poistossa, mitä sen geelifaasin huokoisuudesta voitaisiin päätellä.
- Akryylirunkoinen vahva makrohuokoinen anioniharts on paras orgaanisen aineen poistaja, kun sen geelifaasin huokoisuus on riittävän suuri esim. Amberlite IRA958.
- Vahva anioniharts poistaa orgaanista ainetta aina paremmin kuin heikko anioni, vaikka heikon anionin onkin osoitettu omaavan ioninvaihtoreaktioista poikkeavia adsorptiomekanismeja. Heikoilla anionihartseilla orgaanisen aineen poistotehokkuuden on osoitettu olevan riippuvainen samoista tekijöistä kuin vahvoilla anioneilla (2).
- Orgaanisen aineen eri fraktioiden poistossa ei ole suurta eroa hartsien kesken. Hyvä NOM-poistaja poistaa pääsääntöisesti eniten kaikkia jakeita. Todettakoon kuitenkin, että pieni partikkelikoko ja suuri kapasiteetti lisäävät styreenirunkoisen hartsin suhteellista kykyä neutraalien orgaanisten aineiden adsorptioon. Suuri geelifaasin huokoisuus parantaa hydrofobisten komponenttien adsorptiota ja styreenirunko edistää proteiinien adsorptiota.

Kasvatettaessa geelifaasin huokoisuutta kokonaiskapasiteetti ja eri ionien väliset selektiivisyyserot pienenevät. Tämä tarkoittaa sitä, että harts ei enää toimi erityisen hyvin täyssuolanpoistossa. Ioninvuodot kasvavat ja käyttökapasiteetit ovat pienempiä. Samalla geelifaasin huokoisuudella varustetun styreenihartsin kapasiteetti on noin puolet vastaavasta akryylihartsista. Selektiivisyyserojen pienentyminen tarkoittaa helpommin elvyttyvää hartsia. Vahvasta akryylihartsista saadaan samalla kemikaalimäärällä noin 20 – 25 % suurempi käyttökapasiteetti kuin vahvasta styreenihartsista. Vastaavasti tyypin II hartsista saadaan 45 – 50 % suurempi kapasiteetti kuin tyypin I styreenihartsista.

2.3 Käytetyt prosessit

Täyssuolanpoisto ioninvaihtotekniikalla voidaan suorittaa kytkemällä ioninvaihtimia sarjaan. Tarkempi mitoitus ja vaiheiden määrä on aina tehtävä tapauskohtaisesti. Kationeista suuren osan ollessa bikarbonaattikovuussuoloja on kannattavaa käyttää heikkoa kationihartsia ennen vahvaa. Hiilidioksidi kuormittaa anioninvaihdinta ja hiilidioksidin poisto kalvotekniikalla tai kaasunpoistotornilla on kannattavaa, jos käsiteltävässä vedessä on suuri alkaliteetti ja vapaa CO_2 -pitoisuus. Kuvassa 17 esitetään periaatteellinen virtauskaavio eri kytkentävaihtoehdoista ja teoreettisesti saavutettavissa oleva vedenlaatu.



Kuva 18. Ioninvaihdon kytkentävaihtoehdot vedenkäsittelyssä (7).

Suomessa yleisesti käytetty kytkentä on vahva kationi (SAC, *Strong Acid Cation*) – heikko anioni (WBA, *Weak Base Anion*) – vahva anioni (SBA, *Strong Base Anion*). Tätä niin sanottua täyssuolanpoistosarjaa seuraa yleensä sekavaihdin (MB, *Mixed Bed*) toimien ns. poliisisuodattimena varmistaen veden laadun. Täyssuolanpoistosarjan toiminta on kaksivaiheinen. Se koostuu käyttöjaksosta ja ns. elvytyksestä. Käyttöjakson aikana tuotetaan syöttövedestä täyssuolapoistettua vettä ioninvaihtoreaktioiden avulla. Elvytyksessä hartseihin sitoutuneet ionit ”työnnetään” ulos hapolla (H_2SO_4 ja HCl , kationivaihdin) ja lipeällä (NaOH , anioninvaihdin). Elvytyksen jälkeen sarja on jälleen toimintakunnossa tuottamaan täyssuolapoistettua vettä.

Käyttöjakson aikainen toiminnanvalvonta on keskeinen osa sarjan käyttöä. Riippuen mitoituksista ehtyy yleensä ensimmäisenä joko heikon anionin tai kationinvaihtimen ioninvaihtokapasiteetti. Tätä pistettä voidaan valvoa veden johtokyky mittauksilla tai natriummittauksella. Esitettyjen selektiivisyystaulukoiden perusteella havaitaan, että SiO_2 mittaaminen on myös hyvä keino varmistua täyssuolanpoistosarjan toiminnasta. Poikkeamat käyttöjaksoissa ja esim. ehtymisjärjestyksessä ovat aina asioita, joiden syyt tulee selvittää.

Täyssuolanpoisto on prosessina kehittynyt/muuttunut vuosien varrella. Tiukentuneet vedenlaatuvaatimukset, käyttötalous (käytetyt kemikaalimäärät, jätevesi) ja tilantarve ovat vaikuttaneet prosessikehitykseen. Suurimmat muutokset ovat tapahtuneet siinä, miten vaihtimet elvytetään. Tänä päivänä tunnetut täyssuolanpoiston prosessivaihtoehdot jaotellaankin pääasiassa elvytystapansa mukaan.

2.3.1 Scavenger / humussuodatin

Ioninvaihdon yksi sovellus on ns. humussuodatin. Humussuodatin on varsinaisen täyssuolanpoiston edessä oleva vaihdin, jonka tarkoitus on poistaa orgaanista ainesta ennen täyssuolanpoistoa ja siten parantaa täyssuolanpoiston toimintaedellytyksiä. Näitä vaihtimia käytetään erityisesti pintavesikohteissa. Humussuodatinta ajetaan myötävirtaprosessin tapaan ns. suolasyklissä. Vaihdin elvytetään suolalla (NaCl) ja elvytysliuos ajetaan samaan suuntaan kuin käyttövirtaus. Humussuodattimessa on vahvaa anionihartsia, jolloin se toimii pääasiassa orgaanisen aineen poistajana, mutta myös kloridia (Cl^-) suuremman selektiivisyyden omaavat epäorgaaniset anionit jäävät anionihartsiin korvautuen kloridilla. Humussuodattimeen voidaan lisätä anionihartsin lisäksi kationihartsia. Tällöin natrium (Na^+) muodossa toimiva kationiharts poistaa vedestä täyssuolanpoistolaitosta likaavia komponentteja mm. alumiinia (Al^{3+}) ja rautaa (Fe^{2+}).

Humussuodattimella eli vahvalla anionihartsilla kloridimuodossa on mahdollisuus poistaa ionisoituneesta anionisesta orgaanisesta aineksestä kaikki paitsi aivan kevyimmät orgaaniset hapot.

Koska ionisoituneet orgaaniset yhdisteet käyttäytyvät karboksyyliyhdyntöryhmien tuomasta luonteesta johtuen lähinnä kuten heikot hapot, vaikuttaa niiden ioniluonteeseen pH, lämpötila ja pitoisuus. Näille yhdisteille on tunnusomaista hitaat diffuusinopeudet. Humussuodattimen käytössä onkin keskityttävä kontaktiaikaan ja elvytysliuoksen väkevyyteen.

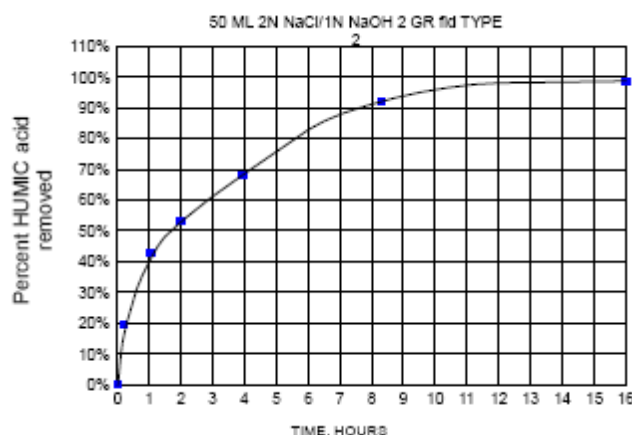
Humussuodattimen käyttöjakso etenee siten, että käyttöjakson alussa anioniharts poistaa muiden anionien lisäksi jonkin verran bikarbonaattia eli alkaliteettiä (HCO_3^-). Jakson tässä vaiheessa tuoteveden pH putoaa. Jakso etenee niin, että korkeamman selektiivisyyden omaavat (mm. NO_3^- , SO_4^{2-} ja org. yhdisteet) ionit työntävät bikarbonaatin edellään. Tässä vaiheessa tuoteveden pH nousee ja voi jonkin aikaa olla korkeampi kuin syöttöveden. Käyttöjaksoa edelleen jatkettaessa vaihdin kuormittuu vain sulfaatilla (SO_4^{2-}) ja orgaanisilla yhdisteillä, joiden affiniteetti on samaa luokkaa.

Mikäli humussuodatin ajetaan sulfaatin läpituloon asti, on suuri osa orgaanisista yhdisteistä jo tullut läpi ja orgaanisen aineen nettopoisto jää käyttöjakson aikana pieneksi. Riittävän kontaktiajan takaamiseksi virtausnopeus humussuodattimen läpi ei saisi olla suurempi kuin 16 m/h (10, 13).

Humussuodatin elvytetään perinteisesti NaCl liuoksella. Hartsissa olevien orgaanisten aineiden selektiivisyys kloridiin (Cl^-) nähden ei ole niin suuri kuin hydroksidin (OH^-). Hartsin affiniteetti on 11 kertaa suurempi Cl^- :lle kuin OH^- -lle. Tästä syystä suola-elvytys on tehokkaampi tapa poistaa orgaaniset aineet hartsista verrattuna lipeä (NaOH) elvytykseen (10, 13).

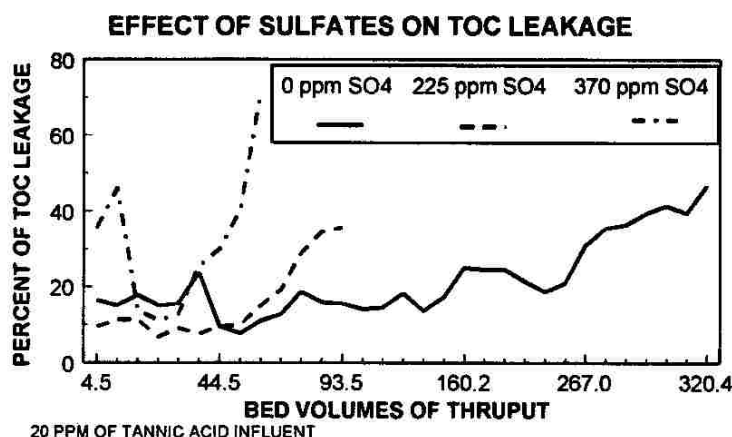
Korkea pH lisää orgaanisten aineiden liukoisuutta ja ionisoitumista. Humus happojen karboksyyliyhdyntien pK arvojen on määritetty olevan välillä 1 – 6 (10). Kun elvytykseen käytettävä suolaliuos alkaloidaan lipeällä (NaOH) pysyvät orgaaniset aineet ionisoituneena kunnes ehtivät ulos hartsista. Hartsin ulkopuolella orgaanisten aineiden pitoisuudet saattavat nousta liukoisuuden kannalta liian suuriksi ilman hydroksidi (OH^-) ylimäärää. Meyers jne. (10) tutkivat suolaliuoksen alkaloimisen vaikutusta elvytystulokseen ja huomasivat, että samassa ajotilanteessa ilman lipeää elvytetystä humussuodattimesta orgaaninen aine poistui keksimäärin 1,6 BV (*Bed Volume, pettilavuus*) elvytyskemikaalisyötön jälkeen orgaanisen aineen pitoisuuden ollessa suurimmillaan 800 mg/l. Alkaloidun elvytys-suolaliuoksen vastaavat luvut olivat 1,2 BV ja 1200 mg/l. Perinteisesti käytetty humussuodattimen elvytyskemikaali on 10 % NaCl jossa on 1 – 2 % NaOH:ia.

Kontaktiajan merkitys elvytyksessä on keskeinen. Hitaasti diffundoituvat orgaaniset aineet tarvitsevat useita tunteja ehtiäkseen ulos hartsista (vrt. esim. kovuussuolat Ca^{2+} ja Mg^{2+} tulevat noin 5 min kuluessa pois pehmentimestä). Tästä syystä joillain laitoksilla ajojakson pituus on sovitettu yhteen elvytyksen kanssa niin, että liian suurta orgaanisen aineen kertymää ei vaihtimeen ehdi tapahtua (16). Kuvassa 17 esitetään Humus apojen poistumaa vahvasta anionihartsista elvytysajan funktiona. Kuvaajasta huomataan, että täydellinen poistuminen vaatii jopa 16 h ajan, mutta että 70 – 80 % humus hapoista poistuu hartsista 4 – 5 h kuluessa (4).



Kuva 19. Humus happojen poistuminen vahvasta anionihartsista suola, lipeä elvytyksessä (4).

Käsiteltävän veden laatu vaikuttaa humussuodattimen toimintaan. Korkean alkaliniteetin vesistä, joissa on korkeahko pH saavutetaan paremmat orgaanisen aineen poistoasteet, kun taas vesissä, joissa esim. saostuksen/flokkuloinnin jäljiltä vesi on hapanta. Veden sulfaattipitoisuus (kuva 18) vaikuttaa hartsissa orgaanisen aineen poistoon käytössä olevaan kapasiteettiin. Kalsiumin läsnäolo käsiteltävässä vedessä lisää orgaanisen aineen poistoa kalsiumin ja orgaanisen aineen kompleksin muodostumisen kautta (17). Natriumilla on vastakkainen vaikutus kuin kalsiumilla ja se voi myös hajottaa syntyneen kalsium kompleksin (5, 17).



Kuva 20. Kilpailevan anionin vaikutus TOC poistoon vahvalla anionihartsilla (4).

Humussuodattimilla on onnistuneesti käsitelty yli 20 mg TOC / l vesiä (4). Kyseisessä talousvesisovelluksessa TOC reduktio humussuodattimen yli on 80 % ja jäännös TOC 2,0 – 2,5 mg TOC / l.

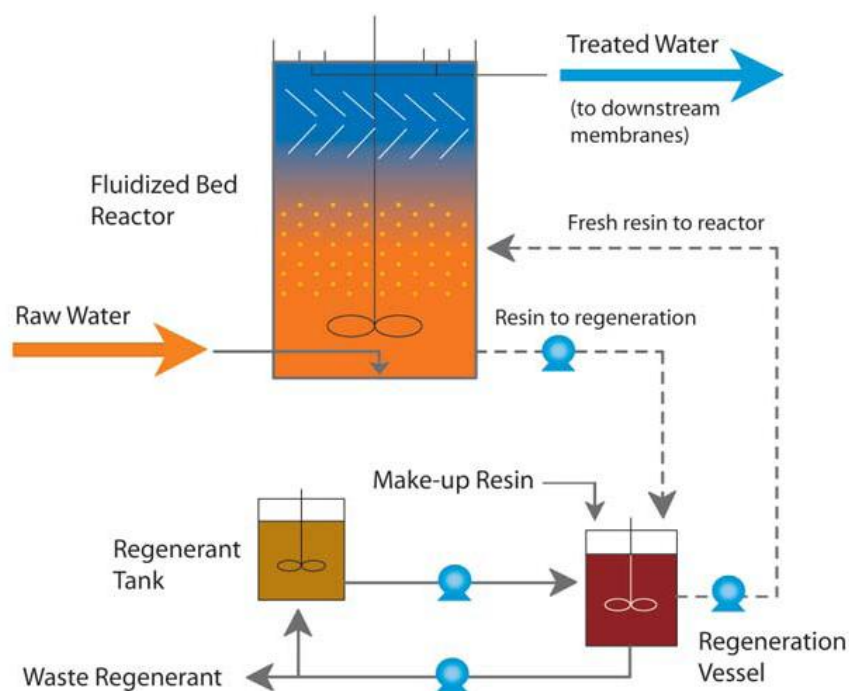
2.3.2 MIEX® prosessi

Ioninvaihtohartsia ensisijaisesti orgaanisen aineen poistoon hyödyntävä jatkuvatoiminen MIEX® (*Magnetic Ion Exchange*) prosessi on kehitetty *Orica Watercaren, Etelä Australian vesihuoltoyhdistyksen sekä CSIRO:n* yhteistyönä. Ioninvaihtohartsina prosessissa käytetään vahvaa makrohuokoista tyyppin I anionihartsia, jonka polymeerirunkoon on lisätty magneettinen komponentti. Prosessin tavoitteena on hyödyntää orgaanisen aineen poiston kannalta keskeiset, tunnistetut tekijät (16, 18):

- Kvaternäärinen amiiniryhmä on tehokkain funktionaalinen ryhmä orgaanisen aineen poistossa.
- Polyakryylirunko tarjoaa tehokkaimman orgaanisen aineen poistomahdollisuuden.
- Makrohuokoinen hartsi on geelihartsia parempi jatkuvatoimisessa prosessissa.

- Hartsin pieni partikkelikoko parantaa orgaanisen aineen poistoa, MIEX® hartsien keskiraekoko on 150 µm.

Prosessissa (kuva 18) orgaanisen aineen poisto tapahtuu sekoittimella varustetussa ioninvaihtoreaktorissa, jossa sekoittimella löyhänä pidetty hartsipatja tarjoaa mahdollisimman suuren ioninvaihto-/hartsipinta-alan tehostaen ioninvaihtoa sekä vähentää hartsien likaantumista. Käsiteltävä vesi ajetaan reaktoriin alhaalta (24 m/h), hartsipatjan alta. Kontaktiaika, jolla saavutetaan ioninvaihdon tasapainotila, on prosessissa 10 - 30 min. 50 % orgaanisen aineen poisto on käytössä olleella prosessilla saavutettu 1,3 min kontaktiajalla (16). Käsitellyn veden mukana nousevat hartsipartikkelit erotetaan estolevyillä, jotka on sijoitettu hartsipatjan päälle reaktorin yläosaan. Levyillä hartsi agglomeroituu magneettisen ytimensä ansioista ja laskeutuu takaisin reaktoriin (16).



Kuva 21. MIEX® prosessin virtauskaavio (19).

Reaktorista on tasainen, jatkuva hartsivirta ns. elvytysastiaan (0,1 %), jossa hartsi elvytetään 12 % NaCl liuoksella. Elvytetty hartsi palautetaan takaisin reaktoriin. Jatkuvatoimisen elvytyksen ansioista orgaanisen aineen kertyminen hartsiin pystytään pitämään vähäisenä. Suolaa prosessi käyttää 0,04 – 0,05 kg/m³ käsiteltä vettä. Jätevettä syntyy 0,2 – 0,3 l/m³ käsiteltä vettä (19).

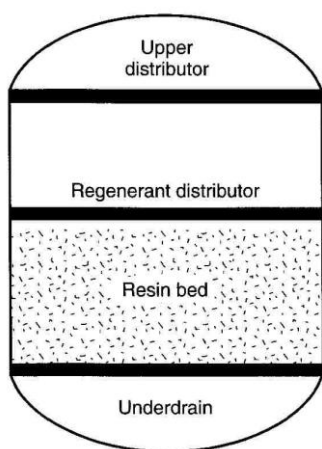
MIEX® prosessia on onnistuneesti käytetty esim. RO (*Reverse Osmosis*) laitosten esikäsittelynä perinteisen kemiallisen käsittelyn sijasta sekä korvamaan aktiivihiiliprosesseja (18). RO-kalvojen orgaanista likaantumista aiheuttaa ensisijaisesti liuennut ionisoitunut aines, eikä sameutena näkyvä niukkaliukoinen aine.

Tämä osa orgaanisesta aineesta voidaan poistaa tehokkaammin esim. ioninvaihdolla kuin perinteisellä saostuksella. Kirjallisuuden (16) ja laitetoimittajan antamat orgaanisen aineen poistoasteet MIEX® prosessille ovat hyviä (60 – 80 %) riippuen siitä, kuinka suuri osa orgaanisesta aineesta esiintyy vedessä ionisoituneena. Prosessin pääkäyttökohde on talous-/juomaveden valmistuksessa ennen kemiallista käsittelyä, jossa sillä on pystytty vähentämään koagulointikemikaalin annostelumääriä sekä kloorauksen sivutuotteena syntyviä, karsinogeenisia orgaanisia klooriyhdisteitä.

MIEX® prosessin tyyppinen jatkuvatoiminen ioninvaihto tarjoaa varteenotettavan vaihtoehdon perinteiselle humussuodattimelle. Jatkuvatoimisen prosessin etuja ovat tehokkaampi tilan ja elvytysuolan käyttö sekä käsitellyn veden tasainen laatu.

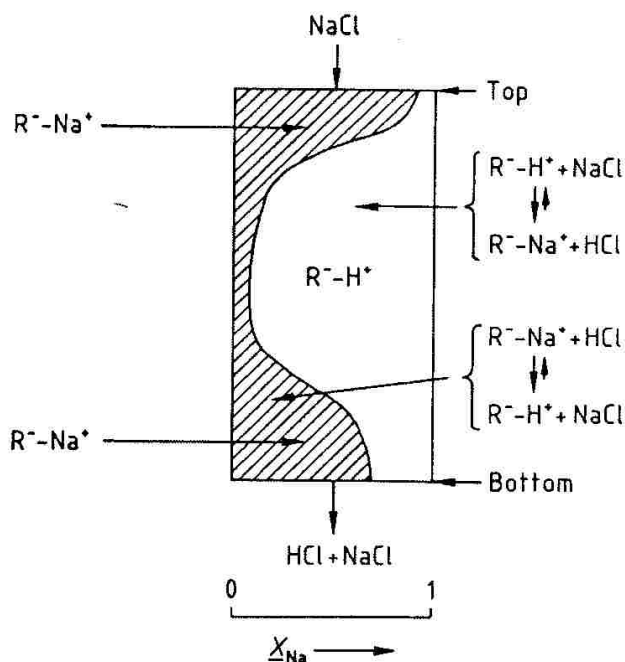
2.3.3 Myötävirta täyssuolanpoisto

Myötävirtaelvytteisessä ioninvaihtimessa (kuva 19) elvytyskemikaali virtaa samaan suuntaan kuin käsiteltävä vesi. Se on vanhin, parhaiten tunnettu ja yksinkertaisin prosessi valmistaa täyssuolapoistettua vettä. Myötävirtaelvytteisessä vaihtimessa joudutaan käyttämään suuria kemikaalimääriä, jotta virtaussuunnassa viimeisin hartsiosakin saadaan elvytettyä. Prosessin elvytystehokkuus (elvytyskemikaali eg/l / saavutettu käyttökapasiteetti eq/l) jää tästä syystä alhaiseksi.



Kuva 22. Myötävirtaelvytteinen ioninvaihdin (12).

Koska elvytyskemikaalivirtaus on samansuuntainen kuin käyttövirtaus työntyy elvytyksessä kaikki vaihdetut ionit läpi koko hartsipatjan jättäen aina elvyttämätöntä hartsia vaihtimen alaosaan johtaen havaittavaan ionivuotoon käyttöjakson aikana. Ionivuotoa aiheuttaa myös ns. ”itse-elvyttymis” mekanismi (kuva 20). Vahvassa kationinvaihtimessa jo hapoksi vaihdettu suola kohtaa elvyttymättömän osan vaihdinta irrottaen natriumia (Na^+) tuoteveteen. Suuret natriumvuodot lisäävät silikaatti (SiO_2) vuotoa anioninvaihtimesta.



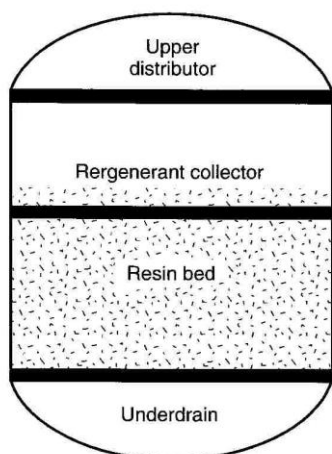
Kuva 23. Myötävirtaelvytteisessä kationinvaihtimessa tapahtuva "itse-elvytminen" (7).

