

Soodakattilayhdistys

Antti-Einari Tikkanen (AFRY), Soodakattilayhdistyksen Kestoisuustyöryhmä

Ioninvaihto metsäteollisuuden vedentuotannossa – hallinta, seuranta ja toimenpiteet

Projektinumero 509

Projektihenkilöstö Karri Aunola, Essi Korhonen, Maija Vidqvist, Anu Kettunen

Tärkeimmät tulokset

- Tehtailla on käytännön ymmärrystä raakaveden laadun vaihteluiden vaikutuksesta ioninvaihtosarjojen toimintaan, mutta ioninvaihtosarjoille tulevan ja sieltä lähtevän veden sähkönjohtavuutta ja orgaanisen hiilen kokonaismäärää ei seurata kaikilla tehtailla järjestelmällisesti tai ainakaan jatkuvatoimisesti. Lähtevän veden jatkuva silikaattimittaus sen sijaan on käytössä lähes kaikilla tehtailla.
- Liutuskokeissa nähtiin eroja hartsien välillä. Liukeneminen oli voimakasta Kaukaan tehtaan vuosina 2008 ja 2010 vaihdetuista kationinvaihtohartseista, jotka siis ovat likaantuneet käyttöikänsä aikana. Imatran vuonna 2012 vaihdetussa hartsissa samanlaista likaantumista ei nähty liutuskokeissa.
- Suolahappopesun vaikutuksia ei pystytty todentamaan vesi- tai hartsinäytteiden mittauksien perusteella Imatran puhtaista hartseista. Suolahappopesu olisi mahdollisesti vaikuttanut enemmän likaisempiin hartseihin. Itse asiassa nimenomaan Imatran säännöllinen suolahappopesu saattaa selittää Imatran vuonna 2012 vaihdetun kationinvaihtohartsin hyvän kunnon.
- On suositeltavaa säännöllisesti kalibroida hartsien käyttöjakson pituutta.
- Hartseja kannattaa säilöä hartsipankkiin, josta niitä voi analysoida ja verrata ongelmallisen tilanteen hartseja aiemmin samalla tehtaalla toimineisiin hartseihin.
- Ongelmatilanteissa kannattaa pyrkiä selvittämään ongelman syy sen sijaan että yrittäisi ratkaista tilannetta pelkästään hartsien elvyttämisellä tai vaihtamisella.

Sisällys

Tärkeimmät tulokset	1
1 Johdanto	3
2 Ioninvaihtimien tyypit	3
3 Hallinta ja seuranta	4
3.1 Ioninvaihtosarjojen toiminta haastattelujen perusteella	5
3.1.1 Hartsien tyypit	5
3.1.2 Normaalikäyttö	6
3.1.3 Elvytys	6
3.1.4 Suolahappopesu	7
3.1.5 Raakaveden laadun vaikutus ioninvaihdon toimintaan	7
3.1.6 Jatkuvatoinisesti seurattavat suureet	8
3.2 Vesi- ja hartsinäytteitä toimittavien tehtaiden valinta	9
3.3 Ioninvaihtosarjojen toiminta vesien mittausten perusteella	9
3.4 Ioninvaihtohartsien kunto hartsien mittausten perusteella	21
3.4.1 Hartsinäytteet	21
3.4.2 Liuotuskokeet	22
3.4.3 Mikroskopointi	38
3.4.4 Esikäsittely ja huuhtelukokeet	39
3.4.5 Kapasiteettikokeet	40
4 Ioninvaihtimien käyttösuositukset	45
5 Ongelmatilanteet	45
6 Johtopäätökset ja suositukset	47
Lähdeluettelo	48

1 Johdanto

Suomen soodakattiloiden vedenkäsittely perustuu ioninvaihtoon. Kuten minkä tahansa tekniikan soveltaminen, toimiva ioninvaihto vaatii toisaalta riittävää tekniikoiden periaatteiden tuntemusta, mutta myös käytännön osaamista. Käytännön osaaminen turvaa ioninvaihtimien toiminnan normaalitilanteissa: ioninvaihtimet osataan elvyttää oikein, mittauksia pystytään tulkitsemaan sekä tekniikan rajoituksia tunnistetaan. Ioninvaihtotekniikan teoreettista tuntemusta tarvitaan enemmän ongelmatilanteissa sekä muutoksien hallinnassa ja suunnittelussa.

Tähän raporttiin on koottu ioninvaihdon toiminnan ja sen ymmärtämisen kannalta oleelliset asiat, jotta se palvelisi perehdytystarpeita ja mahdollistaisi tietojen kertaamisen. Raportin sisällössä tavoitellaan tasapainoa käytännön soveltuvuuden ja teoreettisen tarkastelun välillä.

2 Ioninvaihtimien tyypit

Suolattoman veden valmistusprosessin kannalta oleelliset ioninvaihtohartsit jaetaan neljään luokkaan kahden perusominaisuutensa perusteella.

- **Vaihdettavat ionit.** Joko kationit (positiivisesti varautuneet ionit kuten Na^+ tai Ca^{2+}) tai anionit (negatiivisesti varautuneet ionit kuten Cl^- tai SO_4^{2-}).
- **Vaihtopotentiaali.** Vahva (vaihtaa kaikki ionit) tai heikko (vaihtaa vain tietyt ionit).

Suolattoman veden kannalta oleellinen hartsien jako on esitetty taulukossa 1 ja yleinen terminologia on koottu taulukkoon 2. Ioninvaihtohartsit voidaan luokitella myös käyttökohteen (pehmennys- tai orgaanisen aineen poistohartsit) tai rakenteen (geeli- tai makrohuokoinen hartsit) perusteella.