Myötävirtaprosessissa vaihtimen yläosaan jätetään reilusti tilaa hartsin leijuttamiselle vastavirtahuuhtelussa. Tällä varmistetaan kiintoaineen ja hajonneen hartsin poistuminen. Vaikka myötävirtaprosessilla on muihin verrattuna huonompi käyttötalous (kemikaalinkulutus, jätevesi) ja sen tuottama vedenlaatu on hieman huonompi (ionivuoto), on se myös anteeksiantavampi kuin muut prosessit ja sitä voidaan käyttää likaisemmissa ja korkeammille orgaanisen aineen pitoisuuksille.

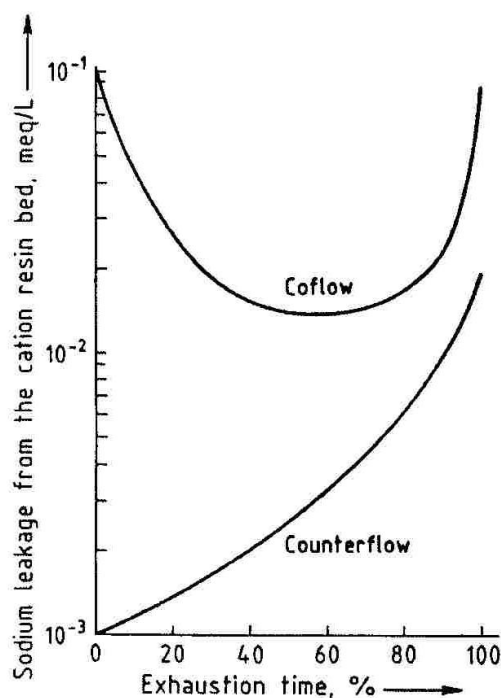
Puutteistaan johtuen myötävirtaprosessissa joudutaan käyttämään enemmän hartsia ja elvytyskemikaalia tuotettua vesimäärä kohden verrattuna muihin prosesseihin. Ylimäärät helpottavat orgaanisen aineen poistoa ja eritoten hartsin likaantumisen ehkäisyä.

2.3.4 Vastavirta täyssuolanpoisto

Myötävirtaelvytteisen prosessin puutteiden korjaamiseksi kehitettiin vastavirtaelvytteinen ioninvaihtoprosessi (kuva 21). Vastavirtaelvytteisessä prosessissa elvytyskemikaali virtaa käyttövirtaukseen nähden vastakkaisesta suunnasta, yleensä alhaalta ylöspäin. Näin puhtain elvytyskemikaali kohtaa aina puhtaimman osan hartsipatjasta. Tuloksena saavutetaan parempi käyttötalous ja pienempi ionivuoto (kuva 22). Myötävirtaelvytteisen prosessin tavoin ovat vastavirtavaihtimien vaippakorkeus ja tyhjä tila hartsipatjan yläpuolella suuri. Tehokas vastavirtahuuhtelu on mahdollinen kuten myötävirtaprosessissa.



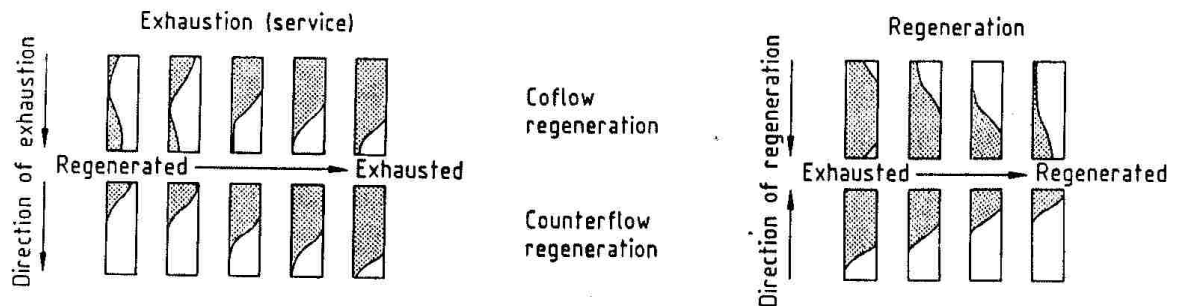
Kuva 24. Vastavirtaelvytteinen ioninvaihdin (12).



Kuva 25. Myötävirta- ja vastavirtaprosessin natrium vuoto vahvasta kationinvaihtimesta samalla kemikaalimäärällä $10 \text{ ppb Na} = 4,4 \times 10^{-4} \text{ meq/l}$ (7).

Alhaalta ylöspäin virtaava elvytysvirtaus ei saa liikuttaa hartsipatjaa. Tästä syystä vaihtimeen tuodaan joko vastapainevesi tai harvemmin vastapaineilma, joka estää patjaa liikkumasta kemikaalisyötön aikana. Patjan päästessä liikkumaan heikkenee elvytystulos huomattavasti. Jotta vastapaine saadaan tuotettua vaihtimeen, on elvytyskemikaalin keräysputkisto upotettava hartsipatjaan, yleensä noin 15 - 30 cm syvyyteen. Putkiston päälle jäävä hartsi ei osallistu ioninvaihtoon, mutta toimii kiintoaineen suodattimena. Koko hartsipatjaa ei huuhdella vastavirtaan jokaisen elvytyksen yhteydessä. Tällöin hartsipatja ei sekoitu ja parhaiten elvytetty hartsiosa on aina alimmaisena (kuva 23). Hartsipatjan yläosa kemikaalinkeräysputkiston

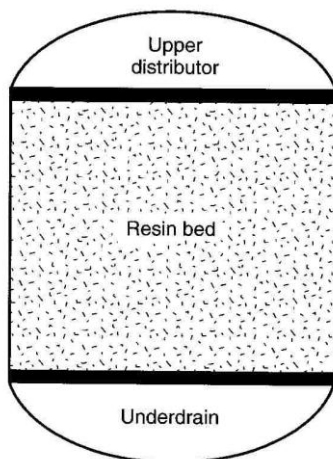
yläpuolelta huuhdellaan vastavirtaan jokaisen elvytyksen yhteydessä. Koko patjan vastavirtahuuhtelun yhteydessä suoritetaan 2 – 3 x elvytys normaalin nähden.



Kuva 26. Elvyttyneen (vaalea) ja ehtyneen (tumma) hartsialueen sijainti käyttöjakson aikana myötävirta- ja vastavirtaprosessissa (7).

2.3.5 Pakattu peti

Pakatussa pedissä (kuva 24) elvytysvirtaus on aina vastavirtaan. Hartsipatja täyttää vaihtimen kokonaan, mikäli käyttövirtaus on alhaalta ylös ja elvytys ylhäältä alas (*Amberpack*), tai lähes kokonaan, jos käyttövirtaus on ylhäältä alas ja elvytysvirtaus on alhaalta ylös (*UpCore*). Hartsitäytössä on otettava huomioon hartsin tilavuuden muutokset eri vaiheessa käyttöjaksoa. Elvytetyn ja ehtyneen hartsin välinen kokoero voi olla jopa 20 %. Mikäli elvytysvirtaus on ylhäältä alas, on elvytyskemikaalin tehokas jakautuminen hoidettu erityisillä kaksitoimisuuhtimilla. Suuttimet mahdollistavat elvytyksen optimoinnin tarvittavan kemikaalimäärän ja pitkän kontaktiajan suhteen.



Kuva 27. Pakattu peti (12).

Ajettaessa elvytysvirtaus alhaalta ylös on ennen kemikaalisuuttoa pakattava peti vaihtimen yläosassa olevaa kelluvaa inerttiä hartsia vasten. Elvytysvirtaus voi olla pienempi kuin ns. pakkausvirtaus ilman, että peti putoaa alas tai pääsee liikkumaan elvytyksen aikana. Tämä mahdollistaa kontaktiajan pidentämisen halutulla kemikaalimäärällä tehokkaamman elvytyksen aikaansaamiseksi. Tässä

prosessivaihtoehdossa kontaktiaika on perinteisesti kuitenkin lyhyempi kuin ns. *Amberpackissa*. Edellä esitelty prosessi voidaan vastavirtahuuhdella. Vaihtimissa käytetyn inertin hartsin tulee olla tarpeeksi pientä, jotta ioninvaihtohartsi ei karkaa sen läpi viemäriin, mutta tarpeeksi suurta päästääkseen kiintoaineen ja hajonneet hartsin kappaleet poistumaan pedistä.

Pakatuissa pedeissä, joissa käyttövirtaus on alhaalta ylös, leijuu patja käyttövirtauksessa. Tällöin kiintoaines jakautuu tasaisesti koko patjaan ja syntyvä painehäviö on pienempi kuin muissa prosesseissa joissa kiintoaineet kerrostuvat hartsipatjan pintaan noin 5 cm syvyydeltä (21). Edellä mainitussa pakatussa pedissä ei ole mahdollisuutta vastavirtahuuhdeltuun ja vaikka osa käyttöjakson aikana kertyneestä kiintoaineesta poistuukin elvytysten aikana kemikaalisuutuksen mukana (noin 7 %) (20), on hartsi säännöllisesti poistettava vaihtimesta erilliseen pesusäiliöön, jossa kiintoaineen erotus vastavirtahuuhdellalla suoritetaan.

Pakatut pedit yhdessä pienen partikkelikokojakauman hartsien kanssa mahdollistavat erittäin tehokkaan kemikaalinkäytön ja tuottavat parhaimmillaan varsin hyvälaatuista vettä pienillä jätevesimäärillä. Prosessit ovat kuitenkin alttiimpia toimintahäiriöille kuin yksinkertaisemmat vaihtoehdot. Elvytysten aikainen vedenkäyttö saatetaan viedä niin minimiin, että elvytyskemikaalin ja hartsin välinen kontaktiaika jää liian lyhyeksi kaikkein hitaimmin diffundoituvien ionien poistumiseksi. Tällaisia ovat juuri orgaaniset yhdisteet ja joissain tapauksissa myös silikaatti (SiO_2), joka poistuu anioninvaihtimesta vasta viimeisien ionien joukossa elvytysuunnasta riippumatta (21).

2.4 Elvytys

Ioninvaihtosykli koostuu käyttöjaksosta sekä elvytyksestä. Elvytys on prosessivaihe, jossa käyttöjakson aikana ioninvaihtimeen sidotut ionit poistetaan hartsista ja hartsit saatetaan sellaiseen tilaan, että se on valmis uuteen käyttöjaksoon. Elvytys koostuu useasta eri vaiheesta, joiden tarkkailu hyvän käsittelyn veden laadun takaamiseksi on jopa tärkeämpää kuin käyttöjakson aikainen tarkkailu. Riippuen hieman käytetystä prosessista, on elvytyksestä eroteltavissa päävaiheet:

- vastavirtahuuhtelu
- elvytyskemikaalin syöttö
- syrjäytys
- loppupesu
- kiertopesu

Vastavirtahuuhtelu on käyttöjakson jälkeinen noin 15 min kestävä toimenpide, jossa patjaa leijuttavalla virtauksella vaihtimesta poistetaan käyttöjakson aikana sinne kertynyt kiintoainne. Huuhtelulla peti myös väljennetään (tehdään irtonaisemmaksi) kemikaalisyöttöä varten.

Elvytyskemikaalina täyssuolanpoistossa käytetään rikkihappoa (H_2SO_4) ja suolahappoa (HCl) kationinvaihtimissa sekä natriumhydroksidia, lipeää (NaOH) anioninvaihtimissa. Kationinvaihtimissa happoa ajetaan yleensä noin 50 – 120 g/l hartsia riippuen elvytyssuunnasta ja haposta. Jos syöttövesi sisältää suuria määriä kovuutta ja käytetään rikkihappoa, saatetaan joutua turvautumaan ns. portaittaiseen elvytykseen (hapon väkevyys nousee asteittain) kipsi ($CaSO_4$) saostumisen ehkäisemiseksi.

Orgaanisen aineen poiston kannalta anioninvaihtimen elvytys on merkitsevä. Anioninvaihtimet elvytetään tyypillisesti 4 % natriumhydroksidiliuoksella. Kemikaalia ja vaihdinta saatetaan lämmittää 40 – 45 °C, jopa 50 °C asteeseen paremman SiO_2 poiston aikaansaamiseksi. Riippuen prosessista kemikaali johdetaan vaihtimeen joko myötävirtaan tai vastavirtaan. Jos täyssuolanpoistosarjassa on sekä vahva anioni että heikko anioni, johdetaan kemikaali ensin vahvaan ja sitten heikkoon. Heikko anioninvaihdin elpyy helposti vahvan anionin ”jätelipeälläkin”. Tällä tavalla saavutetaan parempi kemikaalitalous. Epäorgaaniset anionit poistuvat hartsista nopeasti kontaktiajan kemikaalin ja hartsin välillä ollessa orgaanisen aineen poistumisen kannalta kriittinen. Tehokkaaseen kemikaali- ja vesitalouteen pyrkivistä prosesseista ns. *UpCore* on kontaktiajan suhteen vaikeimmassa asemassa. Se johtuu siitä, että elvytyskemikaalivirtauksen on oltava kyllin suuri pitääkseen hartsipatja pakattuna. Tämä johtaa vääjäämättä lyhyempiin kontaktiaikoihin kuin muissa prosesseissa. Taulukossa 6 esitetään eräiden käytössä olevien täyssuolanpoistolaitosten vahvojen anioninvaihtimen kemikaalinkäyttö per elvytys.

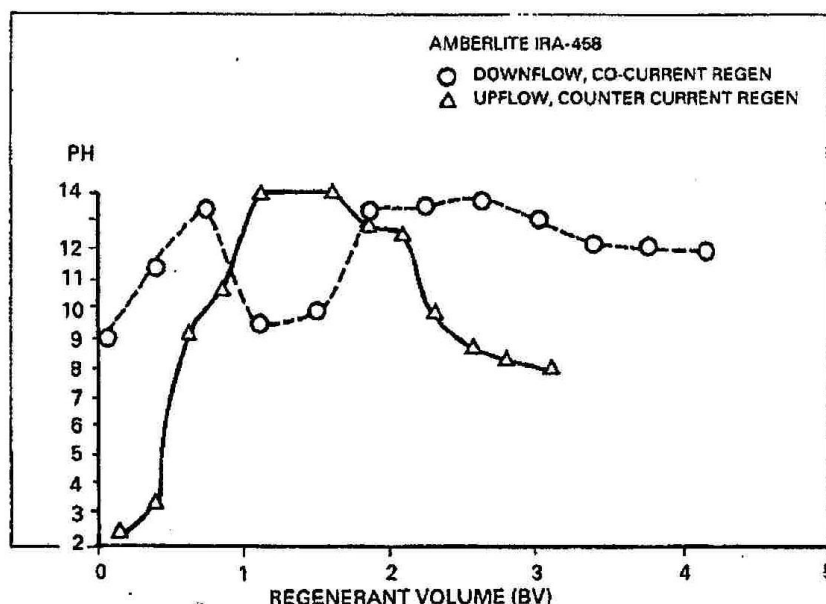
Taulukko 6. Myötävirta- ja UpCore prosessin vahvan anionin elvytyksen kemikaalisyöttö, esimerkki.

	Myötävirta	UpCore
Elvytysaste	139 g/l hartsia	72 g/l hartsia
Kemikaalinsyöttö	50 min	24 min
Syrjäytys	85 min (2,5 BV)	65 min (7 BV)
käytetty kapasiteetti	0,45 ekv/l	0,56 ekv/l
Kokonaisaika	135 min	89 min

Taulukossa 6 esitetyt arvot ovat ääriesimerkki eroista käytettyjen prosessien kesken. UpCoren suuri syrjäytysmäärä perustuu siihen, että prosessissa ei ole ns. pesuvaihetta, vaan vaihdin otetaan käyttöön kierrätyksen kautta sekä siihen, että heikko anioni on sijoitettu samaan vaihtimeen.

Merkittävää on, että yleisestikin pakatuissa pedeissä ja vastavirtaelvytteisissä anionivaihtimissa elvytyskemikaalin ja hartsin välinen kontaktiaika jää huomattavasti vähäisemmäksi kuin myötävirtaprosesseissa. Aikaisemmin esitettiin kuvaaja humushapon poistumisesta vahvasta anionivaihtimesta kemikaalisyötön funktiona (kuva 17). Kuvaajasta huomataan, että ero noin 24 min ja 50 min kemikaaliajon suhteen voi olla jopa 20 %.

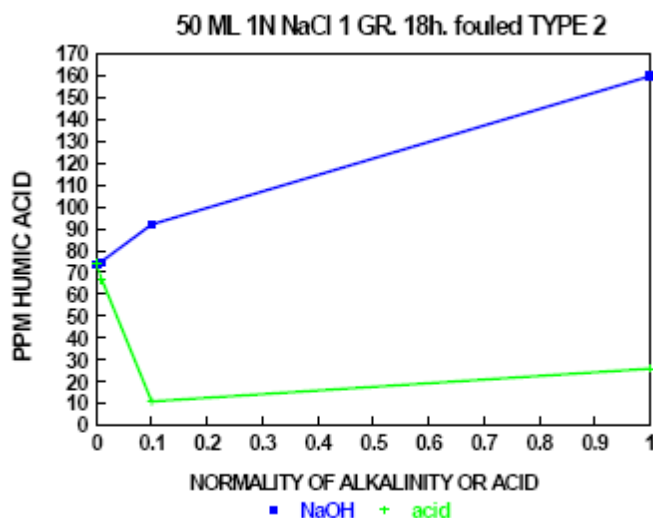
Elvytysvirtauksen suunta vaikuttaa pH:n käyttäytymiseen hartsipatjassa elvytyksen aikana. E. Zaganiaris ja G.H. Beasley (21) tutkivat elvytyssuunnan vaikutusta SiO₂ saostumiseen vahvassa anioninvaihtimessa natriumhydroksidielvytyksen aikana. Vaihdin oli ehdytetty kloridia (Cl⁻), bikarbonaattia (HCO₃⁻) ja silikaattia (SiO₂) sisältävällä vedellä. Tutkimuksen yhtenä tuloksena syntyi kuvaaja (kuva 25) pH:n muuttumisesta poistuvassa elvytyskemikaalissa.



Kuva 28. pH:n muuttuminen vahvan anioninvaihtimen elvytyksen aikana, kemikaalisyöttö (21).

Vastavirtaelvytyksessä puhdas NaOH irrottaa ensimmäisenä alimpana olevan SiO_2 hartsista. SiO_2 pysyy liukoisena kunnes vaihtimen se osa, jossa bikarbonaatti (HCO_3^-) on sitoutuneena, saavutetaan. Tällöin tapahtuu bikarbonaatin elpyminen ja elvytyskemikaalin pH puskuroituu alueelle 8 - 12 ja SiO_2 saostumisen riski on suuri. Alhaisen pH:n elvytyskemikaali saavuttaa vaihtimen ylimmän osan, jossa mm. orgaaninen aine on sitoutuneena. Näissä olosuhteissa orgaanisen aineen elpyminen ei ole tehokkaimmillaan. Kuvassa 29 esitetään kuvaaja kokeesta, jossa elvytyskemikaalin pH:ta pudotettiin lisäämällä happoa anioninvaihtimen elvytykseen. Kuvaajasta huomataan, kuinka orgaanisen aineen poistuma elvytyksessä heikkenee olosuhteiden muuttuessa happamiksi.

Myötävirtaelvytyksessä hartsipatjan yläosassa olevat orgaaniset aineet ja esim. se osa kloridia (Cl^-), joka on vuotanut edellä olevasta heikosta anionista kohtaa puhtaan elvytyskemikaalin ja diffuusio ulos hartsista alkaa. Kloridilla se on nopeaa, orgaanisella aineella hitaampaa. Elvytyskemikaalin edetessä ei vaihtoa bikarbonaattiin ja silikaattiin tapahdu. Silikaatti elpyy vasta NaOH-ylimäärällä ja yläosan orgaaninen aine kohtaa koko kemikaalisyötön ajan puhtaan elvytyskemikaalin. Jos prosessissa on heikko anioninvaihdin ennen vahvaa ja elvytyksessä kemikaali ajetaan tähän vahvaan anioninvaihtimesta voi siellä käyttöjakson jäljiltä oleva hapan vesi myös saostaa esim. orgaanista ainesta (21).



Kuva 29. Suolaelvytyksen tehokkuuden muutos emäksisissä ja happamissa olosuhteissa, koetilanne (4).

Syrjäytyksen tarkoitus on kemikaalisyöttöä vastaavalla virtauksella poistaa elvytyskemikaali hartsipatjasta. Syrjäytys on osa kemikaalisyöttöä siihen asti kunnes kemikaali on poistunut lisäten siten kontaktiaikaa. Tyypillisesti käytetään 2,5 - 3 BV:n (*Bed Volume, pettilavuus*) syrjäytysvesimääriä.

Loppupesussa vaihdin saatetaan käyttökuntoon seuraavaa käyttöjaksoa varten. Pesua jatketaan, kunnes täyssuolanpoistolaitoksen tuottaman veden laatu on vaaditulla tasolla.

Loppupesu tehdään joko ajamalla käyttövirtauksella vettä kationinvaihtimen ja anioninvaihtimien läpi viemäriin, kunnes johtokyky käsitellyssä vedessä on riittävän alhainen ja jatketaan tästä ns. kiertopesulla, jossa käsitelty vesi palautetaan vahvan anioninvaihtimen jälkeen kationinvaihtimen eteen tai pelkällä kiertopesulla. Jättämällä viemäriin pesu pois ja suorittamalla vain kiertopesu on tuotetun jäteveden määrä huomattavasti pienempi.

Orgaanisen aineen poiston kannalta loppupesun suorittaminen pelkällä kiertopesulla on ongelmallinen. Orgaaninen aine saattaa syrjäytyksen jäljiltä olla vielä vaihtimessa, ei enää hartsissa, mutta vedessä. Kiertopesun alkaessa tämä hitaimmin diffundoituva osa jää kiertämään prosessista poistumatta. Tehtyjen havaintojen perusteella (Teollisuuden Vesi) tämä on mahdollista.

3 IONINVAIHTOHARTSIEN LIKAANTUMINEN

3.1 Orgaanisen likaantumisen tunnusmerkit

Ioninvaihtohartsit likaantuvat käytössä. Likaantuminen voi olla niin vähäistä, ettei sillä ole merkitystä hartsin käyttöikään, vaan vaihtovälin määräävä kapasiteetin menetys johtuu muusta syystä. Vaihtoehtoisesti hartsin likaantuminen voi olla nopeakin prosessi ja vaikuttaa täyssuolanpoistolaitoksen toimintaan lyhyellä aikavälillä. Taulukossa 9 esitetään yhteenveto ioninvaihtohartseja likaavista komponenteista ja niiden lähteistä.

Taulukko 7. Yhteenveto ioninvaihtohartseja likaavista komponenteista ja niiden lähteistä (22).

Likaava komponentti	Lähde	Aiheutuvat ongelmat
Vahva kationi, heikko kationi		
kiintoaine	syöttövesi	suuri painehäviö, huonontunut kinetiikka
kalsium, barium	kovuus - H ₂ SO ₄ elvytys	pidentynyt huuhtelu, lyhentynyt anionijakso
rauta	syöttövesi	huonontunut kinetiikka
mikrobiologinen toiminta	syöttövesi	suuri painehäviö
polymeerit, alumiini	KemPu laitos	huonontunut kinetiikka, hartsin paakkuuntuminen
Vahva anioni, heikko anioni		
TOC	syöttövesi, riittämätön elvytys	pidentynyt huuhtelu, Na vuoto anionista
rauta	syöttövesi	huonontunut kinetiikka
mikrobiologinen toiminta	syöttövesi	suuri painehäviö
silikaatti	riittämätön elvytys	kasvava silikaattivuoto

Orgaaninen likaantuminen on yleensä se syy, miksi anioni hartsien käyttöikä jää odotettua lyhemmäksi. Johtuen hartsin ja orgaanisen aineen luonteesta likaantuminen on ensisijaisesti vahvan anionin ongelma. Korkean DVB % omaavat styreeni geelihartsit ovat alttiimpia orgaaniselle likaantumiselle, kun taas akryylihartseilla likaantuminen on harvinaisempaa. Ioninvaihdon syöttöveden LC-OCD spektrin avulla määritettyjen humuksen keskimääräisen moolimassan ja aromaattisuuden kasvaessa anionihartsin likaantumisriski kasvaa.