Taulukko 1. Suolattoman veden valmistuksen ioninvaihtohartsit.

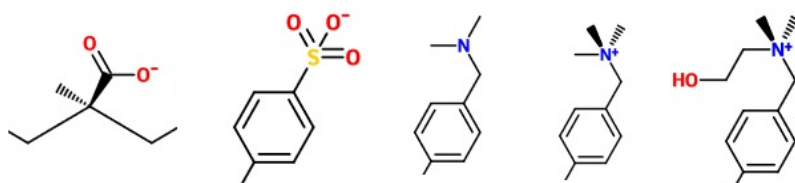
	Kationinvaihto	Anioninvaihto
Vahva ioninvaihtopotentiaali	Vahva kationinvaihtohartsit. Vaihtaa kaikki kationit.	Vahva anioninvaihtohartsit. Vaihtaa kaikki anionit.
Heikko ioninvaihtopotentiaali	Heikko kationinvaihtohartsit. Voidaan käyttää kovuus- ja karbonaatti-ionien (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-) poistamiseen.	Heikko anioninvaihtohartsit. Vaihtaa vain vahvojen happojen (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) anionit (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

Taulukko 2. Terminologia.

Suomenkielinen termi	Englanninkielinen termi	Käytetyt lyhenteet
Heikko kationinvaihdin	<i>Weak acid cation exchanger;</i> <i>weakly acidic cation exchanger</i>	WAC; K1
Vahva kationinvaihdin	<i>Strong acid cation exchanger;</i> <i>strongly acidic cation exchanger</i>	SAC; K2; K (jos ainut kationinvaihdin)
Heikko anioninvaihdin	<i>Weak base anion exchanger;</i> <i>weakly basic anion exchanger</i>	WBA; A1
Vahva anioninvaihdin	<i>Strong base anion exchanger;</i> <i>strongly basic anion exchanger</i>	SBA; A2; A (jos ainut anioninvaihdin)

Ioninvaihtohartsit koostuu tyypillisesti passiivisesta polystyreenistä tai akryylipolymeeristä, johon on liitetty ioninvaihdon kannalta aktiivisia ryhmiä. Polymeerirungon rakenteen perusteella puhutaan geeli- tai makrohuukoista hartseista. Geelihartsit ovat tiheitä ja kiinteitä, kun taas makrohuukoissa hartseissa on selkeitä huokosia. Silmämääräisesti geelihartsit ja makrohuukoiset hartsit näyttävät samanlaisilta. Makrohuukoista hartseja voidaan käyttää, kun käyttökohteessa vaaditaan mekaanista kestävyyttä ja likaantumisen kestoa, joskin kyseessä on edelleen polymeerirakenteinen tuote ja sen käytettävyys on aina rajallinen.

Runkoon liitetyt aktiiviset ryhmät määrittävät vaihdettavat ionit ja vaihtopotentialin. Heikossa kationinvaihtohartsissa aktiivisena ryhmänä toimii karboksyylihappo ja vahvassa kationinvaihtohartsissa sulfoni-happo (Kuva 1). Heikoissa anioninvaihtohartseissa aktiivisena ryhmänä on sekundäärinen amiini (yleisimmin dimetyyliamiini), vahvoissa anioninvaihtohartseissa tertiäärinen amiini, joka on tyypin 1 vahvassa anioninvaihtohartsissa trimetyyliamiini ja tyypin 2 vahvassa anioninvaihtohartsissa dimetyylietanoliini.



Kuva 1. Ioninvaihtohartsien aktiiviset ryhmät järjestyksessä vasemmalta oikealle: heikko kationinvaihtoharts, vahva kationinvaihtoharts, heikko anioninvaihtoharts, tyypin 1 vahva anioninvaihtoharts ja tyypin 2 vahva anioninvaihtoharts.

3 Hallinta ja seuranta

Tässä raportissa ioninvaihtosarjojen hallintaa ja seuranta tarkastellaan paitsi yleisellä tasolla myös peilaten haastattelutuloksia sekä kolmelta tehtaalta kerättyjen vesi- ja hartsinäytteiden mittauksia.

3.1 Ioninvaihtosarjojen toiminta haastattelujen perusteella

Haastatteluissa kerättiin suomalaisten soodakattiloiden vedenkäsittelyprosessin ja siinä käytettyjen ioninvaihtohartsien osalta seuraavat asiat

- raakavesilähde, käytetty saostus- ja desinfiointikemikaalit ja vedenkäsittely ennen ioninvaihtosarjoja
- ioninvaihtosarjojen määrä ja hartsin valmistaja, tyyppi ja määrä sekä ikä kussakin kationinvaihtohartsissa sekä heikossa ja vahvassa anioninvaihtohartsissa
- keskimääräinen käyttöjakson pituus ja tyypillinen hartsinvaihtojen aikaväli
- suolattoman veden kulutus, käyttövirtausalue ja tyypillinen virtaus
- hartsien elvytystapa (vasta- vs. myötävirtaelvytys), käytetyt elvytyskemikaalit, niiden pitoisuudet ja määrät sekä elvytyksen lämpötila
- seurattavat suureet ennen ioninvaihtosarjaa ja ioninvaihtosarjan jälkeen (erityisesti paine, sähkönjohtavuus, natrium ja silikaatti)
- mahdolliset ongelmat
- muut kommentit

3.1.1 Hartsien tyypit

Kaikilla tehtailla oli ioninvaihtosarjoissa ensin vahva kationinvaihdin (SAC/K), sen jälkeen heikko anioninvaihdin (WBA/A1) ja vahva anioninvaihdin (SBA/A2) ja viimeisenä joko kationinvaihdin, sekavaihdin (MB) tai sandwich-suodatin, jossa kationinvaihdin ja anioninvaihdin on sijoitettu päällekkäin. Heikko ja vahva anioninvaihtohartsi oli osalla tehtaista sijoitettu samaan ja osalla erillisiin säiliöihin.