Orgaaninen likaantuminen on seurausta siitä, että käyttöjakson aikana anionihartsiin sitoutunut aines ei poistu täysin elvytyksen aikana, vaan jakso jaksolta kerääntyy hartsiin tukkien ioninvaihtokohtia. Anionihartsin orgaaninen likaantuminen näkyy (14, 23):

- Elvytyksessä käytetyn/tarvittavan pesuveden määrän kasvuna.
- Hartsissa olevan orgaanisen, likaavan komponentin karboksyyli-ryhmä muuttaa luonnettaan pH:n muuttuessa. Elvytyksen aikana karboksyyli-ryhmä reagoi anioninvaihtimen elvytykseen käytetyn lipeän (NaOH) natriumin kanssa muodostaen natriumkarboksylaattia. pH:n laskiessa ajojakson aikana natrium vapautuu käsiteltävään veteen heikentäen sen laatua.
- Käsitellyn veden johtokyky nousee ja pH putoaa orgaanisten happojen vuotaessa käsiteltävään veteen.
- Orgaanisen likaantumisen edetessä edelleen SiO₂-vuoto vahvasta anioninvaihtimesta kasvaa sekä
- käyttökapasiteetti pienenee huomattavasti.

Taulukossa 8 esitetään *Dowex:in* hartseille annettuja orgaanisen aineen poistoasteita sekä kuormitettavuutta. Taulukossa 9 taulukon 8 tietojen pohjalta esitetään esimerkkilaskenta teollisuudessa käytössä olevalle ns. *Amberpack* täyssuolanpoistolaitokselle.

Taulukko 8. Dowex hartseille annettuja poistoasteita sekä kuormitettavuuksia (24).

Dowex hartsit, orgaaninen kuormitus					
Hartsi	tyyppi	ilmoitettu reduktio	geelifaasin vesipitoisuus	kapasiteetti ilman suolapesua g TOC / l hartsia	kapasiteetti suolapesun kanssa g TOC / l hartsia
Marathon WBA	heikko styreeni makrohuokoinen	65 %	-	3,1	-
Marathon A	vahva styreeni tyyppi I geeli	65 %	60 - 72 %	0,6	1,0
Marathon 11	vahva styreeni tyyppi I geeli	60 %	48 - 58 %	0,8	1,5
Marathon A LB	vahva styreeni tyyppi I geeli	70 %	50 - 56 %	0,6	1,0
Marathon MSA	vahva styreeni tyyppi I makrohuokoinen	75 %	-	1,0	1,7
Marathon 550A	vahva styreeni tyyppi I geeli	75 %	55 - 65 %	0,2	0,4

Taulukko 9. Taulukon 8 pohjalta laskettu esimerkkitalanne täyssuolanpoistolaitokselle (24).

		Normaali tilanne		Kohonnut TOC syötössä ja heikko reductio heikossa anionissa		Alhaisempi TOC sisään ja korkea reductio kummasakin vaihtimessa	
Jakson pituus		3500 m ³		3500 m ³		3500 m ³	
syöttöveden TOC		3,2 mg/l		4,0 mg/l		2,7 mg/l	
heikon anionin reductio		65 %		30 %		70 %	
syöttö vahvaan anioniin		1,12 mg/l		2,8 mg/l		0,61 mg/l	
vahvan anionin reductio		60 %		65 %		75 %	
läpi tuleva TOC		0,45 mg/l		0,98 mg/l		0,20 mg/l	
Likaantumisen arvionti							
Heikkoa anionihartsia	10 000 l	0,7	g TOC / l hartsia	0,4	g TOC / l hartsia	0,7	g TOC / l hartsia
Vahvaa anionihartsia	10 500 l	0,2	g TOC / l hartsia	0,6	g TOC / l hartsia	0,2	g TOC / l hartsia

Taulukossa 9 esitetty esimerkkilaskenta kuvaa realistisia olosuhteiden muutoksia täyssuolanpoistolaitoksella ja näiden muutosten vaikutusta lopullisen veden laatuun ja hartsin likaantumismahdollisuuteen, kun arviointityökaluina on hartsitoimittajan antamia lähtötietoja. Tarkastelusta nähdään, että vahva anioni saattaa altistaa irreversiibelille orgaaniselle likaantumiselle ilman säännöllistä suolapesua. Vahvaa anionina edeltävän vaihtimen orgaanisen aineen poistotehokkuudella on likaantumisen ehkäisyssä erittäin suuri merkitys.

Hartsin orgaanisen likaantumisen ehkäisevää hartsivalintaa varten on kehitetty ns. likaantumisindeksi. On huomattava, että likaantumista kestävä harts ei ole yhtä kuin tehokkaasti orgaanista ainetta poistava harts. Likaantumisindeksi N lasketaan seuraavasti (7):

$$N = \frac{\text{mg KMnO}_4}{\text{meq/l epäorgaanisia anioneja}}$$

N arvojen perusteella hartsit kestävät orgaanista likaantumista taulukon 10 mukaisesti.

Taulukko 10. Anionihartsien kestävyys orgaanista likaantumista vastaan (7).

Hartsityyppi	N
styreeni geeli tyyppi I	2
styreeni makrohuokoinen tyyppi I	4
styreeni geeli tyyppi II	6
styreeni makrohuokoinen tyyppi II	8
akryyli vahva anioni	20
styreeni heikko anioni	20
akryyli heikko anioni	40

Orgaanista likaantumista voidaan arvioida laboratoriossa tehtävien likaantumismääritysten avulla. Määrittämisessä hartsissa oleva orgaaninen aine pestään pois standardin mukaisesti ja analysoidaan. Likaantumisen aste saadaan vertaamalla TOC määrää hartsinäytteen massaan standardin D-5042-90 (*Standard Test Method for Estimating the Organic Fouling of Particulate Anion Exchange Resins*) mukaisesti (taulukko 11).

Taulukko 11. Likaantuneisuusluokitus, D-5042-90.

c/g märkää hartsia	Likaantumisen aste *)
0...1	erittäin matala
1...2	matala
2...5	kohtuullinen
5...10	voimakas
10 tai enemmän	vakava

3.2 Suolapesu

Anionihartsin kapasiteettia ja eritoten sen vahvaa kapasiteettia voidaan palauttaa, jos orgaaninen aine saadaan ulos hartsista. Suolapesu on edellä kappaleessa 2.3.1 kuvatus kaltaisen NaCl elvytys/pesun variaatio normaalisti OH⁻-syklissä toimivalle anioninvaihtimelle.

Suolapesussa hartsia perinteisesti pidetään lämmitetyssä (50 °C), alkaloidussa suolaliuoksessa (1 % NaOH ja 10 % NaCl) muutamasta tunnista useampaan, pisimpien käsittelyiden kestäessä ns. ”yön yli”. Suolapesun onnistumista ja riittävää kestoaikaa tulisi seurata elvytysjäteveden värin muutoksesta, TOC mittauksilla ja hartsin värin muutoksesta (kuva 26).



Kuva 30. Suolapestyn (oikea) ja orgaanisesti likaantuneen (vasen) hartsin välillä saattaa olla hyvinkin selkeä värierö (23).

Suolapesun alussa helpoiten irtoava orgaaninen aines värjää elvytysjäteveden keltaiseksi (fulvohapot), värin tummuessa ajan kuluessa, kun molekyylikooltaan isommat humushapot irtoavat hartsista (23). Jäteveden värin muututtua kirkkaaksi saattaa se edelleen sisältää suuriakin määriä orgaanista ainetta.

4 HARTSIKOEET JA LC-OCD

Osana tätä selvitystä Teollisuuden Vesi teki joukon hartsikokeita ja teetti Rauman (Oy Metsä-Botnia Ab) ja Kotkan (Stora-Enso Oyj) lisävesiprosessista aiemmin esitetyt LC-OCD analyysit.

Hartsikokeet jaettiin kahteen osaan; Raumalla ja Kotkassa käytössä olevien hartsien tutkimiseen (orgaaninen likaantuminen, kapasiteetti) sekä uusien, tavallisten kaupallisten hartsien tutkimiseen (orgaaninen kapasiteetti). Tarkoituksena tutkimuksissa oli määrittää kyseisten hartsien toimintaedellytykset olosuhteissa, joissa syöttövedessä on korkea orgaanisen aineen pitoisuus. Uusien hartsien orgaanisen kapasiteetin määrittämisessä käytettiin Rauman kemiallisesti käsiteltyä vettä.

Rauman ioninvaihtoprosessi on ns. *Amberpack*. Kotkan täyssuolanpoistolaitos toimii myötävirtaprosessina. Tulokset käytössä olevien hartsien tutkimuksista esitetään taulukossa 12. Vahvojen anionien käyttöiät ovat samaa luokkaa. Rauman heikko anioni on otettu käyttöön vain 1 – 2 viikkoa ennen analysointia Kotkan hartsin ollessa vanhempi. Kotkan vahvan anionin näyte oli otettu hartsipatjan yläosasta eikä edusta koko vaihdinta. Prosessissa vahva anioninvaihdin toimii tuottaen vaaditun tasoista vettä. Se oli myös kohtalaisen vahvasti orgaanisesti likaantunut. Kapasiteettimääritys ennen orgaanisen aineen poistoa osoitti hartsin olevan toimintakyvytön, kapasiteetin ollessa 0 eq/l. Orgaaninen aine poistettiin hartsista hapettavalla kemikaalilla (persulfaatti). Taulukossa 11 esitetään käsittelyn jälkeisen kapasiteettimäärityksen tulos. Määrityksestä huomataan orgaanisen likaantumisen aiheuttaman kapasiteetin laskun olevan palautettavissa.

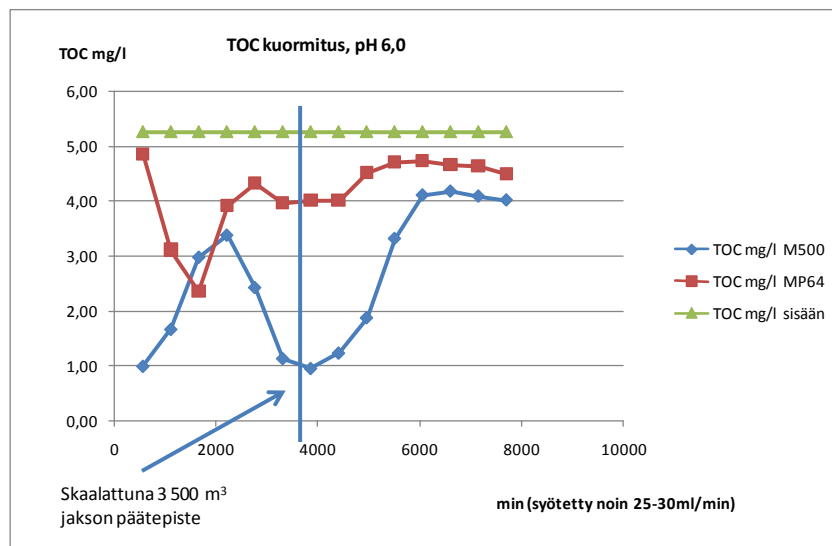
Taulukko 12. Likaantuneisuusluokitus, D-5042-90 ja kapasiteettimääritykset, Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins.

	Kotka heikko anioni (MP64)	Rauma heikko anioni (MP64)	Kotka vahva anioni * (M500)	Rauma vahva anioni (M500)	uusi heikko anioni	uusi vahva anioni
vahva kapasiteetti (eq/l)	0,08	0,21	0,8	0,69	0 - 0,3	1,1 - 1,3
kokonaiskapasiteetti (eq/l)	0,9	1,15	1,13	0,86	1,2	1,1 - 1,3
orgaaninen likaantuminen (C/g hartsia)	1,06	0,14	2,3	1,13	-	-
likaantumisen aste	matala	erittäin matala	kohtuullinen	matala		

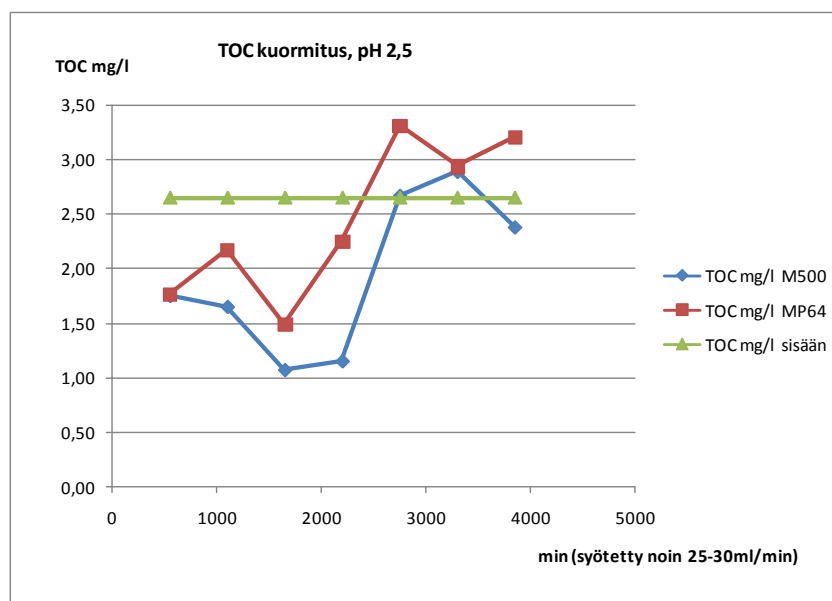
* = Kotkan vahvan anionin kapasiteetit orgaanisen likaantumisen poiston jälkeen.

Uusilla hartseilla (MP64, heikko/keskivahva styreeni makrohuokoinen anioni ja M500, vahva styreeni geeli anioni) tehtiin orgaanisen aineen kapasiteettikoe läpivirtauskokeena 2 g hartsinäytteille käyttäen Rauman kemiallisesti käsiteltyä vettä pH:ssa 6,0 ja 2,5 (kationivaihdettu) TOC pitoisuudet olivat vastaavasti 5,26 mg/l ja 2,53 mg/l. Ennen kokeita hartseissa valmistuksen jäljiltä oleva orgaaninen aine pestiin

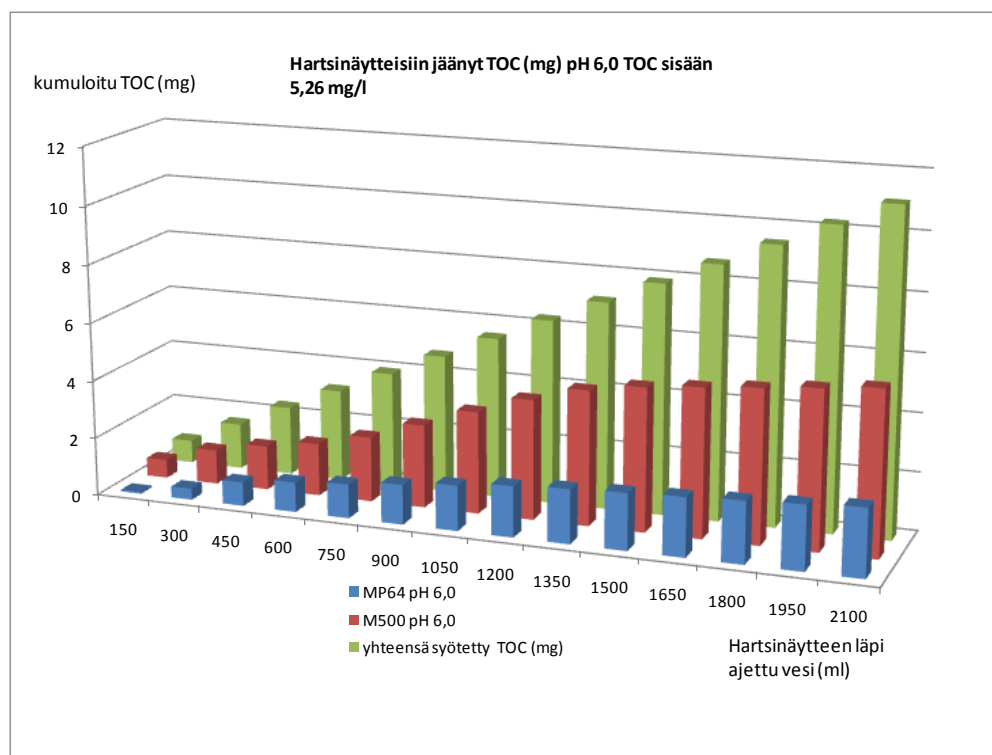
pois. Hartsit elvytettiin OH^- -muotoon. Virtausnopeudet läpivirtauskokeessa olivat M500 150 m/h ja MP64 93 m/h. Kokeiden tuloksia esitetään kuvaajissa 31 – 34.



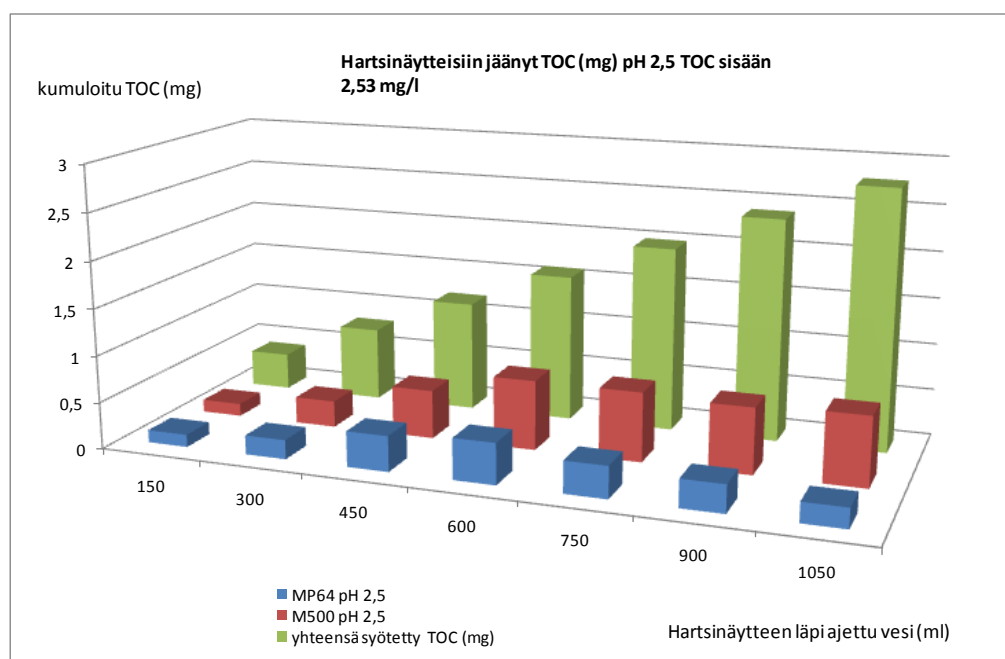
Kuva 31. Uusien hartsien TOC kuormitus pH 6,0 koetilanne.



Kuva 32. Uusien hartsien TOC kuormitus pH 2,5 koetilanne.



Kuva 33. Uusien hartsien TOC kuormitus, hartsiin kokeen aikana jäänyt orgaaninen aine, pH 6,0 koetilanne.



Kuva 34. Uusien hartsien TOC kuormitus, hartsiin kokeen aikana jäänyt orgaaninen aine, pH 2,5 koetilanne.

Laboratoriomittakaavan läpivirtauskokeissa hartsipatjan paksuus jää liian matalaksi ja virtausnopeus liian suureksi, jotta tulokset olisivat sellaisenaan suhteutettavissa prosessimittakaavaan. TOC reduktiot ovat myös pienempiä kuin prosessissa.

Tuloksista huomataan kuitenkin, että:

- Korkeammassa pH:ssa saavutetaan vahvassa anionissa parempi orgaanisen aineen poisto.
- Matalammalla pH:lla kumpikin hartsi antaa koejakson aikana (1 050 ml, 226 min $\approx$ 3 500 m³) ulos korkeamman TOC pitoisuuden kuin syötössä. Vahvan anionin kohdalla kyse on todennäköisemmin orgaanisen aineen esiintymisestä vedessä osittain ionisoitumattomana. Heikon anionin kohdalla ilmiö johtuu lisäksi suuremmasta kuormittavasta ionimäärästä neutraalien epäorgaanisten suolojen ollessa nyt kationivaihtimen jälkeen mineraalihappoina jääden heikkoon anioniin. Huomattavaa on, että tämä on heikon anionin normaali toimintaympäristö.
- Heikon anionin orgaanisen aineen poistotehokkuus on huonompi kuin vahvan.
- Rauman 3 200 m³ jakson pituuteen suhteutettuna orgaaninen jo hartsiin sidottu aine ei vuoda käsiteltyyn veteen vaikka vuotoa heikosta anionista tapahtuisikin.
- pH:ssa 6,0 (vahvan anionin todellinen toimintaympäristö) koejakson kokonaisreduktio on 65 % (taulukko 13).

Taulukko 13. Uusien hartsien orgaaninen aineen poistokoe.

	pH 6,0 TOC 5,26 mg/l		pH 2,53 TOC 2,65 mg/l	
	MP64	M500	MP64	M500
keskimääräinen TOC reduktio	28 %	65 %	8 % *	27 %
jakson aikana hartsiin jäänyt TOC	0,5 g/l hartsia	1,2 g/l hartsia	0,07 g/l hartsia	0,26 g/l hartsia

* = reduktio oli 28 % ennen orgaanisen aineen läpituloa kesken koejaksoa.

Teetetyt LC-OCD analyysiraportit on esitetty kokonaisuudessa liitteissä 1-3.

Raporttien ioninvaihtoa koskevasta osiosta voidaan todeta, että:

- Rauman humussuodatin ei toimi, LC-OCD-analyysitulosten perusteella humussuodattimen orgaanisen aineen reduktio tulisi olla noin 60 % - 65 %.
- Anionihartsit poistavat erittäin tehokkaasti poistettavissa olevat jakeet (taulukko 14) läpi tulevan orgaanisen aineen ollessa biopolymeerejä ja pienen molekyylipainon neutraaleja yhdisteitä kuten urea ((NH₂)₂CO), joka tunnistettiin Rauman lisäveden korkean TOC-pitoisuuden pääaiheuttajaksi.
- Ioninvaihdolla ei esitettyjen laitosten lisäveden TOC-pitoisuus ole pudotettavissa, vaan vaatii lisävaiheita tai muutoksia vedenkäsittelyprosessiin.

Taulukko 14. LC-OCD analyysi, reduktiot ioninvaihdossa.

Reduktiot ioninvaihdossa (ei scavenger)								
	DOC	Hydrofobinen DOC	Hydrofiilinen DOC	BIO-polymerit	Humus	Hajoamistuotteet	LMW neutraalit	LMW hapot
Kotka (23.11.2009)	94 %	79 %	95 %	89 %	100 %	99 %	84 %	0 %
Rauma I (28.10 - 2.11.2009)	81 %	64 %	82 %	72 %	100 %	99 %	43 %	0 %
Rauma II (1.12.2009)	89 %	58 %	90 %	52 %	100 %	98 %	69 %	89 %

5 MUUT MENETELMÄT TOC:N POISTOSSA

Orgaanisen aineen poisto perinteisten menetelmien lisäksi on noussut puheenaiheeksi soodakattiloilla tapahtuneiden vaurioiden takia. Toisaalta tavoitteena on kehittää soodakattilaa läpivirtauskattilaksi. Se tarkoittaa, että lisäveden laadun on täytettävä aikaisempaa korkeammat laatuvaatimukset:

- < 10 µg Na
- < 20 µg SiO₂
- < 0,2 µS/cm kationivaihdettu johtokyky
- < 0,2 mg/l TOC

LC-OCD-analyyseistä (liitteet 1-3) voimme nähdä, että kemiallinen saostus ja ioninvaihto ovat tehneet osuutensa lisäveden puhdistamisessa. Veteen jäljelle jääneet komponentit ovat joko pienimolekyyllisiä neutraaleja komponentteja tai biopolymeerejä. Lisäksi mukana voi olla pieniä määriä hydrofobisia komponentteja esim. jälkisaostuksessa muodostuneita flokkeja. Näiden poistamiseksi eivät nykyisin käytössä olevat menetelmät riitä. Jos veden orgaanisen aineen pitoisuutta halutaan edelleen pudottaa, on käsittelyä muutettava jotenkin esim. lisäämällä uusia prosessivaiheita tai korvaamalla käytössä olevia uusilla menetelmillä.