Tehtailla oli vähintään kaksi ja tyypillisesti kolme rinnakkaista Ioninvaihtosarjaa. . Tehtailla haastattelujen aikaan käytössä olleet hartsit on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Tehtailla vuonna 2020 käytössä olleet hartsit.

Kationinvaihtohartsit	Heikot anioninvaihtohartsit	Vahvat anioninvaihtohartsit
Lanxess Lewatit MonoPlus S 108	Lanxess Lewatit MonoPlus MP68	Lanxess Lewatit MonoPlus M 500
Amberjet 1000-Na	Amberlite IRA96	Amberjet DM4200CL
DOWEX™ UPCORE™ Mono C-600	DOWEX™ UPCORE™ Mono WB-500	DOWEX™ UPCORE™ Mono A-625

3.1.2 Normaalkäyttö

Ioninvaihtosarjat ja hartsit mitoitetaan sen mukaan, kuinka pitkä käyttöjakso halutaan ennen, kuin hartsien ioninvaihtokapasiteetti on kokonaan käytetty ja hartsit täytyy elvyttää. Tulevan veden laatu luonnollisesti vaikuttaa hartsien mitoitukseen: mitä suolapitoisempaa vettä ioninvaihtosarjoille ajetaan, sitä isompi hartsitilavuus tarvitaan, ellei elvytysväliä haluta lyhentää. Haastatteluissa selvisi, että virtaus vaihteli välillä 15 – 50 kg/s ja käyttöjakson aikana hartsien läpi menneen veden tilavuus (läpimenotilavuus) puolestaan ~2000 kuutiometristä jopa lähes ~20000 kuutiometriin. Virtauksesta ja läpimenotilavuudesta laskettu elvytysväli vaihteli yhden ja kolmen vuorokauden välillä. Erityisesti niillä tehtailla, joissa käyttöjakson läpimenotilavuus edusti vaihteluvälin alapäätä, haastateltavat mainitsivat saostukseen liittyvät ongelmat syynä pieneen läpimenotilavuuteen ja sen myötä lyhyempään käyttöjaksoon. Lisäksi useamman tehtaan käyttöjakson pituus ja läpimenotilavuus olivat ajan kuluessa laskeneet jopa kymmeniä prosentteja. Havaittu lasku heijastaa hartsien ikääntymistä, sillä elvytyksellä ei pystytä palauttamaan hartsien alkuperäistä toimintakykyä kokonaan, vaan ajan myötä hartsien toimintakyky heikkenee.

Sen lisäksi että hartsien ikääntyminen lyhentää käyttöjaksoa, sama vaikutus on myös tulevan veden laadun heikkenemisellä ja suolapitoisuuden nousulla.

3.1.3 Elvytys

Pääperiaatteena on, että elvytys tehdään, ennen kuin hartsin kapasiteetti on kokonaan käytetty. Mikäli elvytystä ei tehdä riittävän ajoissa eli käyttöjaksoa pidennetään liikaa, seuraa ionivuoto. Haastatteluissa todettiin, että liian pitkä käyttöjakso havaitaan sähkönjohtavuusmittauksessa (Na-vuoto) ja silikaattimittauksessa (SiO₂-vuoto).

Tulevan veden laadunvaihtelut vaikuttavat käyttöjaksoon, joka ei siis pysy vakiona silloin, kun raakaveden laatu vaihtelee. Tämän vuoksi on aika ajoin syytä selvittää käyttöjakson todellinen pituus kalibroimalla. Kalibroinnissa käyttöjaksoa jatketaan siihen asti, kunnes aiheutuu ionivuoto. Ionivuodon jälkeen ioninvaihtosarja pitää elvyttää kahteen kertaan, jotta sen toimintakyky palautuu. Toinen vaihtoehto on tehdä suolahappopesu toimintakyvyn palauttamiseksi.

Mikäli säännöllistä kalibraatiota ei suoriteta, käyttöjakson pituuden haarukointi tapahtuu satunnaisten liian pitkien käyttöjaksojen myötä, jolloin tiedon kerääminen ei ole järjestelmällistä. Lisäksi kalibroinnissa, jossa sähkönjohtavuuden ja silikaattipitoisuuden muutoksia seurataan aktiivisesti, käyttöjakson päätyminen havaitaan nopeasti ja hartsit elvytetään, ennen kuin kapasiteetin loppuminen on ehtinyt heikentää käsitellyn veden laatua.