Ongelmia aiheuttavien komponenttien ollessa varauksettomia yhdisteitä on niiden poistomenetelmien perustuttava johonkin muuhun tekniikkaan. Mahdolliset tekniikat ovat

- adsorptio esim. aktiivihiileen tai vastaavaan materiaaliin
- aineiden muuttaminen esim. ioninvaihdolle edullisempaan muotoon hajottamalla ne osittain orgaanisiksi hapoiksi tai hiilidioksidiksi (UV-tekniikka)
- suodatus kalvotekniikalla niin, että jopa kaikkein pienimolekyyllisimmät neutraalit komponentit suodattuvat (käänteisosmoosi ja nanosuodatus)

6 AKTIIVIIHILISUODATUS

6.1 Yleistä

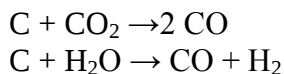
Aktiivihiiiltä käytetään erittäin usein kattilaveden käsittelyssä kloorin poistoon vedestä suojelemaan käänteisosmoosikalvoja tai ioninvaihtoa kloorilta (25). Sitä käytetään myös orgaanisen aineen poistoon vedestä, jolloin estetään mm. käänteisosmoosikalvojen ja ioninvaihtomassojen likaantumista. Käyttötarkoitus vaikuttaa aktiivihiihliuodattimien mitoittamiseen, sillä aktiivihiihliuodattimen kapasiteetti kloorin poistoon on 10-30 kertaa suurempi kuin orgaanisen aineen poistoon.

Aktiivihiiiltä käytetään vedenpuhdistukseen sekä jauhomaisena (powdered activated carbon – PAC) että rakeisena (granular activated carbon – GAC). Jauhomaisella aktiivihiihliellä on suuri pinta-ala ja se adsorboi täten tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä. Sen käyttö on kuitenkin käytännössä hankalaa, koska se pitää syöttää käsiteltävään veteen ja jälkeenpäin erottaa vedestä, minkä lisäksi tulevat mahdolliset pölyhaitat sitä käsiteltäessä. Normaalisti vedenpuhdistuksessa käytetäänkin rakeista aktiivihiiiltä. Suodatus rakeisella aktiivihiihliellä tapahtuu avonaisissa suodatinaltaissa tai suljetuissa suodattimissa joko paineellisesti tai painovoiman avulla. Kattilaveden puhdistuksessa käytetään usein suljettuja suodattimia. Kuva 35 esittää esimerkin aktiivihiihliuodattimesta. Orgaanisen aineen poiston lisäksi aktiivihiihliuodatin voi toimia samalla myös kiintoaineen ja sameuden poistajana.

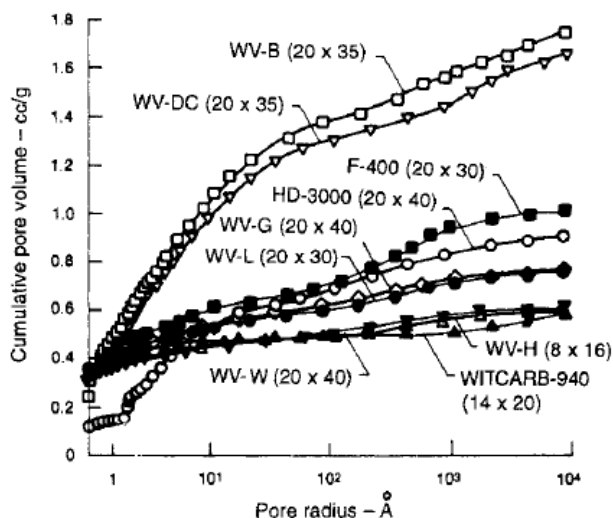


Kuva 35. Periaatekuva aktiivihiihliuodattimesta.

Aktiivihiihen ominaisuuksiin vaikuttaa raaka-aine, josta hiili on tehty. Aktiivihiiiltä voidaan valmistaa mm. puusta, ruskohiilestä, kivihiilestä, kookospähkinän kuoresta, sahanpurusta, turpeesta tai raakaöljyn jätteistä. Raaka-aine prosessoidaan ensin kuivaamalla ja hiililyttämällä. Hiililytyksessä raaka-aine kuumennetaan 800-1000 °C lämpötilaan uunissa hapettomassa tilassa. Hiilen aktivointi tehdään käsittelemällä hiili hapettavalla höyryllä (esim. vesihöyryn ja hiilidioksidin seos) 800-1100 °C lämpötilassa aiheuttaen esim. reaktiot:



Prosessissa syntyvät kaasut luovat hiileen erittäin huokoisen rakennelman antaen sille suuren pinta-alan (luokkaa 1000 m²/g hiiltä). Huokoskokojakaumat ja saatava pinta-ala vaihtelevat paljon riippuen aktiivihiihen raaka-aineesta ja valmistusprosessista. Kuvassa 36 on annettu esimerkkejä, kuinka huokoskokojakauma voi suuresti vaihdella eri aktiivihiihen välillä.



Kuva 36. Esimerkkejä huokoskokojakaumasta eri aktiivihiihillä (26).

Yleisesti käytetty keino ilmaista aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti on jodiluku (iodine number). Jodiluku on jodin määrä (mg) joka on adsorboitunut grammaan hiileen tasapainotilanteessa ja standardiolosuhteissa. Jodin pitoisuus testissä on 0,02 N. Jodinnumero antaa kuvan kuinka paljon pienimolekyylisiä yhdisteitä aktiivihiihi adsorboi. Vedenkäsittelyssä käytetään yleensä aktiivihiihiä, jonka jodi-luku on yli 850 (27).

Adsorptio-isotermi on adsorboituneen aineen määrän suhde sen pitoisuuteen ympäröivässä liuoksessa tietyssä lämpötilassa ja tasapainotilassa. Empiirisiä kaavoja on useita, mutta yksi useimmiten käytetty on Freundlichin yhtälö kuvaamaan kokeellista isotermin tuloksia:

$$q_e = K \times C_e^{\frac{1}{n}}, \text{ jossa}$$

q_e = tasapainotilassa aktiivihiihen adsorboituneen aineen suhde aktiivihiihen massa (mg/g),

C_e = adsorboitavan aineen pitoisuus tasapainotilassa (mg/l),

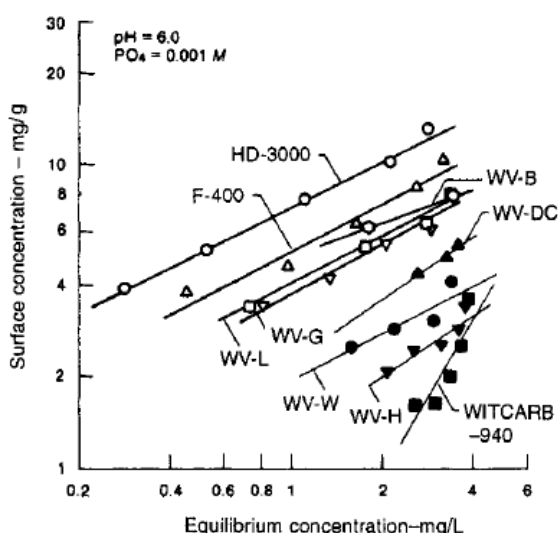
K = vakio (l/g) joka liittyy aktiivihiihen adsorptiokapasiteettiin ja

$1/n$ = suhdeluku, joka ilmaisee, kuinka voimakkaasti aine on adsorboitunut hiileen.

Isotermi voidaan määrittää yksinkertaisella panoskokeella, jossa esim. eri määriä aktiivihiihlä annostellaan liuokseen, jossa poistettava yhdiste on. Jokaiselle aktiivihiihlän määrälle mitataan adsorboitavan aineen pitoisuus tasapainotilassa jolloin myös pystytään laskemaan aktiivihiihlän adsorboitunut määrä. Yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Kun tulokset $\log(q_e)$ ilmoitetaan graafisesti $\log(C_e)$:n funktiona, pystytään K ja $1/n$ määrittämään. On pidettävä mielessä, että yhtälö ei ole voimassa kun aktiivihiihlän adsorptiokapasiteetti on käytetty loppuun (kyllästetty). Yhtälöä voidaan käyttää tutkittaessa, kuinka hyvin poistettavat yhdisteet adsorboituvat aktiivihiihlän, verrattaessa eri aktiivihiihlä ja myös alustavaan mitoittamiseen. Kuva 37 esittää isotermejä fulvohapolle eri aktiivihiihlillä osoittaen huomattavia eroja adsorptiokapasiteeteissa. Adsorptiokapasiteettiin vaikuttavat aktiivihiihlän pinta-ala, huokoskokojakauma ja pintakemia. Suurimolekyyliset aineet eivät pääse tunkeutumaan pienimpiin huokosiin. Hydrofobiset yhdisteet adsorboituvat paremmin kuin hydrofiiliset.



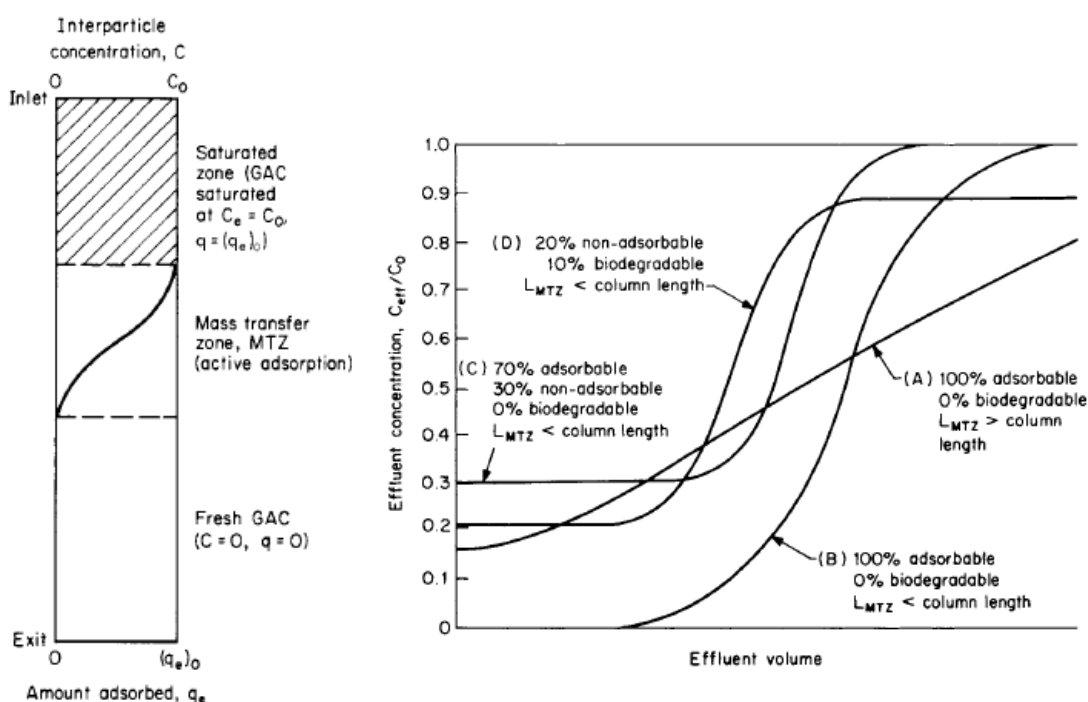
Kuva 37. Isotermejä turpeesta eristetylle fulvohapolle (26).

Veden määrä (Y), joka voidaan käsitellä aktiivihiihlän tilavuusyksikköä kohti, voidaan karkeasti arvioida yhtälöllä:

$$Y = \frac{q_e}{(C_0 - C_l)} \times \rho_{GAC}$$

Jossa C_0 on puhdistettavan veden pitoisuus, C_l on korkein hyväksyttävä käsitellyn veden pitoisuus (breakthrough) ja ρ_{GAC} on aktiivihiihlän tiheys. Yhtälö antaa Y:lle vain karkean arvion, koska sen takana on useita oletuksia mm. se sopii vain hyvin korkeille suodattimille tai sarjassa oleville suodattimille. Realistisempi arvio on olettaa, että todellinen Y on noin 25-50% lasketusta arvosta (27).

Se osa aktiivihiilisuodattimesta, jossa adsorptio tapahtuu, on adsorptiorintama (mass transfer zone – MTZ) kuva 38 a. Aktiivihiili rintaman yläpuolella on täysin kyllästetty adsorboitavalla aineella ($C_e = C_0$), kun taas hiili rintaman alapuolella ei ole vielä altistunut poistettaville aineille ja pitoisuudet ovat nollan luokkaa. Aktiivihiilisuodatin on mitoitettava siten, että se on korkeampi kuin adsorptiorintaman pituus (L_{MTZ}), sillä muussa tapauksessa alkaa suodatin välittömästi vuotamaan TOC:a (käyrä A kuvassa 38 b).



Kuva 38. Adsorptiorintama aktiivihiilisuodattimessa (a) ja läpilyönti suodatetulla vedellä riippuen veden laadusta (b) (28).

Normaalisti on suositeltavaa, että puhdistusprosessissa on vähintään kaksi, mielusti kolme aktiivihiilisuodatinta rinnakkain. Tällöin toista huuhdeltaessa tai hiiltä vaihdettaessa, toinen suodatin on toiminnassa. Suodatus voi tapahtua yksi- tai kaksivaiheisena (yksi suodatin tai kaksi peräkkäin sarjassa). Kahdella suodattimella sarjassa pystytään optimoimaan aktiivihiilen kulutus, koska ensimmäinen suodatin voidaan ajaa kyllästymispisteeseen asti seuraavan aktiivihiilisuodattimen vielä poistaessa orgaanista ainesta. Tässä vaiheessa ensimmäisen suodattimen hiili vaihdetaan (tai regeneroidaan). Normaalisti prosessi on suunniteltu siten, että suodattimien järjestys pystytään vaihtamaan. Hiilen vaihdon tapahduttua vesi johdetaan ensin jälkimmäisen suodattimen kautta. Näin pystytään aktiivihiilen käyttö maksimoimaan. Jos prosessissa on vain yksi suodin, joudutaan hiili vaihtamaan, kun

TOC pitoisuus käsitellyssä vedessä saavuttaa raja-arvon (C_B) (breakthrough concentration) vaikka hiilen adsorptiokapasiteettia ei ole täysin käytetty.

Aktiivihiilellä on rajoitettu kapasiteetti. Sitä ei voi regeneroida puhdistuslaitoksella samalla tavalla kuin ioninvaihtohartseja, joten kapasiteetin loputtua se on lähetettävä tehtaalte regeneroitavaksi tai kokonaan vaihdettava, riippuen siitä kumpi vaihtoehto tulee taloudelliseksi. Muita syitä hiilen vaihtamiseen ovat liiallinen biofilmin muodostus, raudan sakkautuminen hiilen pinnalle tai sen liiallinen fyysinen mureneminen.

Tärkeä aktiivihiilisuodattimen mitoitusarvo on viipymä (empty bed contact time – EBCT). Mitoitusarvoista oleelliset ovat pedin syvyys ja viipymä. Suunnitteluarvojen alittaminen johtaa huonolaatuihin veteen. Aktiivihiili poistaa tehokkaasti klooria virtaamalla noin 16 BV/h, mutta orgaanisen aineen adsorptioprosessi on hitaampi ja vaatii pidempiä kontaktiaikoja. Yleisesti virtaamia 8 BV/h käytetään orgaanisen aineen poistolle (29). Kloorin poisto tapahtuu nopeasti, sillä alle 60 sekunnin kontaktiajoilla saavutetaan yli 99% poistuma. Orgaanisen aineen vaatima viipymä on useita minutteja.

6.2 Aktiivihiilisuodattimen mitoituksesta

Aktiivihiilisuodattimen mitoitukseen vaikuttavat tekijät (28):

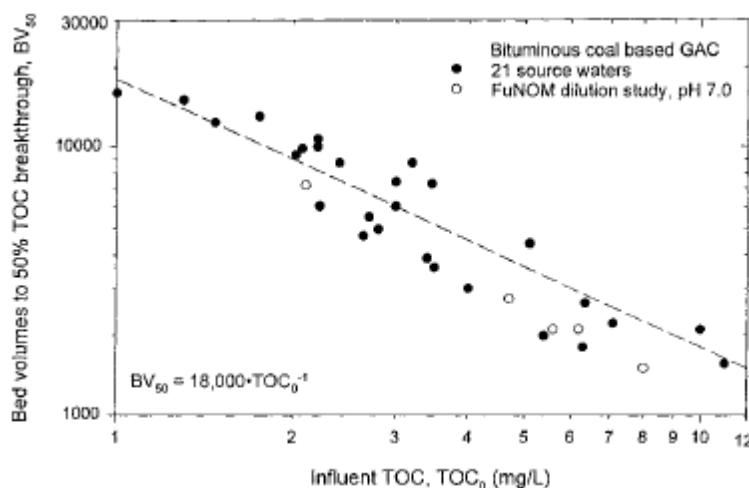
Aktiivihiilen raekoko: Yleisesti ottaen on totuus, että mitä pienempi raekoko, sitä parempi adsorptio ja sameuden (kiintoaineen) poisto. Toisaalta pienempi raekoko lisää painehäviötä suodattimessa ja myös painehäviön kasvunopeutta. Pienirakeinen aktiivihiili voi olla myös vaikea huuhdella. Aktiivihiili on kevyempää kuin hiekka tai antrasiitti ja riittävä vastavirtahuuhtelu voi olla hankala järjestää, sillä aktiivihiili voi virtauksen vaihdellessa huuhtoutua viemäriin. Raekoon valinta on näiden tekijöiden kompromissi ja tavallisia raekokoja ovat 40...10 mesh (0,425...1,70 mm).

Viipymä, pedin korkeus, hydraulinen kuormitus: Viipymä on tärkeimpiä suunnitteluparametreja ja tässä yhteydessä käytetään usein aktiivihiilipedin kokonaistilavuutta ilman hiiltä ns. ”empty bed contact time” (EBCT). Teoriassa, kun EBCT kasvaa (tai pedin korkeus), aktiivihiilen käyttöikä pitenee tiettyyn rajaan asti. Viipymän lisääminen tietyllä virtaamalla lisää investointikustannuksia suuremman suodattimen muodossa, mutta pienentää käyttökustannuksia harvemman hiilen vaihdon muodossa. Varmimmin tämä pystytään tutkimaan pilot-kokeilla. Hydraulinen kuormitus ei yleensä vaikuta adsorptioon, mutta on olennainen mitoitus tekijä, jos kiintoaineen poisto on orgaanisen aineen poiston lisäksi suodattimen käyttötarkoitus. Hydraulisen kuormituksen lisääminen lisää myös painehäviötä. (Tyypillisiä arvoja ovat 7-10 m/h). Kun yksittäisille yhdisteille löytyy kirjallisuudesta mitoitusarvoja (K ja $1/n$), TOC:n poistossa on kysymys monimutkaisesta tuntemattomien yhdisteiden seoksesta ja tarkka mitoitus vaatii testit kyseiselle vedelle. Taulukossa x on esitetty arvoja 47 eri täyden mittakaavan laitokselle.

Taulukko 15. Mitoitusarvoja aktiivihiilisuodattimelle veden puhdistuksessa (30).

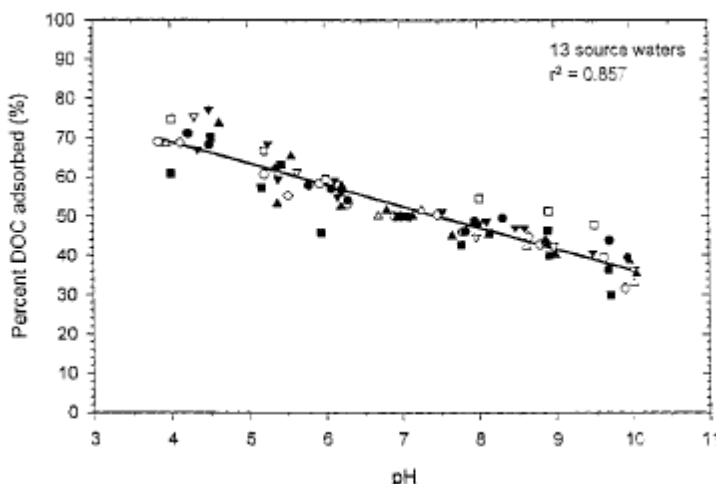
Parametri	Keskiarvo	vaihteluväli	Tyypilliset arvot
Viipymä (min)	10	3-34	5-24
Pedin syvyys (m)	1	0,2-8	0,5-4
Hydraulinen kuorma (m/h)	6	1,9-20	2,6-17
Syöttöveden TOC (mg/l)	3,5	1-16	2-6

Kapasiteetti: Orgaanisen aineen määrä vaikuttaa aktiivihiilen kapasiteettiin. Kuva 39 näyttää syöttöveden TOC:n vaikutuksen aktiivihiilen kapasiteettiin/käsiteltävän veden määrään (50% breakthrough) koottuna eri tutkimuksista eri vesille. Hyvä esikäsittely esim. koagulaatiolla ja kiintoaineen erotuksella vaikutetaan aktiivihiilikäsittelyn talouteen.



Kuva 39. Orgaanisen aineen määrä puhdistettavassa vedessä ja aktiivihiilisuodattimen kapasiteetti petitilavuuksina (Bed Volumes, BV) (31)

Veden pH: Orgaanisten happojen ja emästen adsorptioon vaikuttaa veden pH. Yleisesti aineet adsorboituvat sekä dissosioituneina ja ei-dissosioituneissa muodoissaan. Aktiivihiili kuitenkin adsorboi huonommin dissosioituneita molekyylejä. Kuva 40 esittää pH:n vaikutuksen orgaanisen aineen adsorptioon 13 eri raakavedelle. Tässä tapauksessa yhden pH-yksikön lasku paransi TOC:n poistoa 6 %. Koagulaatiolla on positiivinen vaikutus aktiivihiilipuhdistukseen sekä vähentyneen TOC:n että alentuneen pH:n muodossa. Myös lämpötila on otettava mitoituksessa huomioon.



Kuva 40. pH:n vaikutus orgaanisen aineen poistoon aktiivihiilellä (31).

Fe ja Mn: Rauta ja mangaani saostumat vähentää adsorptiokapasiteettia.

Muut epäpuhtaudet: Aktiivihiilestä ”vuotaa” alkaalisia oksideja, jotka voivat nostaa käsitellyn veden pH:ta ja aiheuttaa ongelmia muussa vedenkäsittelyprosesseissa (29). Jotkut aktiivihiilet voivat vuotaa myös merkittäviä määriä silikaattia (32). Happopestyjä aktiivihiiliä on tarjolla, joilla tämä ei ole vastaava ongelma. Happopesty aktiivihiili tulee käyttökustannuksiltaan kalliimmaksi.

Huuhtelu: Huuhtelussa on tärkeää, että peti ei sekoitu. Suhteellisen laajalla raekokojakaumalla autetaan kerrostumisen säilymistä (uniformity coefficient/tasaisuuskerroin > 1,5). Aktiivihiilisuodattimet pitää huuhdella säännöllisin väliajoin vastavirtapesulla sekä kiintoaineen poistamiseksi että pedin kuohkeuttamiseksi/kanavoimisen estämiseksi. Tätä varten jätetään normaalisti pedin yläpuolelle suodattimessa tilaa 50 % pedin korkeudesta, jotta peti voi huuhtelussa laajentua ilman, että aktiivihiili karkaa huuhteluveden mukana. Huuhtelujen väli pidetään mieluiten mahdollisimman suurena, koska pedin sekoittuminen saattaa johtaa huonompaan puhdistustulokseen. Takaisinhuuhtelun tarve riippuu monista tekijöistä: hydraulinen kuorma, kiintoaineen määrä käsiteltävässä vedessä, hiilen raekoko, pedin korkeus jne. Tavanomaiselle aktiivihiilelle (0,43-1,7 mm tai 12x40 mesh) on kiintoainekapasiteetti 4,9...9,8 kg/m² (33). EPRI (1999) (25) antaa taulukon 16 mukaiset huuhteluvälit eri hydraulisille kuormille ja kiintoainepitoisuuksille olettaen kapasiteettia 7,3 kg/m². Huuhtelua tarvitaan lisäksi poistamaan hienontunut aktiivihiili ja mahdollisesti ajan myötä muodostunut kanavoituminen. Huuhtelua voidaan tehostaa sekoittamalla veteen ilmaa vastavirtahuuhtelun aikana.

Taulukko 16. Aktiivihiihluodattimen huuhtelutarve riippuen veden kiintoainepitoisuudesta ja suodattimen hydraulisesta kuormituksesta (25).