Kationinvaihtosarjat elvytetään vahvalla (>90%, tyypillisesti 93%) rikkihapolla (H₂SO₄), joka laimennetaan käyttövahvuuteen (2-6%). Rikkihappoa käytetään sen edullisen hinnan ja suolahappoa helpomman käsiteltävyyden vuoksi. Suolahappo olisi kuitenkin ioninvaihdon kannalta parempi elvytyskemikaali, koska rikkihappo reagoi

hartsin kalsiumin kanssa muodostaen saostuvaa kipsiä. Anioninvaihtosarjat puolestaan elvytetään 50% lipeällä (NaOH), joka myös laimennetaan käyttövahvuuteen (2-6%). Elvytyslämpötila oli tyypillisesti ~40-45 °C sekä kationinettä anioninvaihtohartseille haastattelujen mukaan. Muutamalla tehtaalla kationinvaihtohartsi elvytettiin huoneenlämmössä ja anioninvaihtohartsi puolestaan jopa 60 °C lämpötilassa. Anioninvaihtohartsin korkeampi elvytyslämpötila on elvytyksen kannalta parempi, koska silikaatin liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Kationinvaihtohartsin elvytyslämpötilalla ei ole yhtä suurta vaikutusta.

Suurimmalla osalla tehtaista elvytys tehtiin vastavirtaelvytyksenä, mutta joitakin myötävirtaelvytettäviäkin ioninvaihtosarjoja mahtui joukkoon. Ioninvaihtosarjojen Na-vuoto on pienempi silloin, kun elvytys tehdään vastavirtaelvytyksenä verrattuna myötävirtaelvytykseen.

3.1.4 Suolahappopesu

Muutamalla tehtaalla kationinvaihtosarja puhdistettiin myös suolahapolla (HCl) pari kertaa vuodessa. Samaan aikaan kun kationinvaihtohartsille tehdään suolahappopesu, voidaan anioninvaihtohartsit pestä lipeällä ja ruokasuolalla (NaOH-NaCl). Suolahappo puhdistaa kationinvaihdinta rikkihappoa tehokkaammin ja lipeän ja ruokasuolan yhdistelmä anioninvaihdinta pelkkää lipeää tehokkaammin.

3.1.5 Raakaveden laadun vaikutus ioninvaihdon toimintaan

Tutkimukseen osallistuvien tehtaiden raakavesilähteenä toimi joko järvi- tai jokivesi, joka käsiteltiin saostus- ja desinfiointikemikaaleilla sekä suodatettiin lopuksi hiekkapatjan läpi. Desinfioinnissa käytettiin yleisimmin klooridioksidia, mutta klooridioksidin lisäksi myös natriumhypokloriitti oli käytössä osalla tehtaista. Kloorikemikaalit vaurioittavat ioninvaihtosarjoja, joten ioninvaihdon kannalta mahdollisimman alhainen kloorin pitoisuus on toivottavaa. Toisaalta liian alhainen kloorin pitoisuus saattaa johtaa prosessin limoittumiseen.

Useamman tehtaan edustaja toi haastattelussa esiin raakaveden laadunvaihteluiden vaikutuksen ioninvaihdon toimintaan. Sekä kevättulvat että runsaat syysateet huuhtovat luonnonvesiin orgaanista ainesta (humusta), mikä havaitaan permanganaattilukujen nousuna. Vaikka humuksen kasvanut pitoisuus on tiedossa, humus vaikeuttaa veden käsittelyä. Vuodenaikaisvaihtelun lisäksi oli joillakin tehtailla havaittu myös pidempiaikaisia muutoksia raakaveden laadussa.

Eri tehtaiden haastatteluissa toistuivat myös flotaation haasteet, jotka siis myös liittyvät ioninvaihtosarjoja edeltävään vedenkäsittelyyn. Haastatteluissa kuvattiin tilannetta, jossa flotaatio (esimerkiksi seisokkien jälkeen) ei poistanut riittävän hyvin raakaveden alumiinia. Tämän seurannaisvaikutuksena natrium vuoti läpi kationinvaihtohartsista, anioninvaihtohartsien pH nousi ja silikaatti vuoti anioninvaihtohartsien läpi, mikä aiheutti haasteita sekavaihtimen toiminnassa.

Humuksen ja alumiinin lisäksi ongelmia ioninvaihtosarjoille aiheuttavat rauta ja mangaani, joita raakavesinä käytetyissä suomalaisissa luonnonvesissä on verraten

paljon, sekä silikaatti, jota luonnonvesistä myös löytyy. Lisäksi ioninvaihtoa häiritsevät myös erilaiset polymeerit, joita päätyy tulevaan veteen kemikaalilisäysten myötä, sekä saostuva kipsi (CaSO_4), jota muodostuu elvytyksen rikkihapon reagoitessa hartsiin kertyvän kalsiumin kanssa.

Yksiselitteisiä raja-arvoja tulevan veden pitoisuuksille ei ole. Suosituksia sen sijaan on jakson aikana hartsilitraa kohti poistetuille komponenteille sekä elvytyskemikaalien vähimmäismäärälle ja pitoisuuksille. Voidaan esimerkiksi suositella rajaamaan silikaatin pitoisuus alle 12 g SiO_2 /l hartsia ja käyttämään elvytyksessä vähintään 8 eq NaOH silikaattimoolia kohti, mikä vastaa 320 g lipeää 60 g silikaattia kohti.

3.1.6 Jatkuvatoimisesti seurattavat suureet

Seuraamalla toisaalta tulevan veden ja toisaalta tuotetun veden laatua on mahdollista reagoida muutoksiin ja sitä kautta säästää hartseja, mutta ennen kaikkea pitää huoli siitä, että soodakattilan toiminta ei vaarannu lisäveden mukana tulevien epäpuhtauksien vuoksi.

Suomalaiset tehtaat ovat ymmärtäneet, että on tärkeää seurata jatkuvatoimisesti virtausta, lämpötilaa ja painetta, sillä nämä mittaukset ovat käytössä käytännössä kaikilla haastelluilla tehtailla. Sen sijaan tulevan veden sähkönjohtavuutta kaikki tehtaat eivät vielä järjestelmällisesti seuraa, vaikka se antaisi erinomaisen yleiskäsityksen käsiteltävän veden ioneista. Haastattelujen perusteella tiedetään, että osalla tehtaista käsiteltävän veden sähkönjohtavuus pysyy jopa alle 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mutta keskimäärin sähkönjohtavuus on välillä 50-100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja osalla ylittää selkeästi 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Orgaanista kuormaa ei tehtailla juurikaan seurata ainakaan jatkuvatoimisin mittauksin. Käytännön kokemuksen myötä kuitenkin hahmotetaan orgaanisen kuorman sulamisvesistä johtuvat vuodenaikaisvaihtelut sekä rankkojen sadejaksojen aiheuttamat lyhyempiaikaiset vaihtelut.

Käsiteltävän veden laadun lisäksi on ensiarvoisen tärkeää seurata myös ioninvaihtosarjojen jälkeistä vettä, jota käytetään soodakattilan lisävetenä. Sähkönjohtavuuden pitäisi tuotetussa vedessä pysyä alle 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, natriumin alle 10 $\mu\text{g Na}/\text{l}$ ja silikaatin alle 20 $\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$. Tuoteveden suositukset on esitetty Soodakattilayhdistyksen teettämässä selvityksessä 16A0913-E0130 (Vidqvist & Vuorinen, 20119), mutta vahvan anioninvaihtimen jälkeiselle vedelle varsinaisia suosituksia ei ole. Silti silikaatti pyritään saamaan jo vahvan anioninvaihtimen jälkeisessä vedessä tuoteveden suositusrajan alle. Sen sijaan pienen natriumvuodon takia sähkönjohtavuutta ei vielä anioninvaihtimen jälkeisessä vedessä saada tuoteveden suositusrajan alle. Käytännössä kaikilla tehtailla mitataan sähkönjohtavuutta vähintään ioninvaihtimilta poistuvassa vedessä. Myös tuotetun veden silikaattipitoisuutta seurataan jatkuvatoimisesti ja pitoisuus myös haastattelujen perusteella pääsääntöisesti pysyy selkeästi suositusarvon alla eikä siis ylitä 10 $\mu\text{g SiO}_2/\text{l}$. Sen sijaan natriumia mitataan tuotetusta vedestä jatkuvatoimisesti vain muutamalla tehtaalla.

3.2 Vesi- ja hartsinäytteitä toimittavien tehtaiden valinta

Tehtaiden valinnassa haluttiin painottaa hartsien käyttöiän vaikutusta hartsien likaantumiseen, joten tehtaat valittiin niin, että saatiin edustava otos eri-ikäisiä hartseja (Taulukko 4). Äänekosken tehdas valittiin näytekeraystehtaaksi, koska tehtaan kolme ioninvaihtosarjaa edustivat samanikäisiä, vuodesta 2017 käytössä olleita hartseja. Imatran tehdas valikoitui näytekeraystehtaaksi, koska tehtaan ioninvaihtosarja S2 oli ollut käytössä lähes 10 vuotta vuodesta 2012, kun taas sarjat S1 ja S3 oli vaihdettu vuonna 2020. Kaukaan tehdas oli kolmas näytteenkeräystehdas, koska tehtaan hartsit edustivat eri-ikäisiä hartseja: sarjojen S2 ja S3 kationinvaihtohartsit olivat olleet käytössä yli 10 vuotta (vuodesta 2008 ja 2010), kun taas sarjan S1 kationinvaihtohartsit on vaihdettu vuonna 2019. Kaukaan tehtaan anioninvaihtohartsit olivat olleet käytössä muutaman vuoden (sarjan S1 vuodesta 2019 ja 2015 ja sarjojen S2 ja S3 vuodesta 2016, Taulukko 4).

Jotta hartsien tekniset eroavaisuudet eivät vaikeuttaisi vertailtavuutta, valittiin teknisiltä ominaisuuksiltaan mahdollisimman samankaltaisia ioninvaihto-sarjoja.

Lisäksi keskityttiin sellaisiin tehtaisiin, joilla ioninvaihto on toiminut pääsääntöisesti ilman ongelmia ioninvaihtosarjojen käyttöajan.

Taulukko 4: Hartsien käyttöitä

Hartsi	Käyttöönottovuosi		
	Imatra	Äänekoski	Kaukas
Kationinvaihtohartsi	S1: 2020 S2: 2012 S3: 2020	S1: 2017 S2: 2017 S3: 2017	S1: 2019 S2: 2010 S3: 2008
Heikko anioninvaihtohartsi	S1: 2020 S2: 2019 S3: 2020	S1: 2017 S2: 2017 S3: 2017	S1: 2019 S2: 2016 S3: 2016
Vahva anioninvaihtohartsi	S1: 2020 S2: 2012 S3: 2020	S1: 2017 S2: 2017 S3: 2017	S1: 2015 S2: 2016 S3: 2016

3.3 Ioninvaihtosarjojen toiminta vesien mittausten perusteella

Hartsinäytteenottojen kanssa saman käyttöjakson aikana otettiin myös vesinäytteet ioninvaihtosarjojen toiminnan tutkimiseksi. Vesinäytteissä tähdättiin ajankohtaan, jolloin sarjaa oli käytetty 50–75 % käyttöjakson pituudesta. Näytteenottopisteet ja niiden selitteet on esitetty Taulukossa 5.