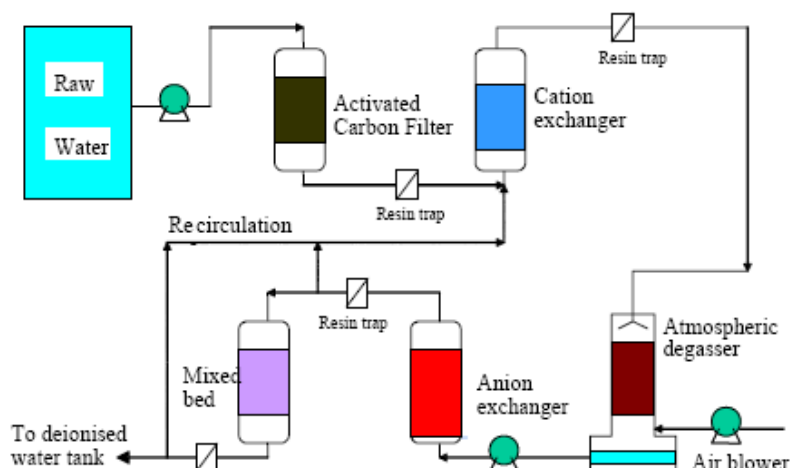
Total Suspended Solids Removed, ppm	Backwash Interval, Days Assumes Maximum Activated Carbon Suspended Solids Loading Of 1.5 lbs/ft ³ (7.3 kg/m ³)			
	1 gpm/ft ² (2.4 m/h)	2 gpm/ft ² (4.9 m/h)	3 gpm/ft ² (7.3 m/h)	4 gpm/ft ² (9.8 m/h)
50	2.5	1.3	0.8	0.6
25	5	2.5	1.7	1.3
20	6.3	3.1	2.1	1.6
15	8.3	4.2	2.8	2.1
10	13	6.3	4.2	3.1
5	25	13	8.3	6.3
2	63	31	21	16
1	125	63	42	31
0.5	250	125	83	63

Huuhtelu voidaan tehdä tietyin aikavälein, esim. kerran päivässä. Paras vaihtoehto on seurata painehäviötä suodattimessa ja aloittaa huuhtelu, kun se on kasvanut liian suureksi. Sen vuoksi suodattimessa pitäisi olla paineanturit ja hälytys painehäviön saavutettua tietyn arvon (tai automaattinen huuhtelu). Veden ja virtaaman tarve huuhteluun on suhteellisen suuri, joten pumpput pitää mitoittaa sen mukaan. 30-50% pedin laajennukseen tarvitaan 24-29 m/h vesimäärä, mutta aktiivihiihlu valmistajat yleensä antavat tarvittavat virtaamat riippuen hiilen tyypistä ja laadusta. Huuhtelun virtaama pitää säätää tarkasti, jotta estettäisiin aktiivihiihlu karkaaminen huuhteluvien mukana. Liian pienet virtaamat johtavat huonoon huuhtelutulokseen. Veden lämpötila myös vaikuttaa tarvittavaan virtaamaan. Huuhtelun jälkeen suodatettu vesi pitää aluksi johtaa jäteveden joukkoon kunnes suodatetun vied sameus on palautunut normaaliksi. Jos käsiteltävässä vedessä on biologisesti hajoavia aineita, kasvaa hiilen pinnalle biofilmi. Tämä johtaa kontaminaatioon myöhemmässä puhdistusprosessissa, kun eläviä ja kuolleita bakteereja poistuu käsitellyn vied mukana. Tämä on epätoivottua varsinkin, jos kalvosuodatus seuraa aktiivihiihlu suodattimia, mutta ei ole yleensä kriittinen ioninvaihdon yhteydessä. Jos bakteerikasvu on ongelma, käytetään tavallisesti pedin sterilointiin höyryä tai kuumaa vettä. Höyrytys voidaan tehdä matalapaineisella höyryllä 1-6 tuntia (33). Höyrytys voi johtaa siihen että merkittäviä määriä hiiltä menetetään hienojakeisen aktiivihiihlu muodostuksen takia, joka häviää huuhtelun jälkeen (10-20% 2-6 tunnin käsittelyn jälkeen) (25). Sen vuoksi suositetaan myös huuhtelua kuumalla vedellä pedin steriloimiseksi.

6.3 Aktiivihiihlu suodatin puhtaan vied valmistuksessa

Aktiivihiihlu suodatus sijoitetaan yleensä ioninvaihdon ja/tai käänteisosmoosin edelle. Epäorgaaniset ionit parantavat huomattavasti orgaanisen aineen adsorptiota. Varsinkin kalsium- ja magnesium-ioneilla on merkittävä vaikutus orgaanisen aineen adsorptioon (34). Yksiarvoiset ionit vaikuttavat adsorptioon huomattavasti vähemmän. Toisaalta aktiivihiihlu suodatin voidaan sijoittaa puhdistusketjussa viimeiseksi prosessiksi poistamaan viimeisiä orgaanisia jäämiä tai varsinkin, jos halutaan poistaa joitain

tiettyjä ongelmayhdisteitä. Aktiivihiili poistaa monia haitallisia yhdisteitä kuten ftalaatteja ja trihalometaaneja (29).



Kuva 41. Esimerkki kattilaveden käsittelylaitoksesta aktiivihiilisuodattimella ja ioninvaihdolla (35)

Tan ja Wiebusch (2001) (36) kuvailevat vedenpuhdistuslaitosta puolijohdevalmistukseen, jossa aktiivihiilisuodattimet oli sijoitettu kemiallisen saostuksen ja multim mediasuodattimien jälkeen ennen ioninvaihtoa ja käänteisosmoosia. Prosessissa aktiivihiilisuodattimet vähensivät TOC:n määrää kymmenkertaisesti noin 1000 ppb:stä 100 ppb:hen (taulukko 17). Samaan taulukkoon on lisätty muutamia poistotuloksia suomalaista juomavesilaitoksilta. Aktiivihiilten hävittämisen sijaan ne voidaan myös regeneroida. Regenerointi palauttaa aktiivihiilen kapasiteetin ja alentaa jonkin verran käyttökustannuksia.

Taulukko 17. Esimerkkejä TOC poistotehokkuudesta aktiivihiileillä.

Esikäsittely	TOC ennen GAC (mg/l)	TOC jälkeen GAC (mg/l)	Poistuma	Viite
koagulaatio-flotaatio-ClO ₂	NA	NA	27,30, 36, 36% ¹	(37)
koagulaatio-suodatus	1	0,1	90	(36)

1) Testattu neljä erilaista aktiivihiilityyppiä.

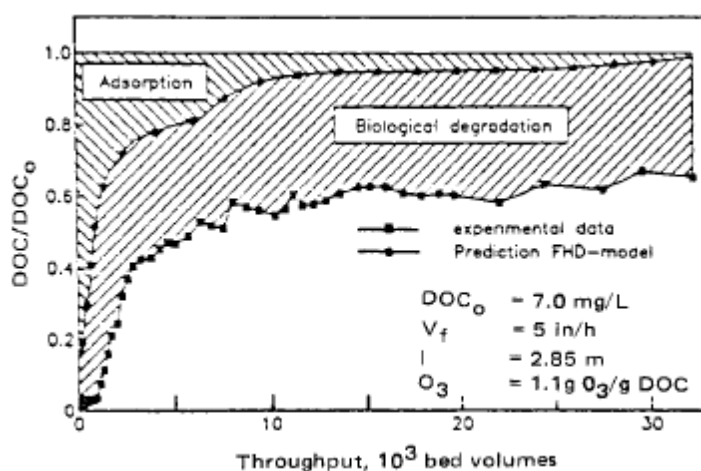
Taulukko 18. Regeneroinnin aiheuttama parannus (%) orgaanisen hiilen poistoon kahdella eri aktiivihieillä (37).

	Molekyyli- koko g/mol					
	>5000	4000-5000	3000-4000	1000-3000	500-1000	<500
AC-A	0	50	56	65	67	
AC-C	0	38	64	61	49	14

6.4 Biologisesti aktiivinen aktiivihielesuodatin (BAC)

Usein bakteerien kasvu ja biofilmin muodostuminen aktiivihielesuodattimessa koetaan negatiivisena ilmiönä. Ilmiötä käytetään kuitenkin hyväksi veden puhdistuksessa (Daniels, 2006). Biofilmin kasvettua tarpeeksi, voi biologisesti aktiivinen suodatin poistaa biologisesti helposti hajoavia yhdisteitä jos niitä on merkittäviä pitoisuuksia käsiteltävässä vedessä. Esim. polysakkaridien poistoon saattaa biologisesti aktiivinen hiili (biologically active carbon – BAC) olla tehokas keino (38).

Kuva 42 esittää orgaanisen aineen poistumisen BAC-suodattimessa. Aluksi adsorptio on tärkein TOC:n poistomekanismi. Biofilmin kehittyessä ja adsorptiokapasiteetin vähentyessä biologisesta toiminnasta tulee tärkein poistomekanismi. Mikrobin kasvu on kuitenkin hidasta, täyden aktiviteetin saamiseen kuluu muutamasta viikosta muutamaan kuukauteen (25). BAC:n käyttö on tavallista juomaveden puhdistuksessa tyypillisesti otsonoinnin yhteydessä. Tällöin aktiivihieletä vaihdetaan hyvin harvoin ja prosessi perustuu lähinnä biohajoamiseen. BAC:n tehokkuuden arviointiin voidaan tehdä raakavedestä analyysi biohajoava liuennut orgaaninen hiili (biodegradable dissolved organic carbon – BDOC). BAC:n käytön yhteydessä on huomioitavaa, että bakteerien määrät suodattimella käsitellyssä vedessä lisääntyvät huomattavasti (orgaaninen aines muuttaa muotoaan). BAC:n käytön valinnassa merkittävin kriteeri on, pystyykö biologinen hajotus yksinään saavuttamaan toivotun TOC:n poiston.



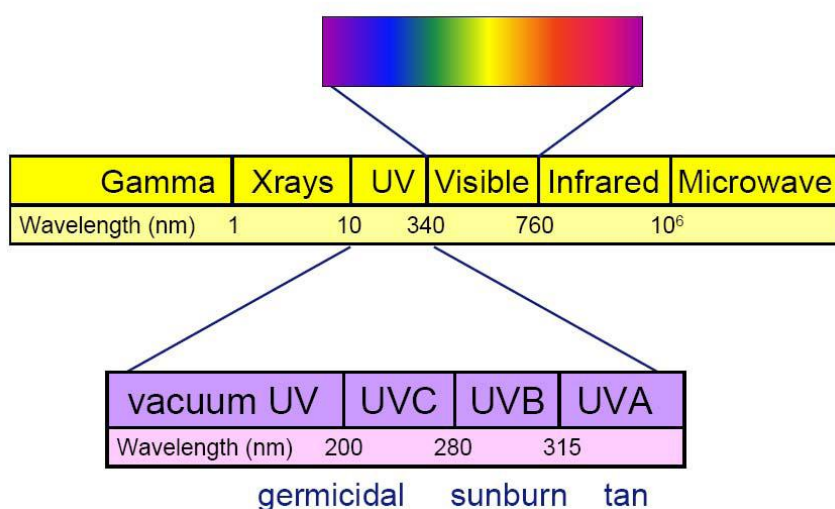
Kuva 42. Orgaanisen aineen (DOC) poistuma aktiivihielessä sallittaessa biologinen kasvu (39).

7 ULTRAVIOLETTISÄTEILYN KÄYTTÖ TOC:N VÄHENTÄMISESSÄ

7.1 Veden desinfiointi ja UV

UV-valo on elektromagneettista säteilyä, joka on näkyvän valon ja röntgensäteilyn välissä (kuva x). UV-valo voidaan jakaa eri osiin useilla tavoilla eri osiin riippuen säteilyn terveystaakasta:

- 1) UV-A (315-400 nm)
- 2) UV-B (280-315 nm)
- 3) UV-C (100-280 nm)



Kuva 43. UV-valon jakautuminen eri aallonpituusalueille

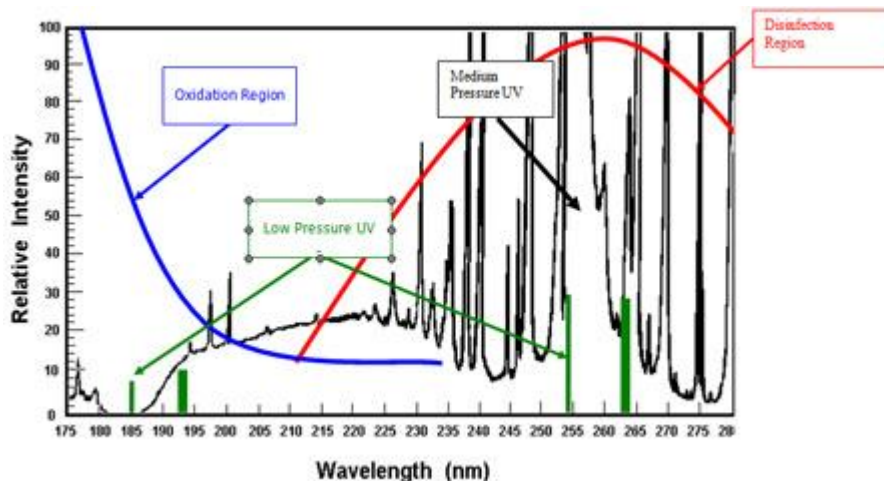
Aluetta 100-200 nm kutsutaan myös tyhjö-UV:ksi, koska ilma absorboi sitä voimakkaasti ja sitä käytetään yleensä tyhjöolosuhteissa. Veden puhdistuksessa käytetään UV-C alueella olevaa säteilyä.

UV-säteily tuotetaan lamppuissa, joissa on sekoitus elohopeaa ja inerttiä kaasua, joka yleensä on argon. Riippuen kaasun paineesta lampusta, jaetaan lamput

- a) matalapaineisiin lamppuihin (Low-pressure, LP),
- b) matalapainelamppuihin, joilla on korkea teho (low-pressure high-output, LPHO),
- c) keskipainelamppuihin (medium-pressure, MP) ja
- d) korkeapainelamppuihin.

Normaalisti käytetään matala- ja keskipaineisia lamppuja. LP- ja MP-lampuissa elohopea on laitettu lamppuun nestemäisessä muodossa, mutta LP-HO lamppuissa se on kiinteässä muodossa (amalgami yhdistettynä indiumiin). LP-HO-lamppujen ominaisuudet ovat samat kuin LP-lampuilla, mutta niiden teho voi olla 6 kertaa normaalia LP-lamppua suurempi (40).

Matalapaineiset lamput tuottavat monokromaattista valoa vain kahdella aallonpituudella. Suurimmaksi osaksi on UV-säteily aallonpituudella 254 nm (>90%). Osa säteilystä on myös aallonpituudella 185 nm (<10%). Sen sijaan keskipaineiset lamput tuottavat polykromaattista valoa laajemmalla aallonpituusalueella (aallonpituus välillä 185-400 nm) (kuva 44).



Kuva 44. matalapaine (LP) ja keskipaine (MP) lamppujen tuottaman UV-säteily aallonpituudet (41).

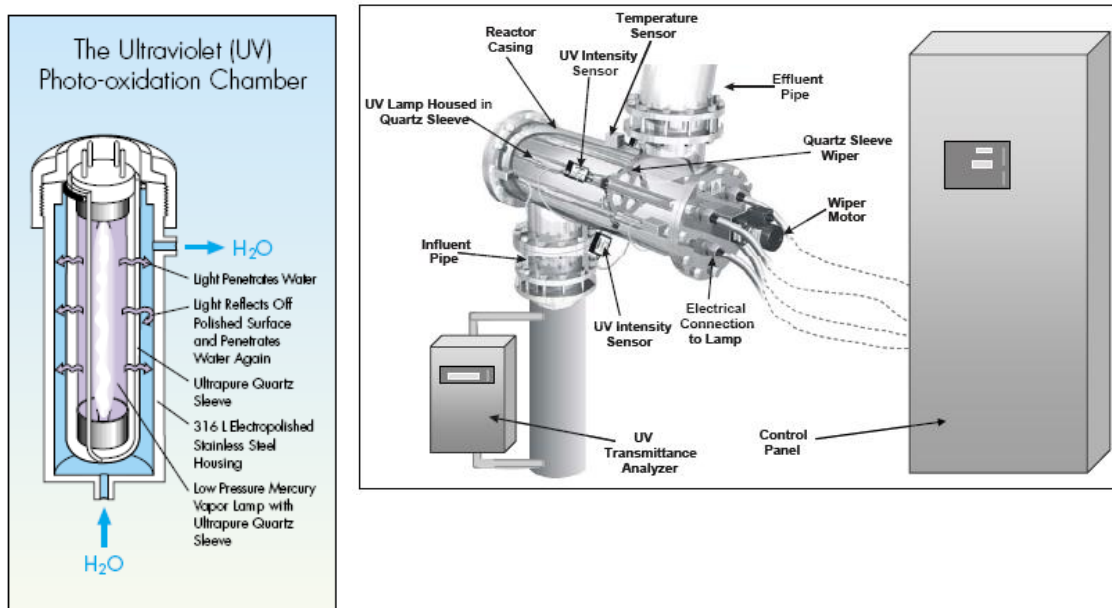
Taulukko 19 antaa esimerkkejä eri lampputyypin ominaisuuksista. LP-lampuilla on suhteellisen pieni tehon tarve, mutta ne muuttavat käyttämänsä sähkön tehokkaammin UV-säteilyksi kuin MP-lamput ja ovat täten sähkönkulutuksen kannalta edullisempia. Lisäksi niiden elinikä on pidempi. Toisaalta MP-lamppujen säteilyn intensiteetti on huomattavasti suurempi (W/cm) ja täten MP-lamppuihin perustuva puhdistamo tarvitsee vähemmän lamppuja ja on pienemmän kokoinen. Tällä on merkitys suuremmilla laitoksilla lamppujen vaihdon ja huollon kannalta. MP-lampuissa suuri osa energiasta muuttuu lämmöksi, ja on huolehdittava niiden tehokkaasta jäähdytyksestä. LP-HO-lamput ovat parannus LP-lampuista pyrittäessä suurempaan tehoon ja hyvään hyötysuhteeseen. Joidenkin mielestä useampien lamppujen LP-systeemit ovat eduksi, koska useammilla lampuilla saadaan parempi kattavuus UV-reaktorissa verrattuna yhden tai muutaman lampun MP-systeemeihin ja yhden lampun rikkoontuminen ei ole yhtä kriittinen puhdistustulokselle (27).

Taulukko 19. Eri elohopealamppujen ominaisuuksia (42).

	LP-lamppu	LPHO-lamppu	MP-lamppu
Aallonpituusjakauma	Monokromaattinen	Monokromaattinen	Polykromaattinen
Elohopean paine	0,1-10 Pa	0,1-10 pa	50-300 kPa
Lämpötila (°C)	30-50	60-100	600-900
Sähkön tarve (W/cm)	0,2-0,4	0,6-1,2	125-200
Hyötysuhde (%)	35-40	30-35	12-16
Valokaaren pituus (cm)	15-200	15-200	10-200
Tarvittava lamppumäärä tietylle annokselle	Suuri	keskinkertainen	pieni
Tyypillinen elinikä (tunteja)	8000-12000	7000-10000	3000-6000

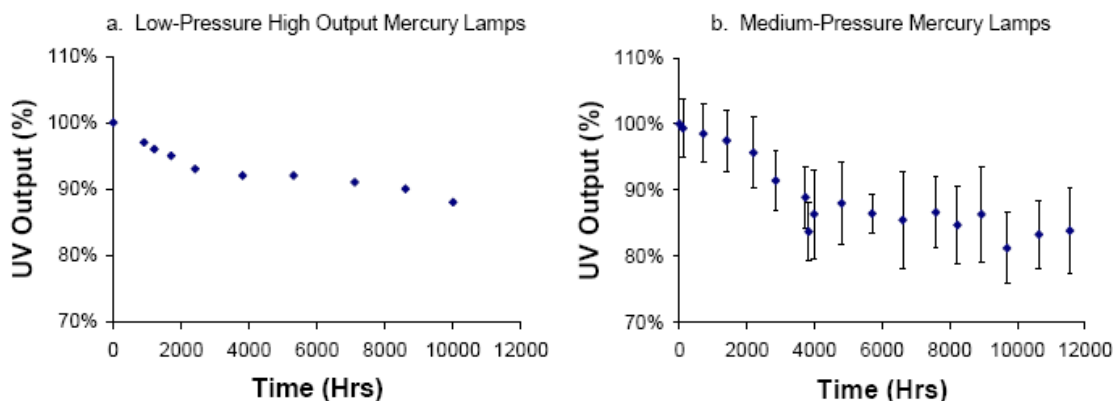
UV-lamppua sytytettäessä (kytkettäessä elektrodeihin jännite), lähtee lampun elektrodeista elektroneja, jotka törmäävät inertin kaasun atomeihin ja nämä ionisoituvat. Tämä muodostaa plasmaa, joka johtaa sähköä, mikä puolestaan lämmittää kaasun. Lamppuissa oleva elohopea höyrystyy inertin kaasun lämmöntuoton ansiosta ja elohopea-atomit alkavat törmäillä plasman korkeaenergisten elektronien kanssa. Kun elohopea-atomit luovuttavat törmäyksissä saadun energian takaisin, vapautuu energia UV-säteilynä.

Veden puhdistuksessa UV-lamput ovat yleensä suljetuissa reaktoreissa (kuva 45). UV-lamppu on suojalasin sisällä. Suojalasi on tehty kvartsilasista ja TOC-poistossa on tärkeää, että kvartsilasi on laatua, joka päästää lävitseen säteilyä 185 nm aallonpituudella. Reaktori on tehty erikoiskäsittelystä teräksestä. Reaktoreissa pitäisi olla UV-anturi, joka varmistaa oikean UV-annoksen ja varoittaa, jos lamppujen teho laskee lasien likaantumisen, lampun rikkoutumisen tai ikääntymisen vuoksi. Varsinkin MP-lamput ovat herkkiä saostumille niiden korkean pintalämpötilan vuoksi. Riippuen UV-reaktorin paikasta puhdistusprosessissa ja käsiteltävän veden laadusta, voidaan lamppuihin asettaa automaattiset pyyhkijät. Puhdistus voidaan myös tehdä käsin. MP-reaktori voidaan varustaa lämpötila-anturilla ylikuumenemisen varalta.



Kuva 45. periaatekuvia UV reaktoreista (43).

Sähköverkoston luotettavuus on tärkeä, koska verkoston jännitteen vaihtelut vaikuttavat UV-lamppuihin. Jo hyvin lyhytaikaiset jännitteen laskut sähköverkossa voivat sammuttaa lampun. Vaihtoehtoisesti ne voidaan varustaa systeemillä, joka varmistaa tasaisen sähkön syötön lamppuille. Sekä LP- että MP-lamput menettävät tehoa ikääntyessään. Tämä riippuu enimmäkseen lamppujen käyttötuntien määrästä, mutta lisäksi siitä, montako kertaa lamppu on kytketty päälle/pois päältä, mikä on teho lampun pituusyksikköä kohden, mikä on veden lämpötila ja kuinka hyvä on lämmönpoisto lamppuista. Kuva 46 esittää esimerkkejä tehon vähenemisestä. Tämä on otettava mitoituksessa huomioon. Kuvan 46 perusteella lamput menettävät tehostaan noin 20% elinikensä aikana. UV-lamppujen elinikä on rajattu (taulukko 19) ja lamppujen vaihto on otettava huomioon laitoksen käyttökustannuksissa.



Kuva 46. Esimerkki LP-HO ja MP lamppujen tehon laskusta ikääntymisen seurauksena (40).

Aallonpituutta 254 nm käytetään veden desinfiointiin, koska mikro-organismien DNA adsorboi UV-säteilyä parhaiten tällä alueella ja säteily tuhoaa sen rakennetta. Tämä estää mikro-organismien lisääntymisen (jakaantumisen) ja tekee vedestä käytännössä steriiliä. UV-säteilyä voidaan tarvittaessa myös käyttää poistamaan muita desinfiointikemikaaleja, kuten klooria, kloramiinia tai otsonia. Näissä ominaisuuksissa UV-säteilytystä voidaan käyttää mm. esikäsittelynä ennen kalvosuodatusta estämään biofilmin kasvu kalvoilla tai suojaamaan kalvosuodattimia tai ioninvaihtomassoja hapettimilta (44).