Taulukko 5: Vesinäyttepisteet

Näyttepiste	Selite
V1	Ioninvaihtosarjalle tuleva vesi
V2	Vesi kationinvaihtimen (K) jälkeen
V3	Vesi heikon anioninvaihtimen (A1) jälkeen
V4	Vesi vahvan anioninvaihtimen (A2) jälkeen

Äänekosken ja Kaukaan tehtailla A1 ja A2-vaihtimet ovat samassa säiliössä, joten näiltä tehtailta ei voitu ottaa näytettä V3.

Vesinäytteistä käytetään tässä raportissa Taulukon 6 koodia, jossa on ensin tehtaan lyhenne (IM=Stora Enso Imatra, ÄÄ=Metsä Äänekoski, KA=UPM Kaukas), toisena näyte-erän koodi (E1=erä 1, E2=erä 2) ja kolmantena ioninvaihtosarja, josta näyte on otettu (S1=sarja 1, S2=sarja 2 ja S3=sarja 3). Viimeiseksi tulee näytepiste, josta näyte on otettu (Taulukko 6).

Taulukko 6: Vesinäytteiden nimeäminen

Tehtaan lyhenne	Näyte-erä	Sarja	Näytepiste
IM/ÄÄ/KA	E1/E2	S1/S2/S3	V1/V2/V3/V4

Vesinäytteistä analysoitiin pH, sähkönjohtavuus, alkaliteetti, TIC (epäorgaaninen kokonaishiili), TOC (orgaaninen kokonaishiili), kloridi (Cl), ammonium (NH₄), nitraatti (NO₃), kokonaistyyppi (N) sekä 34 alkuaineen kokonaispitoisuudet. Sekä vesien että liuotuskokeiden sähkönjohtavuudet mitattiin suorana sähkönjohtavuutena, sillä tarkasteltaessa ioninvaihtosarjojen toimintaa kationinvaihdettu sähkönjohtavuus pahimmillaan piilottaa alleen kationinvaihtimien toiminnan kannalta merkittävät muutokset, kun taas suora sähkönjohtavuus paljastaa mahdolliset puutteet kationinvaihtimien toiminnassa. Silikaatti analysoitiin Teollisuuden Veden laboratoriossa spektrofotometrisesti, jotta pystyttiin mittaamaan myös vahvan anioninvaihtimen jälkeiset matalat silikaattipitoisuudet. Antimoni, beryllium, boori, elohopea, fosfori, hopea, kadmium, koboltti, lyijy, mangaani, rauta, seleeni, sinkki, tallium, tina, titaani, uraani ja vanadiini jäivät suurimmassa osassa vesinäytteistä määrittämissä määritysrajan alle tai aivan sen tuntumaan. Alumiinia, ammoniumia, arseenia, bariumia, kromia, kuparia, molybdeenia, nikkeliä ja strontiumia vesistä mitattiin suuruusluokassa µg/l kun taas orgaanista ja epäorgaanista hiiltä, kloridia, natriumia, kaliumia, magnesiumia ja kalsiumia, rikkiä ja piitä/silikaattia mitattiin vesistä suuruusluokassa mg/l. Kokonaistypen ja nitraatin pitoisuudet olivat satoja mikrogrammvoja litrassa.

Kuvaan 2 on koottu ioninvaihtohartsien toiminnan kannalta merkittävimmät suureet. Kaikki sellaiset vesinäytteistä mitatut suureet, joissa vähintään kaksi mittaustulosta ylitti määrittämissä määritysrajan, on esitetty Liitteessä I. Kun tarkastellaan ioninvaihtoprosessin toimintaa vesien mittauksiin perustuen, nähdään tulevien vesien V1, kationinvaihtohartsien, heikkojen anioninvaihtohartsien ja vahvojen anioninvaihtohartsien jälkeen otettujen vesien V2, V3 ja V4 välillä seuraavat tilastollisesti merkitsevät erot riskitasolla $\alpha = 0,05$:

- pH laski veden kulkiessa kationinvaihtohartsin läpi, nousi veden kulkiessa heikon anionihartsin läpi ja palasi tulevan veden tasolle veden kulkiessa vahvan anioninvaihtohartsin läpi (veden V2 pH < veden V3 pH < veden V1 pH ~ veden V4 pH, Kuva 2.1).

- Sähkönjohtavuus nousi veden kulkiessa kationinvaihtohartsin läpi (koska H^+ -ionin muodostamat hapot nostavat sähkönjohtavuutta enemmän kuin muiden kationien suolat) ja laski veden kulkiessa heikon anionihartsin läpi (vesien V3-V4 EC < veden V1 EC < veden V2 EC, Kuva 2.2).
- Kationinvaihdin poisti tulevasta vedestä alkaliteettia, kokonaistyyppiä, ammoniumia, magnesiumia, kalsiumia, natriumia, kaliumia, alumiinia, arseenia, bariumia, strontiumia ja uraania (pitoisuus vesissä V2-V4 pienempi kuin tulevassa vedessä V1, Kuvat 2.3-2.4, 2.6 ja 2.10-2.14 sekä Liitteen I Kuvat A2.16-17 ja A2.28-29) eli oletuksen mukaisesti kationeja. Arseenin, bariumin, strontiumin ja uraanin pitoisuudet olivat kaikissa vesinäytteissä niin alhaisia, että niiden laskulla ei ole käytännön merkitystä. Epäorgaanisen hiilen pitoisuuden lasku kationinvaihtohartsin jälkeen puolestaan liittyy siihen, että hiilidioksidi on näytteenotossa poistunut vedestä (Kuva 2.8).
- Koska Äänekoskelta ja Kaukaalta ei voitu kerätä heikon ja vahvan anioninvaihtohartsin välistä vettä V3, sitä ei ole kuvassa 2 esitetty, mutta suurimmaltaan osaltaan pitoisuudet vesissä V3 ja V4 eivät poikenneet toisistaan, lukuun ottamatta silikaattia, jonka vasta vahva anioninharts poisti (pitoisuus vedessä V4 pienempi kuin vesissä V1-V3, Kuva 2.16).
- Heikko anioninvaihdin poisti kokonaistyyppiä, nitraattia, kloridia, orgaanista hiiltä, kromia, kuparia ja rikkiä (joka on sulfaattimuodossa), (pitoisuus vesissä V3-V4 pienempi kuin vesissä V1-V2, Kuvat 2.4-2.5, 2.7, 2.9, 2.15 ja 2.19) eli oletuksen mukaisesti anioneja.

Kun taas tarkastellaan kolmen näytteenkeräystehtaan vesiä eri ioninvaihtoprosessin kohdissa, suuria eroja tehtaiden välillä ei ollut, mikä kertoo osaltaan siitä, että ioninvaihto toimi kaikilla kolmella tehtaalla. Tämä korostuu erityisesti kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V4 osalta. Silikaattipitoisuudet pysyivät pääsääntöisesti alle $20 \mu g SiO_2/l$. Laboratoriossa tehtyjen sähkönjohtavuusmittauksien vertaaminen ei sen sijaan ole mielekäästä, koska ilmasta veteen liukeneva hiilidioksidi nostaa käsittelyn sähkönjohtavuuden tasolle $0,5-1,0 \mu S/cm$ eli suositusarvoa $0,2 \mu S/cm$ korkeammaksi. Tarvittaisiin jatkuvatoiminen mittaus sen arvioimiseen, saavutetaanko sähkönjohtavuuden suositusarvo. Natriumin pitoisuudet vesissä V4 olivat pääsääntöisesti alhaiset eli tehtaiden natriumvuoto ei tällä perusteella ole merkittävää.

Vesissä havaittiin tehtaiden välillä seuraavat erot

- Äänekosken kationinvaihtohartsin läpi kulkeneiden vesien V2 pH oli $\sim 0,2$ yksikköä korkeampi kuin Imatran ja Kaukaan vesien, mutta Kaukaan kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V4 pH oli $\sim 0,5$ yksikköä korkeampi kuin Imatran vesien V4 (Kuva 2.1). Korkeampi pH on mahdollisesti yhteydessä natriumvuotoon kationinvaihtohartsin läpi, erityisesti Kaukaan vuosina 2008 ja 2010 vaihdetuissa hartseissa.

- Imatran tulevien vesien V1 ja kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 sähkönjohtavuudet (Kuva 2.2) olivat korkeampia kuin Kaukaan ja edelleen Äänekosken. Tehtailta kerättyjen tulevien vesien mittaustulokset olivat linjassa haastatteluissa annettujen tulevien vesien sähkönjohtavuusarvojen kanssa. Kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V4 eroja ei ollut.
- Äänekosken tulevien vesien V1 alkaliteetti oli $\sim 0,1$ mM korkeampi kuin Imatran ja Kaukaan (Kuva 2.3). Ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V2 ja V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että alkaliteetti poistuu kationinvaihtohartseissa.
- Kaukaan tulevien vesien V1 kokonaistyyppi oli korkeampi kuin Imatralla ja kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 kokonaistyyppi oli Kaukaalla korkeampi kuin Imatralla ja Äänekoskella ja Imatralla korkeampi kuin Äänekoskella (Kuva 2.4). Kaukaan tulevien vesien V1 ja kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 nitraatti olivat korkeampia kuin Äänekosken vesien V2 (Kuva 2.5). Kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että kokonaistyyppi ja nitraatti poistuvat anioninvaihtohartseissa.
- Imatran tulevien vesien V1 ja kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 kloridi oli korkeampi kuin Kaukaan ja Äänekosken vesien V1 ja V2 (Kuva 2.7). Kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että kloridi poistuu anioninvaihtohartseissa.
- Imatran tulevien vesien V1 epäorgaaninen hiili, magnesium ja kalium olivat korkeampia kuin Kaukaan vesien V1 (Kuvat 2.8, 2.11 ja 2.12) ja natrium korkeampi kuin Kaukaan ja Äänekosken vesien V1 (Kuva 2.13). Ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V2 ja V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että epäorgaaninen hiili, magnesium, kalium ja natrium poistuvat kationinvaihtohartseissa. Epäorgaanisen hiilen mittaukset käyttäytyivät samoin kuin magnesiumin ja kaliumin, mutta kuten jo edellä selitettiin, hiilidioksidin osalta tulos on näennäinen ja johtuu hiilidioksidin poistumisesta näytteenotossa.
- Imatran ja Äänekosken kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 orgaaninen hiili oli korkeampi kuin Kaukaan vesien V2 (Kuva 2.9). Kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että orgaaninen hiili poistuu anioninvaihtohartseissa.
- Kaukaan tulevan veden alumiini oli numeerisesti korkeampi kuin Imatran tai Äänekosken, vaikka Kaukaan veden suuren hajonnan vuoksi tulos ei ollut tilastollisesti merkitsevä (Kuva 2.14).
- Imatran tulevien vesien V1 arseeni oli korkeampi kuin Kaukaan vesien V1 (Liitteen I Kuva A2.16). Ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V2 ja V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että arseeni poistuu kationinvaihtohartseissa. On kuitenkin syytä todeta, että arseenin pitoisuudet

jäivät kaikissa vesinäytteissä alle talousveden ympäristörajojen (10 µg/l) ja olivat samalla tasolla pohjaveden pitoisuuksien kanssa.