Säteilyn sisältämä energia kasvaa kun aallonpituus lyhenee Planckin lain mukaan:

$$e = \frac{hc}{\lambda}$$

jossa h on Planckin vakio, c valon nopeus ja λ säteilyn aallonpituus.

7.2 TOC:n poisto UV-valolla

Alle 240 nm säteilyllä pystytään rikkomaan molekyylien rakennetta ja/tai hapettamaan niitä. UV-lamppujen tuottamaa säteilyä tällä alueella voidaan näin käyttää orgaanisen aineen hapettamiseen. TOC:n poisto perustuu pääosin kahteen prosessiin ja niiden yhteisvaikutukseen:

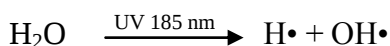
- molekyylien sidosten dissosioituminen molekyylin absorboidessa UV-säteilyä (energiaa)
- Hydroksyyliiradikaalien muodostus

Orgaaniset molekyylit adsorboivat UV-säteilyä, jolloin niiden energiataso kasvaa. Jos adsorboitu energia ylittää määrän, joka tarvitaan kemiallisen sidoksen rikkomiseen, molekyyli pilkkoutuu. Molekyylin hajoaminen riippuu siitä, kuinka paljon energiaa molekyyliin siirtyy ja se riippuu molekyylin tyypistä, rakenteesta ja pitoisuudesta vedessä. Taulukko 20 antaa dissosiaatioenergiatasoja eri sidoksille. Jotta reaktio voi tapahtua, on kyseisen aineen absorboitava UV-säteilyä. 254 nm säteilyllä on energiaa vain 113 kcal/mooli, kun taas 185 nm säteilyllä energiaa on jo 155 kcal/mooli. Tämä energiataso on riittävä aiheuttamaan muutoksia useissa atomien välisissä sidoksissa (taulukko 20). Tässä prosessissa MP-lampuilla on etuasema verrattuna LP-lamppuihin, sillä MP lamput emittoivat UV-säteilyä eri aallonpituuksilla 240 nm alapuolella, kun taas LP lamput emittoivat vain 185 nm säteilyä.

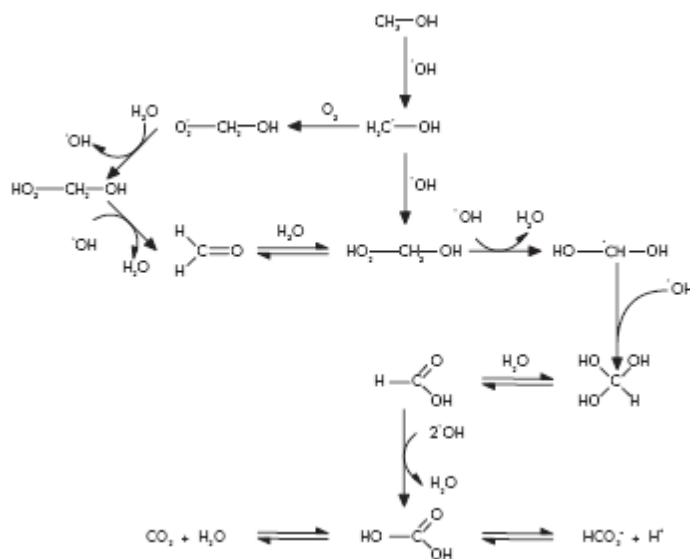
Taulukko 20. Dissosiaatioenergioita atomien välisille sidoksille orgaanisilla yhdisteillä.

Bond	Dissociation Energy (k cal)	Maximum Wavelength for Dissociation (nm)	Possibility of Dissociation with 184.9-nm UV (154 k cal)
C–C	82.6	346.1	Yes
C=C	145.8	196.1	Yes
C≡C	199.6	143.2	No
C–Cl	81.0	353.0	Yes
C–F	116.0	246.5	Yes
C–H	98.7	289.7	Yes
C–N	72.8	392.7	Yes
C=N	147.0	194.5	Yes
C–O	85.5	334.4	Yes
C=O (aldehydes)	176.0	162.4	No
C=O (ketones)	179.0	159.7	No
N–N	52.0	549.8	Yes
N=N	60.0	476.5	Yes
N–N (NH)	85.0	336.4	Yes
N–N (NH ₃)	102.2	280.3	Yes
S–H	83.0	344.5	Yes
S–N	115.2	248.6	Yes
S–O	119.0	240.3	Yes

Varsinaista absorptiota ja sitä seurannutta molekyylien pilkkoutumista tärkeämpi reaktio kuitenkin UV-teknologiassa on hydroksyyliiradikaalien muodostuminen. Lyhytaaltoisen UV-säteilyn (alle 200 nm) osuessa vesimolekyyliin se dissosioi sen ja muodostaa vapaita hydroksyyliiradikaaleja:

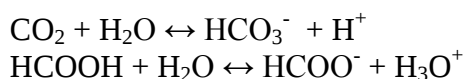


Hydroksyyliiradikaali on yksi voimakkaimmista tunnetuista hapettavista yhdisteistä. Hydroksyyliiradikaalin reaktiot ovat varsin monimutkaisia ja monet eri reaktiotiet kilpailevat keskenään. Kuva 47 esittää esimerkkinä hydroksyyliiradikaalin ja metanolin välisiä reaktioita johtaen aineen hapettumiseen vedeksi ja hiilidioksidiksi.

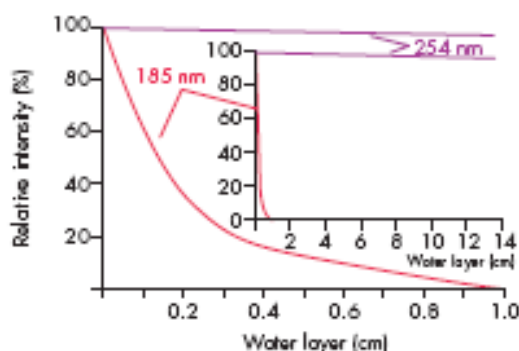


Kuva 47. Esimerkki metanolin ja hydroksyyliiradikaalin välisistä reaktioista (45).

HCO_3^- on yksi tyypillinen lopputuote TOC:n poistossa, vähentäen veden resistiivisyyttä. Vaikka useat orgaaniset molekyylit periaatteessa saadaan hapettumaan täydellisesti hiilidioksidiksi ja vesimolekyyleiksi, ei kaikkea orgaanista ainetta saada käytännössä käytetyillä säteilyannoksilla täydellisesti mineralisoitua. Jotkut molekyylit muunnetaan varautuneiksi välituotteiksi, tai ne voivat ionisoitua tai muuttua varautuneiksi absorboituaan UV-säteilyä. Tämän vuoksi UV-käsittely TOC:n poistossa sijoitetaan yleensä ennen puhdistusprosessin viimeistä sekavaihdinta. Sekavaihdin poistaa syntyneet ionisoituneet/varatut orgaaniset yhdisteet ja palauttavat veden resistiivisyyden. Esimerkkejä tällaisista tuotteista ovat yllä reaktioista:

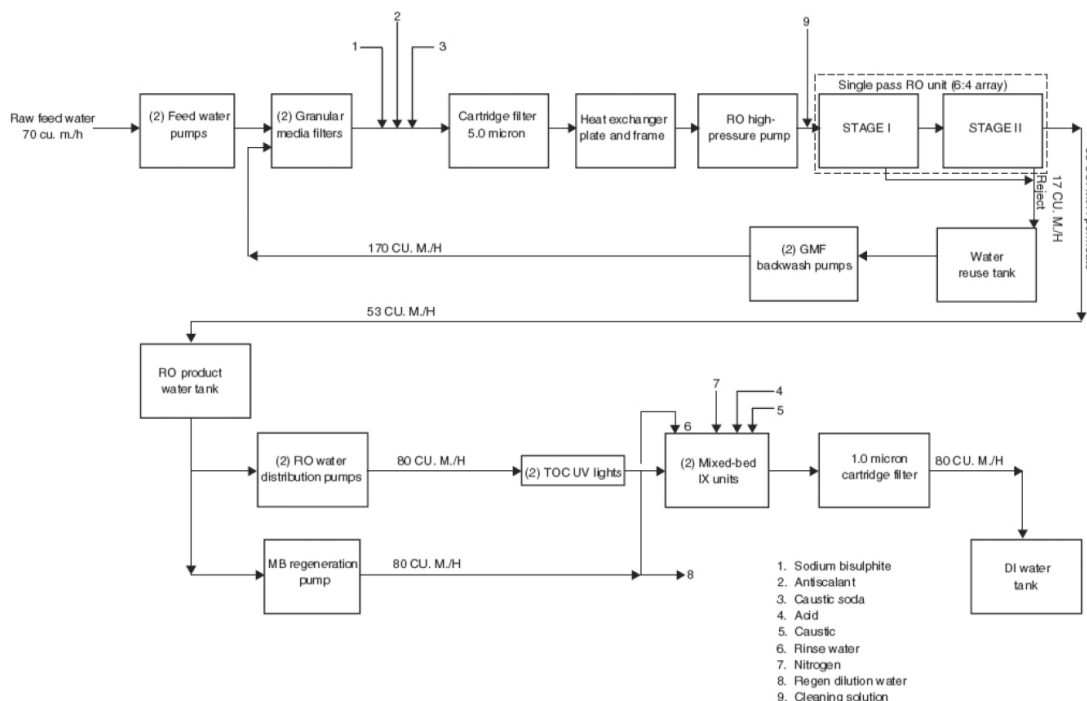


Yksi haasteista käytettäessä UV-säteilyä TOC:n poistoon on, että 185 nm UV-säteilyn intensiteetti vähenee hyvin nopeasti vedessä verrattuna esim. 254 nm säteilyyn. Jos vedessä on hyvin vähän UV-adsorboivia orgaanisia molekyylejä, läpäisee 254 nm säteily veden varsin hyvin. Vesimolekyylit absorboivat 185 nm säteilyä ja sen intensiteetti putoaa hyvin nopeasti etäisyyden kasvaessa lamppuun (kuva 48).



Kuva 48. Esimerkki UV säteilyn intensiteetin vähenemisestä vedessä (45).

UV-käsittely sijoitetaan normaalisti ioninvaihdon tai käänteisosmoosin jälkeen, mutta ennen viimeistä ioninvaihtoa (sekavaihdin) (kuva 49). UV säteily voi synnyttää orgaanisia välituotteita, jotka poistuvat ioninvaihdossa. Hydroksyyli-radikaalit reagoivat hitaammin orgaanisten happojen (esim. etikkahappo tai oksaalihappo) kanssa ja siksi niitä saattaa esiintyä UV-käsitellyssä vedessä. Jos esim. $> 18 \text{ M}\Omega$ ($< 0,006 \text{ mS/m}$) vesi on tavoitteena, on hajoamistuotteiden poistaminen välttämätöntä.



Kuva 49. Esimerkki laitoksesta jossa käänteisosmoosi ja TOC:n poisto UV-lampuilla (46).

Jos esim. kalvosuodatus kuten käänteisosmoosi kärsii biofilmin muodostumisesta (biofouling), voidaan UV sijoittaa myös suoraan kalvosuodatuksen eteen, jolloin sen tarkoitus on lähinnä desinfioida vesi. Samoin, jos tarkoituksena on poistaa mahdollisia

kemiallisia desinfiointiaineita (klooriyhdisteet, otsoni) ennen kalvosuodatusta tai ioninvaihtoa. Tällöin UV-lamppua ei mitoiteta TOC:n poistoon.

Desinfiointiin käytettävän UV-järjestelmän mitoitus vaikuttaa:

- lampun teho (energy output)
- Virtaama
- veden UV-absorptio (transmittance)
- Reaktorin geometria

UV lamppujen tehoon vaikuttavat mm. kaasun määrä lampun sisällä, elohopean osapaine, miten tehokasta ionisoituminen on ja lampun koko. Nämä tekijät vaikuttavat eroihin eri valmistajien lampuissa joilla on nominaalisesti sama teho.

Lopullinen mitoitus tehdään tarvittavalle UV-annokselle:

UV annos ($\mu\text{W}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$) = UV intensiteetti ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) $\times$ viipymä

TOC:n poisto vaatii huomattavasti suurempia UV-annoksia kuin desinfiointi. Kun desinfioinnissa annos on usein $38.000 \mu\text{W sec}/\text{cm}^2$ (25), TOC:n poistossa tarvitaan annoksia $90.000\text{--}300.000 \mu\text{W sec}/\text{cm}^2$ tai jopa korkeampia riippuen orgaanisen aineen laadusta ja pitoisuudesta (44). UV-annokseen vaikuttavat veden kirkkaus (kiintoaine, sameus), valonläpäisevyys (transmittanssi) ja veden virtaama. TOC:n poistoon vaikuttaa lisäksi mitä orgaanisia yhdisteitä vedessä on, mikä on syöttöveden TOC ja tarvittava käsitellyn veden TOC.

TOC-poisto on ensimmäisen kertaluokan reaktio ja UV-reaktorissa voidaan olettaa olevan tulppavirtausolosuhteet, voidaan tarvittava UV-annos (D) laskea seuraavalla yhtälöllä:

$$D = \frac{1}{k_{TOC}} \ln \left(\frac{TOC_{sisään}}{TOC_{ulos}} \right)$$

Esim. Dey et al. (2001) (29) raportoi Singaporen juomavedelle K_{TOC} arvon $5,69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\mu\text{W}\cdot\text{second}$.

Esimerkki UV-teknologian käytöstä kattilaveden puhdistuksessa on Kaeng Khoi 2 voimalaitos Thaimaassa, joka käyttää Hanovian keskipaineisia UV-lamppuja (Hanovia, 2009). Raakavesi otetaan läheisestä joesta. Pehmennyksen ja selkeytyksen jälkeen vesi käsitellään hiekkasuodatuksella ja käänteisosmoosilla. UV-käsittely on käänteisosmoosin jälkeen, jolloin vedessä on orgaanista hiiltä $0,183 \text{ mg/l}$. UV-käsittely vähentää TOC:n pitoisuuteen $0,058 \text{ mg/l}$ (68 % poisto). Laitos on mitoitettu virtaamalle $400 \text{ m}^3/\text{h}$. Laitos koostuu kahdesta UV-reaktorista sarjassa, ja kussakin reaktorissa on kuusi lamppua. UV-käsittelyn jälkeen on prosessissa vielä ioninvaihto sekavaihtimessa, mutta lopullista TOC-pitoisuutta ei lähteessä ilmoitettu.



Kuva 50. UV-käsittelylaitos kattilavedelle (47)

Taulukossa 21 on vertailtu LPHO ja MP lampuilla saatuja TOC-pitoisuuksia ioninvaihdon jälkeen. LPHO saavuttaa tässä tapauksessa hieman paremman tuloksen vain kolmanneksella MP-lampun energian kulutuksesta (48). Kuten näistä ja Hanovian tuloksista on nähtävissä, on TOC-UV tarkoitettu pienten TOC-pitoisuuksien poistoon. Järjestelmiä on käytössä elektroniikkateollisuudessa laajemmin tarkempien vedelle annettujen laatuvaatimusten vuoksi. Lamppujen investointikustannukset sekä käyttökustannukset ovat lisäksi merkittävät.

Taulukko 21. TOC:n poisto MP ja LP-HO lampuilla (48)

	MP	LP-HO
TOC sisään (ppb)	6,5	6,5
TOC ulos (ppb)	0,65	0,33
TOC vähentymä (%)	90	95
Energian kulutus (kWh/m ³)	1,0	0,35

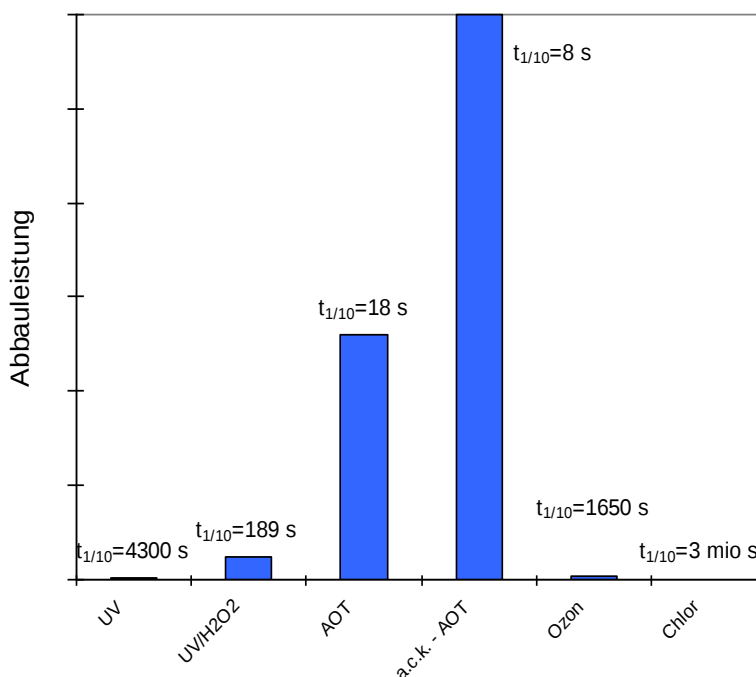
Paljon klooria sisältävät orgaaniset yhdisteet eivät hajoa helposti UV-käsittelyllä. Esim. annoksilla 470.000-1003.000 $\mu\text{W}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ väheni kloroformin pitoisuus 25-46% (27). Bromia sisältävät trihalometaanit hajosivat alle määrittystason. Kloorattujen yhdisteiden poistamiseen näyttää siltä, että aktiivihiili on parempi vaihtoehto.

7.3 AOP (Advanced Oxidation Process)

Aiemmin UV:n yhteydessä todettiin, että UV-säteilyä tärkeämpi osuus orgaanisten aineiden hajottamisessa on hydroksyyli- ja radikaaleilla. Radikaalien määrää ja täten orgaanisen aineen hajotusta voidaan parantaa käyttämällä perinteisen hapettavan yhdisteen ja UV-säteilyn yhdistelmää. Tällöin puhutaan AOP-prosessista (advanced oxidation process) (AOP) prosessista. AOP-prosesseja ovat:

- vetyperoksidi O_2H_2/UV
- otsoni O_3/UV
- $H_2O_2/O_3/UV$
- titaani-dioksidi TiO_2/UV

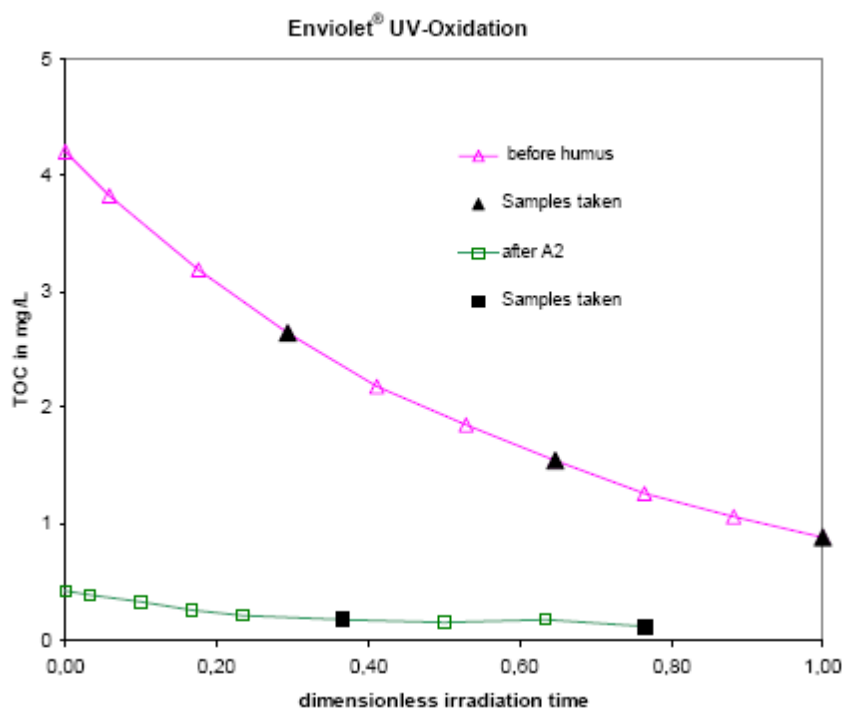
Viimeksi mainittu prosessi eroaa muista siinä, että TiO_2 on kiinteä aine ja toimii katalyyttinä hydroksyyli- ja radikaalien synnyssä. Tässä tapauksessa prosessiin ei tarvitse lisätä erillistä hapettavaa kemikaalia eikä katalyytti kulu reaktioissa. Tällainen fotokatalyyttinen prosessi on houkutteleva, mutta koska katalyytti on kiinteä, on se tehnyt prosessin kehittämisen teolliseen mittakaavaan vaikeaksi (49). Katalyytin pinta-alan pitäisi olla mahdollisimman suuri ja UV-säteily pitäisi pystyä saavuttamaan katalyytin pinnan. Toisaalta äärimmäisen lyhytikäiset radikaalit esiintyvät vain katalyytin pinnan läheisyydessä ja vedessä olevat orgaaniset molekyylit olisi saatava tehokkaasti kuljetettua niiden läheisyyteen. Menetelmiä voidaan verrata toisiinsa esim. kuvan 51 tavalla.



Kuva 51. Eri menetelmät TOC:n poistossa (UV, UV 185 nm, hapettavat kemikaalit sekä UV-AOP) (50)

AOP-prosesseja on kehitteillä runsaasti ja tavoitteena on löytää yhä tehokkaampia tapoja sekä juomaveden että prosessiveden puhdistamiseen orgaanisista aineista. Koska menetelmistä ei ole kirjallisuudessa saatavilla yksityiskohtaista tietoa, teetettiin tämän työn osana kokeet Saksassa yhdellä järjestelmätoimittajista. Kokeissa käytettiin Rauman kemiallisesti puhdistettua vettä sekä ionivaihdettua vettä (A2 jälkeen). Lisäksi AOP-prosessilla käsitellystä vedestä otettiin näytteet ja teetettiin niistä LC-OCD-analyysit. Näin saatiin selville, mikä osuus orgaanisen aineen koostumuksessa muuttui tai poistui. Koeraportti on esitetty liitteessä 4 ja LC-OCD-analyysit liitteessä 5.

Koetuloksista voidaan havaita, että molemmille näytteille UV:n ja vetyperoksidin käyttöön perustuva menetelmä oli tehokas. Riippuen näytteen käsittelyajasta näytteiden TOC-pitoisuus väheni ja erityisesti neutraalien komponenttien osuus pieneni (taulukko 22). Lisäksi orgaaninen aines muuttui muotoaan helpommin poistettavaksi (Liite 5). Vaikeasti ioninvaihdossa poistuvien komponenttien osuus pieneni vastaavasti, kun helposti poistuvien happojen sekä humushappojen hajoamistuotteiden osuus nousi.



Kuva 52. TOC:n poisto laboratoriokokeissa AOP:lla (Liite 4)

Taulukko 22. Neutraalien komponenttien (hydrofobinen osuus, biopolymeerit sekä pienen molekyylikoon neutraalit) poistuminen AOP-tekniikalla (liite 5)

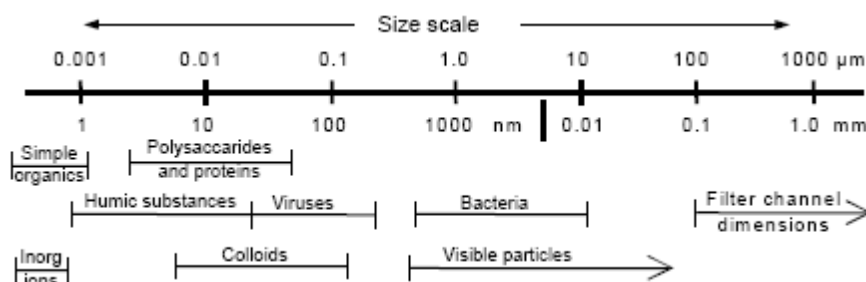
Näyte	Ennen humusta	A2 jälkeen
Hydrofob. HOC		
Ennen käsittelyä	94 ppb	62 ppb
Käsittelyn jälkeen	52...79 ppb	4...17 ppb
Poistuma	20...40 %	70...90 %
Biopolymeerit		
Ennen käsittelyä	138 ppb	72 ppb
Käsittelyn jälkeen	2...6 ppb	< 2 ppb
Poistuma	> 95 %	> 95 %
Neutraalit pienet molekyylit		
Ennen käsittelyä	794 ppb	277 ppb
Käsittelyn jälkeen	139...276 ppb	91...97 ppb
Poistuma	65...85 %	60...70 %

8 KALVOTEKNIIKAT

8.1 Yleistä (51)

Kalvotekniikat on yleisnimitys kaikille vedenkäsittelytekniikoille, joilla suodatetaan vettä kalvon läpi. Riippuen kalvon huokoskoosta puhumme joko mikrosuoduksesta, ultrasuoduksesta, nanosuoduksesta tai käänteisosmoosista. Peruseriaate on, että käytämme puoliläpäiseviä kalvoja nesteen, kaasujen, partikkelien sekä itse liuottimen eli veden erottamiseksi. Kalvo päästää läpi vettä, mutta ei läpäise muita aineita yhtä hyvin. Niiden läpäisyyn vaikuttaa muiden aineiden koko sekä muut ominaisuudet. Kaikissa luonnon organismeissa nesteen liikkuminen perustuu vastaaviin kalvoihin esim. munuaiset sekä vatsalaukku.

Puoliläpäisevien kalvojen huokoskoko liikkuu alueella 0,5 nm...5 µm. Kuvasta 53 voidaan nähdä, minkä komponenttien poistaminen on mahdollista vedestä kalvojen avulla. Tärkein parametri, joka kuvaa yksittäistä kalvosuodustekniikkaa, on suodatuksessa hyväksi käytetty ”ajava voima” (driving force). Taulukosta 23 voidaan havaita, että ajavan voiman ollessa eri, vaihtuu myös suodatustekniikka.



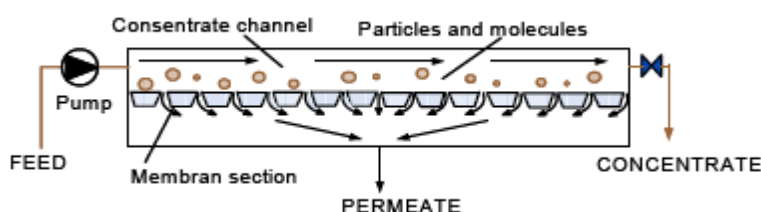
Kuva 53. Poistettavien komponenttien koko ratkaisee käytettävän kalvon huokoskoon

Taulukko 23. Kalvosuodatuksen ominaisuuksia

Menetelmä	Ajava voima	Kalvo	Permeaatti	Kehitetty
Dialyysi	Pitoisuus	Huokoinen	Puhdistettava aine	1950
Elektrodialyysi	Sähköinen	Huokoinen	Ionit	1955
Ristivirtaussuodatus (crossflow filtration)	Paine ja pitoisuus	Huokoinen	Vesi	1960
Pervaporaatio	Osapaine	Huokoinen	Neste	1982
Kalvotislaus	Osapaine	Huokoinen	Neste	1981

Poikkivirtaussuodatus tai tangentiaalinen suodatus (crossflow/tangential flow) on yleistynyt nopeasti juomaveden puhdistuksessa. Taulukon 23 suodatustekniikoista sillä on laajimmat sovellusalueet. Suurimmat laitokset on rakennettu juomaveden

valmistamista varten. Poikkivirtaussuodatuksen perusperiaate on esitetty kuvassa 54. Siinä virtaus kulkee kalvon pinnan suuntaisesti ja kohtisuorassa suodatuksen suuntaan. Vesi läpäisee kalvon samalla, kun suurin osa koko virtauksesta virtaa ohi suodatuskohdan. Tyypillisesti vain 10...15 % sisään syötetystä vedestä suodattuu yhden metrin (40 ") mittaisen kalvon läpi. Paine kalvon pinnalla aiheuttaa veden suodattumisen kalvon läpi. Mukana suodattuvat partikkelit ja liuenneet aineet lähinnä pitoisuuserojen mukaisesti. Suodattumiseen vaikuttaa sekä diffuusio että konvektio. Kalvon huokoskoko määrää, josko vedessä olevat epäpuhtaudet läpäisevät kalvon tai eivät. Taulukon 24 määritelmät osoittavat, että huokoskoko voi olla alle nanometrin ja siitä ylöspäin muutaman mikrometrin kokoluokkaan asti. Huokoskoon lisäksi antavat valmistajat kalvoille ns. cut-off-arvon. Se on minimiarvo molekyylimassana ilmaistuna, josta vielä 90 % poistuu kalvon pinnalla. Yksikkö on g/mol. Cut-off-arvosta käytetään myös ilmaisua Dalton.



Kuva 54. Poikkivirtaussuodatuksen perusperiaate

Taulukko 24. Kalvot, niiden huokoskoko ja cut-off-arvot

Kalvotyyppi	Huokoskoko	cut off-arvo	Paine	Permeaatti
Käänteisosmoosi	< 0,6 nm	< 500 Da	10...70 bar	Vesi
Nanosuodatus	0,6...5 nm	500...2000 Da	10...40 bar	Vesi ja pienet molekyylit sekä ionit, esim. NaCl.
Ultrasuodatus	5...50 nm	2...500 kDa	2...10 bar	Kuten yllä, mutta lisäksi isompia molekyylejä
Mikrosuodatus	50...5000 nm	>500 kDa	0,5...2 bar	Kuten yllä, mutta lisäksi kolloidit poistuvat.

Perusyhtälöt, jotka kuvaavat kalvosuodatusprosessia ovat:

Vuo (flux) eli puhtaan veden virtaama kalvon läpi	$J_w = A(P - \pi) \quad [\text{L}/\text{m}^2\text{h}]$
Suolojen ym. läpäisy	$J_s = B (c_c - c_p) \quad [\text{g}/\text{m}^2\text{h}]$
Poistuma (Rejekti)	$R = (c_c - c_p) / c_c [\% \text{-osuus}]$

A = veden läpäisevyys $[\text{L}/\text{m}^2\text{h} \cdot \text{bar}]$

P = paine

π = osmoottinen paine

B = liuenneen aineen läpäisevyys $[\text{L}/\text{m}^2\text{h}]$

c_p = pitoisuus permeaatissa $[\text{g}/\text{L}]$

c_c = pitoisuus konsentraatissa $[\text{g}/\text{L}]$

Osmoottinen paine on yksilöllinen ominaisuus eri vesissä. Sillä tarkoitetaan sitä, että veden tuottamiseksi kalvon läpi on olemassa tietty minimipaine, joka pitää ylittää. Osmoottinen paine on suhteessa veden suolojen pitoisuuteen. Laskettaessa on huomioitava osmoottisessa paineessa tapahtunut muutos esim. pitoisuuden kasvaessa kalvosuodatuksen eri vaiheissa. Järjestelmän osmoottinen paine lasketaan syöttöveden ja konsentraatin osmoottisen paineen keskiarvona. Merivesillä osmoottinen paine on lähemmäs 30 bar, kun se esim. Suomen pintavesilaitoksilla on noin 1-2 bar.

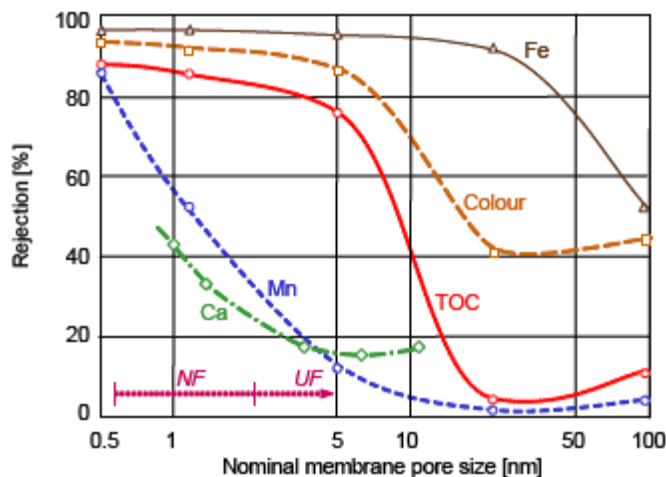
Tarkasteltaessa liitteistä raakaveden orgaanisen aineen jakaumatuloksia nähdään, että riippuen komponentista luonnon vesien orgaanisen aineen moolimassa vaihtelee alueella 20 000 g/mol aina tasoon 100 g/mol. Kalvotekniikalle tämä asettaa omat vaatimuksensa, sillä ison huokoskoon mikro- ja ultrasuodatuskalvot eivät kykene poistamaan kuin osan biopolymeereistä ilman kemiallista saostusta. Humus ja humuksen hajoamistuotteet sekä pienimolekyyliset hapot että neutraalit komponentit läpäisevät ne helposti. Orgaanisten aineiden poisto ei olekaan mikro- ja ultrasuodatuskalvoilla yleistynyt.

Molekyylikokojakauman perusteella soveltuvat sekä nanosuodatus että käänteisosmoosi hyvin orgaanisten aineiden poistoon. Tässä kalvotekniikan osuudessa tarkastellaan näitä kahta tekniikkaa tarkemmin orgaanisten aineiden poistossa.

8.2 Nanosuodatus (51)

Nanosuodatusta käytetään yleisesti orgaanisten aineiden ja värin poistoon Pohjoismaissa (erityisesti Norja), Iso-Britanniassa sekä Pohjois-Amerikassa. Värin poistoon tarvittava huokoskoko on alueella 1...5 nm. Juomaveden puhdistuksessa päätavoitteena on poistaa orgaaninen aines ja vähentää kloorauksessa muodostuvien orgaanisten klooriyhdisteiden määrää. Huokoskoon ollessa riittävän pieni saavutetaan hyvä poistuma sekä NOM:lle, värille että raudalle. Kuvassa 55 voidaan nähdä, miten kalvon huokoskoko vaikuttaa NOM:in poistoon. Koska juomaveden käsittelyssä tavoitteena ei ole suolattoman veden valmistus, on toivottavaa, että suurin osa veden

sisältämästä kalsiumista läpäisee kalvon. Lisäveden valmistuksen ollessa kyseessä tiukemmasta nanosuodatuskalvosta ei ole vastaavasti mitään haittaa.



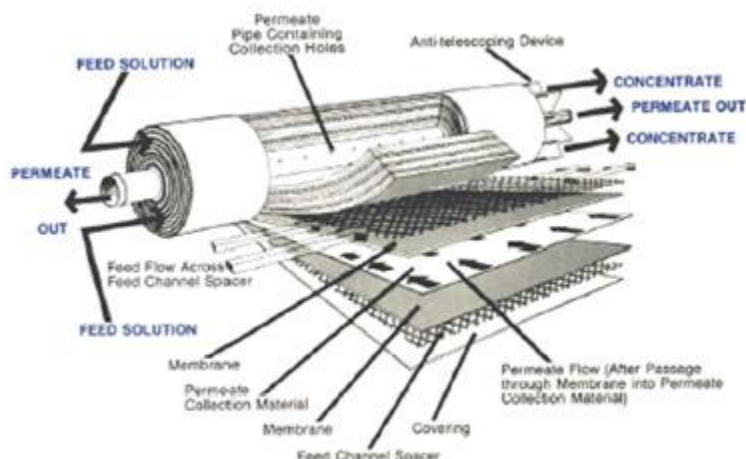
Kuva 55. Eri parametrien rejektio Norjan vesillä riippuen kalvon huokoskoosta

Käytettäessä nanosuodatusta esim. Norjassa puhutaan suorasta nanosuodattuksesta ilman esikäsittelyä seuraavasti:

- Ennen nanosuodatusta ei ole mitään varsinaista esikäsittelyprosessia.
- Lähestymistapa on eri kuin esim. käänteisosmoosissa, jonka toiminnan edellytyksenä on hyvä esikäsittely esim. kemiallinen saostus tai raudan poisto.
- Suorassa nanosuodatuksessa nanosuodatuksella yksinään poistetaan tarvittava orgaaninen aine ja ainoastaan kalvon ominaisuudet määräävät suodatetun veden laadun.

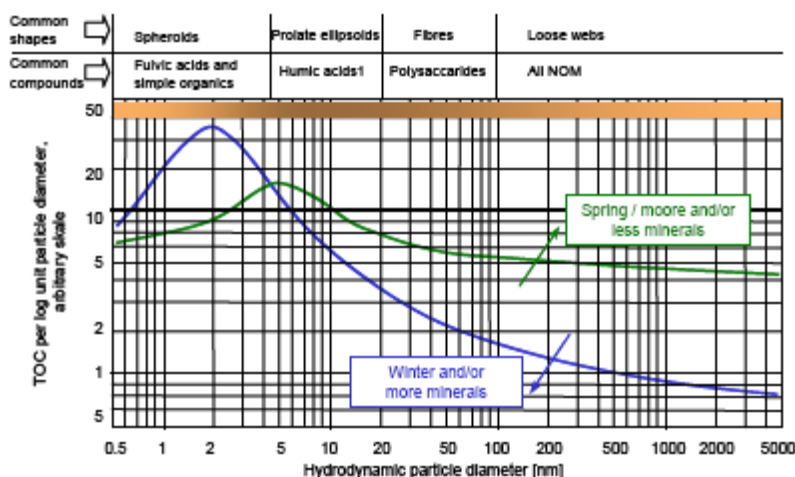
Nanosuodatuslaitteistoissa käytettävät kalvot ovat niin sanottuja spiraalikalvoja (kuva 56). Niitä ei voi vastavirtahuuhdella ja niinpä tärkeintä on hallita kalvojen likaantuminen. Kaksi tekijää tekee tästä haastavaa:

- 1) Luonnon pintavedet sisältävät laajan skaalan erilaisia orgaanisia aineita erittäin suuriliukoisista ja pienimolekyylisistä aineista makromolekyyleihin ja isoihin partikkeleihin, noin 1..5 μm . Joukossa on aina partikkeleita, jotka jostakin syystä jäävät kalvon pinnalle ja aloittavat likaantumisen.
- 2) Veden vuoarvo/tuotto on erittäin tärkeä parametri kalvojen likaantumisen kannalta. Isompi vuoarvo tarkoittaa pienempiä kustannuksia, mutta vastaavasti suurempaa likaantumisenopeutta. Tälle on haettava kompromissi.



Kuva 56. Spiraalikalvon rakenne, Koch membrane System (52)

Molekyylikokojakauman lisäksi voidaan suodattumista arvioida partikkelikoon perusteella. Kuvassa 57 on annettu yleistetty kuva partikkelikokojakaumasta ja miten se muuttuu esim. kevään tulvavesien aikaan. Likaantumisen kannalta juuri partikkelikoko on avainasemassa. Suodatuksessa, jossa likaantumista ei tapahdu, partikkelit siirtyvät pois pinnalta samalla vauhdilla kuin tulevatkin pinnalle. Likaantumisessa on kyse tilanteesta, jossa kalvon pinnalle saostuu kerros partikkeleita ja vuo pienenee. Tällöin samalla paineella ei pystytä tuottamaan enää samaa määrää vettä. Kirjallisuuden mukaan (51) tutkittaessa nanosuodatuksen likaantumista siinä kriittisimpänä tekijänä ovat partikkelit, joiden koko on välillä 0,05...2 µm. Tätä kokoluokkaa edustaa esim. suurimolekyyliset polysakkaridit, joiden epäillään toimivan jonkinlaisena kehyksenä ”luurankona” muodostaen kalvon pinnalle tiheen verkon.

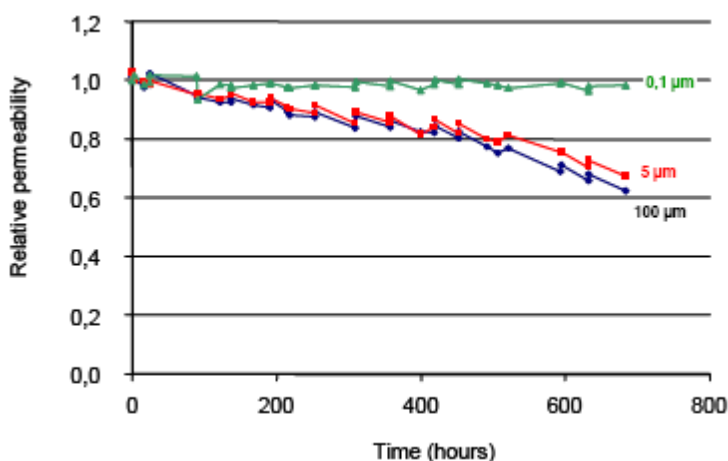


Kuva 57. Partikkelikokojakauma ja NOM

Likaantumisen hallitsemiseksi on löydetty useita keinoja:

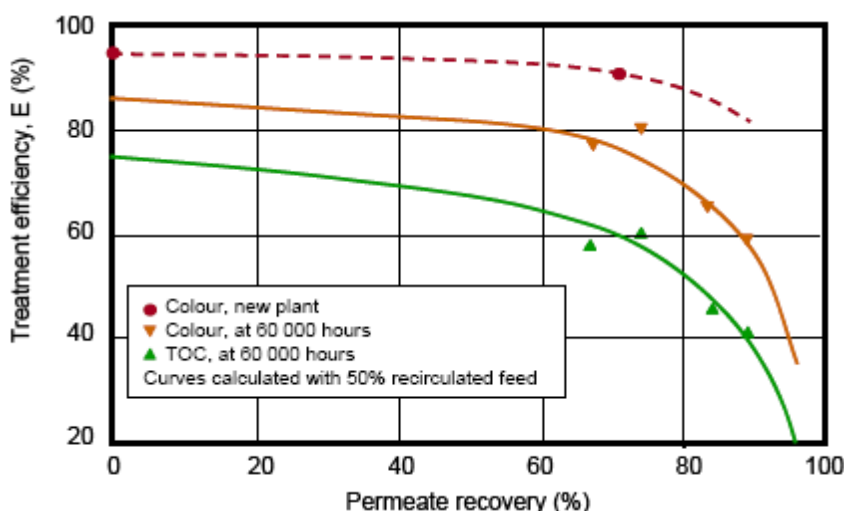
- Vuoarvo tulee pitää riittävän pienenä, jotta likaantuminen ei ole liian nopeaa, normaalisti noin 20 l/m²/h tai alle.
- Kalvomateriaaleilla on eroja keskenään ja sen valinnalla voidaan vaikuttaa likaantumiseen. Esim. selluloosa-asettaatti-kalvoja (CA-) käytetään yleisesti Norjassa orgaanisen aineen poistoon. Muut vähiten likaantumislle herkkä kalvomateriaalit ovat tutkimuksissa olleet eri polyamidikalvot sekä modifioituneet PVDF-kalvot.
- Orgaanisen aineen konsentraatio kalvon pinnalla (saanto-%) tulee pitää riittävän pienenä, jotta kalvon pinnalle muodostuneessa kerroksessa orgaanisen aineen rakenne ei ehdi ”romahtaa” ja lisätä siten likaantumista/kerroksen tiheyttä.

Norjan vesillä aloitettiin nanosuodatuksen tutkimus jo 1970-luvulla ja ensimmäiset kokeet tehtiin erittäin suurilla vuoarvoilla, jolloin likaantuminenkin oli erittäin nopeaa. Norjan vesille on tyypillistä niiden erittäin suuri humuksen määrä (väri 75...150 mg Pt/l), mutta pieni sameus, < 1 NTU. Erityisesti Suomen jokivedet maanviljelysalueella voivat olla hyvinkin sameita ja vesiä ei voi näiden erojen takia täysin verrata toisiinsa. Toisaalta esim. kuvan 58 kokeessa käytettiin vettä, jonka TOC-pitoisuus (3 mg/L) ja sameus 0,4 NTU vastaa hyvinkin esim. suomalaista järvivettä. Ko. kokeessa nähdään hyvin, miten pienten partikkeleiden poistaminen vähentää likaantumista ja vuoarvo ei muutu suodattamisen jatkamisesta huolimatta.



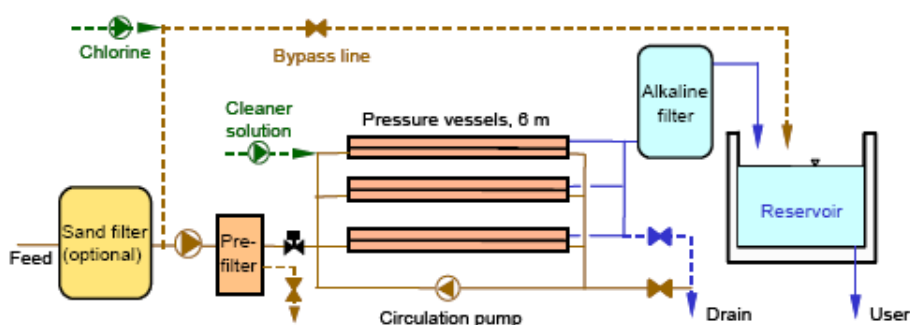
Kuva 58. Partikkelikoon vaikutus likaantumiseen

Vuoarvon ja kalvomateriaalin valinnan lisäksi kalvosuodatuslaitoksen tärkeimpiä suunnitteluperusteita on saanto-% eli kuinka paljon puhdasta vettä tuotetaan suhteessa kalvolaitokselle syötettyyn vesimäärään. Saannon kasvaessa myös tuotetun veden laatu huononee, sillä permeaatin laatu on aina suhteessa sisään syötetyn veden laatuun (kuva 59) sekä kalvojen ikään (käyttötuntimäärään). Huomattavaa on, että kuvan mukaan vanhoilla kalvoilla orgaanisen aineen poistotehokkuus on 60 % saannolla noin 60 %. Toisaalta värin poisto on edelleen tasolla 80 %, mikä juomavesilaitoksella on tärkeämpää kuin kaiken orgaanisen aineen poisto.



Kuva 59. Laitoksen orgaanisen aineen poistotehokkuus saanto-%:n funktiona uudella laitoksella ja 60 000 käyttötunnin jälkeen

Suomessa perusvaihtoehto orgaanisen aineen poistolle on kemiallinen saostus ja flotaatio sekä suodatus muodostuneen kiintoaineen poistamiseksi. Prosessi on osittain käytössä luonnollisesti myös muualla pintavesilaitoksilla. Jos orgaanisten aineiden poisto on toteutettu nanosuodatuksella, näyttää prosessi varsin erilaiselta (kuva 60). Esikäsittelyksi riittää vastavirtahuuhdeltava 50 µm automaattisuodatin. Tilanteissa, joissa käsiteltävä vesi on ollut sameaa, on esikäsittelyksi lisätty tavallinen painehiekkasuodatus.



Kuva 60. Orgaanisen aineen poisto nanosuodatuksella

Kalvokoneikkojen suunnitteluperusteeksi on vakioitunut kuvan 60 kaltainen prosessi. Riippuen värinpoistotavoitteesta tai esim. mangaanin poistotarpeesta on kalvojen Cut-off-arvoa vastaavasti muutettu. Joka tapauksessa vuoarvoissa on pysytty hyvin perinteisellä tasolla 15...20 L/m²/h. Kalvomateriaalina on selluloosa-asetaattikalvo, joka kestää esim. desinfiointin kloorilla. Laitteistolle tehdään kerran päivässä kevyt pesu/kemiallinen huuhtelu niin, että orgaaniset aineet eivät pääse ”saostumaan” kalvon pinnalle. Maailmanlaajuisesti vastaavia laitoksia on käytössä noin 150 laitosta,

joista noin 70 % on Norjassa. Suurimpien laitosten kapasiteetti on 15 000 m³/pvä (600 m³/h).

Lisäveden valmistuksen kannalta nanosuodatus on vaihtoehto muiden joukossa. Teollisuuden Vesi teki Hirvensalmen seminaarin (1.-2.10.2009) yhteydessä pienimuotoisen nanosuodatuskokeen paikallisella järvivedellä saadakseen selville, mille TOC-tasolle nanosuodatukselle on mahdollista päästä (kuva 61). Mittauksissa puhtaan veden TOC putosi tasolta 10 mg/l tasolle alle 1 mg/l ja johtokyky puoliintui tasolle 3 mS/m. Tarvittaessa vähäsuolaista vettä pienellä orgaanisella kuormalla esim. ioninvaihtosarjojen syöttövedeksi voi nanosuodatus olla erittäin varteenotettava vaihtoehto.



Kuva 61. Nanosuodatuskoe Hirvensalmella

8.3 Käänteisosmoosi (54)

Käänteisosmoosi on samankaltainen nanosuodatuksen kanssa. Siinä kalvojen huokoskoko on vielä pienempi ja se pystyy poistamaan molekyylit kokoluokkaan 100 g/mol asti ja lisäksi ionisoituneet suolat kalvotyyppistä riippuen 98...99,5 %. Tarkastelluista menetelmistä se on tehokkain menetelmä orgaanisten aineiden poistoon vedestä. Samalla poistuvat myös suolat. Käänteisosmoosi on nanosuodatuksen tavoin herkkä likaantumiselle. Lisäksi käänteisosmoosikalvot ovat tyypillisesti sellaisia kalvomateriaaleja, joilla esim. orgaaninen likaantuminen on nopeampaa kuin esim. nanosuodatuksessa käytetyillä CA-kalvoilla.

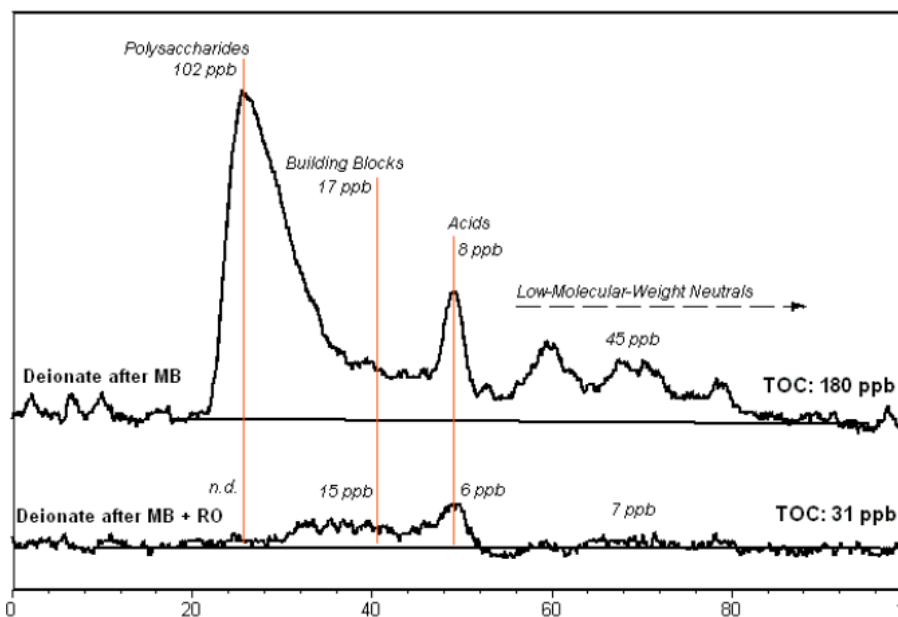
Kirjallisuudessa on esitetty syöttöveden laadulle seuraavia laatuvaatimuksia (53):

SDI-indeksi	< 5 (tai sameus < 1 NTU)
Fe	< 0,2 mg/l
Al	< 0,2 mg/l
Mn	< 0,05 mg/l
KMnO ₄ -luku	< 12 mg/l

Joissakin tilanteissa nämäkin arvot saattavat johtaa likaantumiseen. Erityisesti tilanteissa, kun kaikki arvot ovat lähellä esitettyjä raja-arvoja.

Käänteisosmoosin suunnitteluperusteena käytetään vuoarvoja tai kalvokohtaisia virtausarvoja. Kalvojen peruskoko on 8" x 40 ". Riippuen valmistajasta ja käyttökohteesta yhdessä tämänkokoisessa paketissa on kalvopinta-alaa 25...50 m². Vuoarvoilla 20...30 l/m²/h yhden kalvon puhtaan veden tuotto on siten tasolla 500...1200 l/h. Kun koko laitoksen puhtaan veden tuottotarve tiedetään, voidaan kalvojen tarvittava lukumäärä arvioida näiden tietojen perusteella. Käänteisosmoosia käytetään hyvin laajasti sekä juomaveden valmistuksessa merivedestä, prosessivesien valmistuksessa sekä esim. energiateollisuudessa lisäveden valmistuksessa. Suomessa suurin osa uusimpien energialaitosten lisäveden valmistuksesta perustuu käänteisosmoosiin. Tälle on syynä laitteistojen helppokäyttöisyys sekä elvytyskemikaalien tarpeettomuus. Ioninvaihtotekniikkaan verrattuna myös puhtaan veden laatu on oleellisesti parempi, kun tuotetulle vedelle asennetaan joko sekavaihdin tai sähköinen ioninvaihdin.

Orgaanisen aineen poiston osalta käänteisosmoosin tehokkuus voidaan todeta kuvasta 62. Siinä on esitetty sekä orgaanisen aineen spektri sekavaihtimen jälkeen että sama vesi edelleen käsiteltynä käänteisosmoosilla. Ero on merkittävä orgaanisen aineen poistumisessa (55). S. Huber käyttääkin käänteisosmoosista tässä tapauksessa nimitystä "King's way".

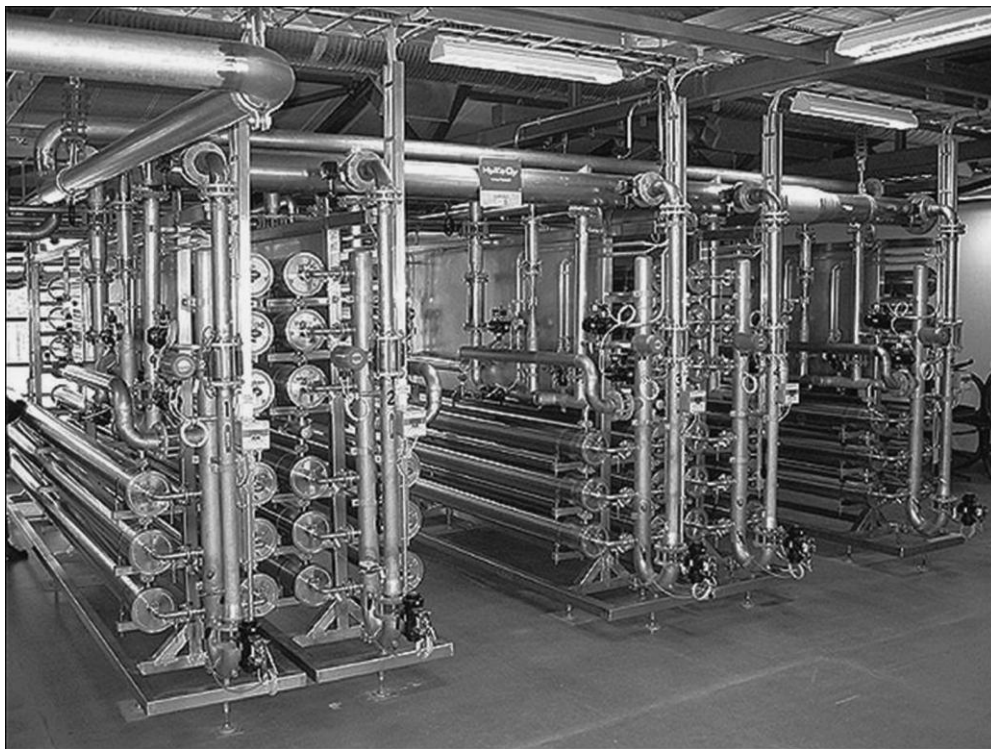


Kuva 62. Orgaanisen aineen poistuma sekavaihtimen jälkeen käänteisosmoosilla

Mietittäessä käänteisosmoosin ominaisuuksia esim. soodakattilan lisäveden valmistuksessa on otettava huomioon seuraavat asiat:

- Riippuen käänteisosmoosin sijoituspaikasta vaihtelee sekä saavutettavissa oleva saanto että vuoarvo:
 - Sijoitettaessa käänteisosmoosi ennen suolanpoistosarjaa, on se alttiimpi likaantumiselle, mutta poistaa samalla 98 % kaikki raakaveden suolat sekä orgaanisen aineen ja vähentää ioninvaihtosarjojen elvytyskemikaalien määrää. Saanto-% asettuu tasolle noin 70 %.
 - Sijoitettaessa käänteisosmoosi suolanpoistosarjan jälkeen voidaan se mitoittaa oleellisesti suuremmalle vuoarvolle (40...50 l/m²/h), jolloin investointikustannus on pienempi. Saannoksi voidaan suunnitella taso 80...90 %.
- Käänteisosmoosin toiminta perustuu poikkivirtaussuodatukseen (cross-flow) ja tämän takia suodattumisen onnistumiseksi muodostuu koko ajan ns. konsentraattia tuotetun veden suhteessa. Esim. 75 % saannolla ajettaessa laitosta, joka tuottaa puhdasta vettä 100 m³/h, muodostuu konsentraattia noin 35 m³/h. Sijoitettaessa laitteisto esim. nykyisen raakavesilaitoksen ja suolanpoistolaitoksen yhteyteen voi tämä konsentraattivirta viedä oleellisen osan koko suolanpoistolaitoksen kapasiteetista (10...25 %).
- Käänteisosmoosi on jatkuvatoiminen laitteisto, eikä sen tuottoa voi ioninvaihdon tapaan säätää. Tarvittaessa vettä laitteisto käynnistetään esim. lisävesisäiliön pinnan alarajasta ja pysäytetään säiliön täytyttyessä. Jatkuvatoimisuuden vuoksi käänteisosmoosilaitteistot rakennetaan usein yksilinjaisena. Joissakin tapauksissa esim. paineenkorotuspumput voidaan kahdentaa luotettavuuden lisäämiseksi.

Käänteisosmoosilaitteisto kuvassa 63 on esimerkiksi käytössä Utin pohjavesilaitoksella (Kymenlaakson Vesi Oy). Se tuottaa fluoridipoistettua vettä Kymenlaakson alueelle 200...400 m³/h .



Kuva 63. Käänteisosmoosilaitteisto 8 x 50 m³/h (56)

9 YHTEENVETO

Valmistettaessa voimassaolevien normistojen mukaista korkeapainekattiloiden suolatonta lisävetä tulee ottaa huomioon sekä mahdollisimman tehokas suolojen poistuminen että orgaanisen aineen poistuminen. Samanaikaisesti on luonnollisesti huolehdittava lauhdeiden hyvästä laadusta, sillä ne muodostavat suuren osan kattilan syöttövedestä.

Ioninvaihdossa on huolehdittava suolanpoistosta mahdollisimman suuresta orgaanisen aineen poiston yhteydessä ja suojeltava hartseja orgaaniselta likaantumiselta. Nämä saattavat olla toistensa vastakohdat. Esimerkiksi makrohuokoinen hartsi alhaisella geelifaasin huokoisuudella ei käytössä lainkaan likaannu. Toisaalta se ei poistakaan orgaanista ainetta vastaavasti kuin muut hartsit. Vastaavasti erittäin likaantumisherkkä vahva styreeni geelihartsi korkealla DVB %-lla voi olla ongelma, jos orgaaniselle aineelle ei elvytyksessä anneta riittävästi aikaa poistua hartsista.

Hartsi- ja prosessivalinnalla on merkitystä siihen, miten ioninvaihto suhtautuu korkeaan ($> 3 \text{ mg TOC} / \text{l}$) orgaanisen aineen määrään. Perinteisesti heikkoa anionihartsia on täyssuolanpoistossa käytetty vahvan anionin edessä vesissä, joissa on suuri suolapitoisuus poistamaan mineraalihapot vedestä ennen vahvaa anionia, jonka tehtäväksi jää heikkojen happojen poistaminen. Vahvaksi anioniksi valitaan yleensä tyyppin I styreenihartsi, jos heikot hapot (CO_2 ja SiO_2) muodostavat anionikuormasta yli 30 %. Jos veden koostumus on sellainen, että anioninvaihtimet keskittyvät käyttöjakson aikana lähinnä orgaanisen aineen poistoon epäorgaanisten anionien määrän jäädessä vähäiseksi tulisi hartsi- ja prosessivalinta tehdä sen mukaisesti. Tällöin heikon anionimassan tilalle voidaan harkita vahvaa styreenihartsia (geeli), joka elpyy tehokkaammin ja poistaa tehokkaammin orgaanista kuin heikko anionihartsi. Vedenlaadun takaaminen jäisi tässä tilanteessa edelleen tyyppin I styreenihartsille vahvassa anionivaihtimessa. Vaihtoehtoisesti heikko anioni voidaan valita niin, että sen orgaanisen aineen poistotehokkuus on mahdollisimman hyvä (suuren geelifaasin huokoisuuden makrohuokoinen akryylihartsi esim. IRA35).

Nykyistä enemmän huomiota tulisi lisäksi kohdistaa humus-/scavengersuodattimille. Oikealla hartsitäytöllä ja oikein käytettynä näillä vaihtimilla on mahdollisuus poistaa lähes kaikki vedessä poistettavissa oleva orgaaninen aine ennen täyssuolanpoistolaitosta. Tutkimisen arvoinen vaihtoehto on kalsiumkloridisyklissä (CaCl_2) oleva humussuodatin, jossa on sekä kationi- että anionimassaa. Kalsium-NOM kompleksin on tietyissä tilanteissa huomattu edistävän jopa polysakkaridien adsorptiota.

On tunnustettava se tosiseikka, että ioninvaihdolla voidaan poistaa pääsääntöisesti vain ionisoitunut osa orgaanisesta aineesta. Tässä selvityksessä käytetyt laitosesimerkit ja niiden vedenkäsittelyprosessista tehdyt LC-OCD analyysit osoittavat, että lisäveden TOC koostuu orgaanisen aineen jakeista, joita ei ioninvaihtoreaktiolla vedestä saada poistettua (biopolymeerit ja neutraalit orgaaniset yhdisteet). Näissä tapauksissa orgaanisen aineen määrän lasku tavoitetasolle $< 0,2 \text{ mg TOC / l}$ on tehtävä muilla tekniikoilla, jotka eivät perustu varauksellisten molekyylien poistoon. Tällöin voidaan käyttää hyväksi parempia suodatustekniikoita tai orgaanisten aineiden hajottamista helpommin poistettaviin osiin.

Aktiivihiilisuodatusta käytetään juomaveden valmistuksessa laajasti orgaanisen aineen poistoon. Useimmat suodattimista ovat ns. biologisesti aktiivisia suodattimia. Suodatin on sijoitettu esim. otsonoinnin jälkeen, jolloin osa orgaanisista aineista on pilkkoutunut ja helpommin bakteerien käytettävissä. Näillä suodattimilla voidaan saavuttaa noin 50 % orgaanisen aineen poistuma.

UV-tekniikka ei sellaisenaan toimi lisäveden valmistuksessa. Ioninvaihdon jälkeenkin TOC-pitoisuudet ovat liian suuria TOC:ta hajottavalle 185 nm UV-tekniikalle. Uudet UV-tekniikkaa ja hapettavia kemikaaleja hyödyntävät ns. AOP-prosessit tuovat sen sijaan uusia mahdollisuuksia ioninvaihdon TOC-poiston parantamiseksi. Alustavat kokeet näyttävät, että 50...70 % TOC-poistuma on saavutettavissa UV-yksiköllä, jossa käytetään lisäksi vetyperoksidia.

Kalvosuodatustekniikoista ja kaikista tehokkain vaihtoehto TOC:n poistoon on käänteisosmoosi. Se poistaa noin 90 % sekä pienimolekyylliset orgaaniset aineet että orgaaniset hapot. Nanosuodatuksella eivät nämä pienimolekyylliset orgaaniset aineet poistu yhtä helposti, mutta joissakin tilanteissa nanosuodatuksen käyttö orgaanisen aineen poistossa ennen ioninvaihtoa voi olla perusteltua.

Kirjallisuustyössä tuli lisäksi esille MIEX-prosessi, joka on käytössä Australiassa myös isossa mittakaavassa juomaveden valmistuksessa. Se on ioninvaihtoon perustuva humuksen poistomenetelmä ja sillä on monia etuja muihin menetelmiin verrattuna: hyvä orgaanisen aineen poistuma ja se ei mm. nosta suolakuormaa, kuten kemiallinen saostus.

Kokonaisuudessaan vedenpuhdistusmenetelmät korkeapaineisten kattiloiden lisäveden laadun varmistamiseksi on löydettävissä. Jatkossa perinteisen yhdistelmän (kemiallinen saostus + ioninvaihto) rinnalle tulee muitakin vaihtoehtoja. Välttämättä mikään näistä uudemmissa menetelmistä ei koe vastaavaa voittokulkua kuin nyt käytössä oleva yhdistelmä. Lisäksi rakennettaessa uutta vesilaitosta vaihtoehtoja veden valmistamiseksi on useampia kuin paranneltaessa vanhaa jo kauan käytössä ollutta vesilaitosta. LC-OCD-analyysiä voi ja tulee käyttää eri menetelmien toimivuuden arvioinnissa. Lisäksi muut mittaukset, kuten kationivaihdettu johtokyky eri pisteissä vesihöyrykierrossa kuvaa hyvin riskiä orgaanisten aineiden aiheuttamiin ongelmiin. Yhteenvetotaulukko eri menetelmistä liitteessä 6.

VIITTEET

1. Huber. S.Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles, PowerPlant Chemistry (2003).
2. Bolto, B. and Dixon, D. and Eldridge, R. Removal of natural organic matter by ion exchange, Water Research 36 (2002).
3. Bolto, B. and Dixon, D. and Eldridge, R. Ion Exchange for the removal of natural organic matter, Reactive & Functional Polymers 60 (2004).
4. Gottlieb, M.. The Reversible removal of naturally occurring organics using sodium chloride regenerated ion exchange resins, ResinTech Inc.
5. Cornelissen, E.R., Moreau, N. and Siegers, W.G. Selection of anionic resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions, Water Research 42 (2008).
6. Heijboer, R. and van Deelen-Bremer, M.H. The Behavior of Organics in a Makeup Water Treatment, PowerPlant Chemistry (2006).
7. de Dardel., F. Ion Exchangers, Rohm and Haas.
8. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – selectivities for Dowex ion exchange resins, The Dow Chemical Company.
9. Ion Exchange: Theory and Practise, The Royal Society of Chemistry (1994).
10. Meyers, P. Operating Experience With A New Organic Trap Resin, Interational Water Conference (1995).
11. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – Comparison of styrenic and acrylic strong base anion exchange resins for water treatment, The Dow Chemical Company
12. Water Treatment Plant Design, AWWA (1998)
13. Gottlieb, M. Common Pitfalls of Ion Exchange for Organic Traps, Water Technology Magazine (1999).
14. Meyers, P. Sources of TOC in Deionized Water, ResinTech Inc.
15. Tech Facts. Dowex ion exchange resins – recommendation for maximum free Cl₂ limits for Dowex ion exchange resins, The Dow Chemical Company.
16. Treatment of Waters with Elevated Organic Content, AWWA (2007).
17. Hongve, D. Anionic exchange as a potential method for removal of humus in drinking water treatment, Environmental Science (1989).
18. Bourke, M. and Arias, M. Ion Exchange for NOM removal prior to membranes, Orica Watercare Inc. (2009).
19. <http://www.miexresin.com>.
20. Rice, D.B. Upcore system, Suspended solids removal from countercurrent Ion Exchange Systems, International Water (2002).
21. Zaganianis, E. and Beasley, G.H. Deionisation of boiler feedwater: Silica removal by counter current regenerated anionic systems, Rohm and Haas.
22. Bornak, W.E. Sixteen Years of Resin Cleaning, Recirculation Technologies Inc.
23. Gericke, G. and Aspden, J.D.. The influence of natural organic matter on power plant cycle chemistry, PowerPlant Chemistry (2009).
24. Cadix. The Dow Chemical Company.
25. EPRI (1999) Revised Guidelines for Makeup Water Treatment. EPRI, Palo Alto, CA, 1999. TR-113692.
26. Lee, M. C., Snoeyink V. L., ja Crittenden J. C. (1981) Activated Carbon Adsorption of Humic Substances, J AWWA, 73(8), sivut 440-.

27. Dey, A., Thomas, G., Kekre, K. A. ja GuiHe, T. (2003) Removal of trihalomethanes from RO product water using UV 185-nm technology. *Ultrapure Water*, January, 18-24.
28. Snoeyink, V. L. ja Summers, R. S. (1999) Adsorption of organic compounds. Kirjassa: *Water Quality and Treatment*, Letterman, R.D. (toimittaja), McGraw-Hill Inc., New York, viides pianos.
29. Dey, A., Thomas, G., Kekre, K. A. ja GuiHe, T. (2001) The effect of SFR on the Removal of THMs from municipal water by GAC filter. *Ultrapure Water*, March, 40-54.
30. Roberts, P. V., ja Summers, R. S. (1982) Performances of Granular Activated Carbon for Total Organic Carbon Removal, *J AWWA*, 74(2), 113-.
31. Hooper, S. M. et al. "GAC Performance for DBP Control: Effect of Influent Concentration, Seasonal Variation, and Pretreatment." *Proc. AWWA Annual Conference*, Toronto, Ontario, Canada, 1996a.
32. Wilde, A. ja Knepper, J. (2004) Application of AquaSorb HS to condensate treatment. *Water Quality Products*, October, 14-18.
33. Gunnerson, G. (1998) Using Activated Carbon For Pretreatment In The Power Industry, *Ultrapure Water*, October .
34. Weber W. J. Jr., Voice, T. C., Jodellah, A. (1983) Adsorption of Humic Substances: The Effects of Heterogeneity and System Characteristics. *Journal AWWA*, Vol. 75 Iss. 12, Page Range 612-619.
35. Paton, A., McCann, P. ja Booth, N. (2006) Water Treatment for Fossil Fuel Power Generation. Power Technology Centre, Report No. COAL R300 DTI/Pub URN 06/705. <http://www.berr.gov.uk/files/file32391.pdf>
36. Tan, P ja Wiebusch, R. (2001) Start-up and commissioning of a semiconductor high-purity water treatment plant. *Ultrapure Water*, October, 45-49.
37. Matilainen, A. (2007) Removal of the natural organic matter in the different stages of the drinking water treatment process. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology, publication 651.
38. Daniels, D. (2006) Organics in the boiler: Good or bad? http://www.powermag.com/water/Organics-in-the-boiler-and-steam-Good-or-bad_598.html
39. Sontheimer, H., and C. Hubele. "The Use of Ozone and Granulated Activated Carbon in Drinking Water Treatment." In *Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants* (P.M.Huck and P.Toft, eds.). Pergamon Press, Oxford, 1987.
40. US EPA (2006) Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule. EPA 815-R-06-007. <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/lt2/compliance.html>
41. Young, Richard. Tired of Chloramine Odor? Aquatic Commercial - on-line article http://www.ppoa.org/article_Chloramine%20Odor.htm
42. Bolton J. and Cotton C., *The Ultraviolet Disinfection Handbook*, AWWA, 2008.
43. Millipore (2000) UV oxidation in water purification. Millipore technical publications nr. TB1500EN00 (<http://www.millipore.com/techpublications/tech1/tb1500en00>)
44. Zahnow, R. (2002) UV disinfection in conjunction with large-scale membrane systems. *Ultrapure water*, October, 42-46.
45. Kano, i., Darbouret, D. ja Mabic, S. (2003) UV Technologies in water purification systems. The R&D Notebook Nr RD009, Millipore (<http://www.millipore.com/bibliography/tech1/rd009en00>)

-
46. Singh, R. (2009) Production of high-purity water by membrane processes. Desalination and Water Treatment, vol. 3, 99-110.
 47. Hanovia, Lowering TOC levels, Application Monitor, WWA archive, http://www.waterwastewaterasia.com/WWA_archive/MayJun08/34.pdf
 48. Baas, M. (2003) Enhanced 185 nm UV-source to achieve a TOC reduction below 1 ppb. Ultrapure Water, January, 26-30.
 49. Ray, A. K. (2003) Major challenges in the development of photocatalytic reactor for water purification. Ultrapure Water, February, 37-44.
 50. Aquaconcept, esitemateriaali.
 51. Techneau, D5.3.4b. Nanofiltration in drinking water treatment, Literature review, December 2006.
 52. http://www.kochmembrane.com/prod_spiral.html
 53. Vidqvist, M. Käänteisosmoosilla puhdasta vettä. Kunnossapito nro 5, 2005. ss. 41-45.
 54. Dey, A. and Thomas, G. Electronics Grade Water Preparation. Tall Oaks Publishing. 2003. ss. 299-377.
 55. Huber, S. Origin and Behaviour of Non-Ionic Natural Organic Matter (NOM) in Boiler Feed Water. IWC. Orlando. Florida. 2005.
 56. Sehn, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, Desalination 223 (2008). ss. 73-84.