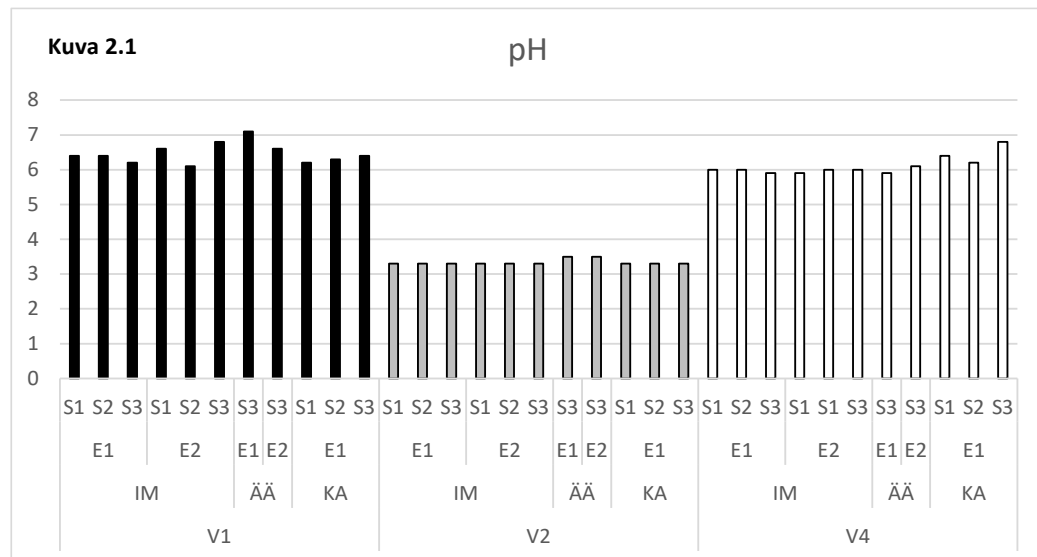
- Imatran ja Kaukaan tulevien vesien V1 barium oli korkeampi kuin Äänekosken vesien V1 (Liitteen I Kuva A2.17). Ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V2 ja V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että barium poistuu kationinvaihtohartseissa. Samoin kuin arseenin, myös bariumin pitoisuudet jäivät niin alhaisiksi, että tuloksella ei ole käytännön merkitystä.
- Imatran ensimmäisessä erässä kerättyjen tulevien vesien V1 kromi oli korkeampi kuin toisen erän vesien V1 (Liitteen I Kuva A2.19). Äänekosken kationinvaihtohartsien läpi kulkeneiden vesien V2 kromi oli korkeampi kuin Kaukaan vesien V2. Kaikkien ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että kromi poistuu anioninvaihtohartseissa. Samoin kuin arseenin ja bariumin, myös kromin pitoisuudet jäivät niin alhaisiksi, että tuloksella ei ole käytännön merkitystä.
- Äänekosken tulevien vesien V1 kupari oli korkeampi kuin Imatran vesien V1 (Kuva 2.15). Eroja ei nähty vesissä V2 ja V4, mikä on linjassa sen kanssa, että kupari poistuu osin kationinvaihtohartseissa ja edelleen anioninvaihtohartseissa. Samoin kuin arseenin, bariumin ja kromin, myös kuparin pitoisuudet jäivät niin alhaisiksi, että tuloksella ei ole käytännön merkitystä.
- Kaukaan tulevien vesien V1 strontium oli korkeampi kuin Äänekosken V1 (Liitteen I Kuva A2.28). Ioninvaihtohartsien läpi kulkeneissa vesissä V2 ja V4 eroja ei ollut, mikä on linjassa sen kanssa, että strontium poistuu kationinvaihtohartseissa. Samoin kuin arseenin, bariumin, kromin ja kuparin, myös strontiumin pitoisuudet jäivät niin alhaisiksi, että tuloksella ei ole käytännön merkitystä.

Siihen nähden, että Imatran hartsien havaittiin liuotus- ja kapasiteettikokeissa (Luvut 3.3.2 ja 3.3.5) olevan puhtaampia kuin Äänekosken ja Kaukaan, on mielenkiintoista huomata, että itse asiassa Imatralla tuleva veden pitoisuudet olivat monien suureiden (erityisesti sähkönjohtavuus, joka kokoaa yhteen kaikkien ionien vaikutukset, kloridi, epäorgaaninen hiili, magnesium, kalium, natrium, arseeni ja barium) suhteen korkeampia Kaukaan ja Äänekosken. Toisaalta ei voida suoraviivaisesti sanoa, että korkeamman sähkönjohtavuuden omaava vesi olisi ioninvaihdon kannalta huonompilaatuista, sillä tällaisessa vedessä ioninvaihdon tehokkuus on suurempi ja hartseja myös elvytetään tiheämmin. Lisäksi on syytä muistaa, että vesiä kerättiin Kaukaalta vain yhtenä ajankohtana ja Äänekoskelta ja Imatralla kahtena, joten on mahdollista, että nämä vedet eivät edusta keskimääräistä tilannetta. Sen sijaan hartsien likaantuminen tapahtuu pidemmän ajan kuluessa ja siten heijastaa tietyn aikavälin keskimääräistä tilannetta niin veden laadun kuin ioninvaihtosarjojen ajotavan osalta.

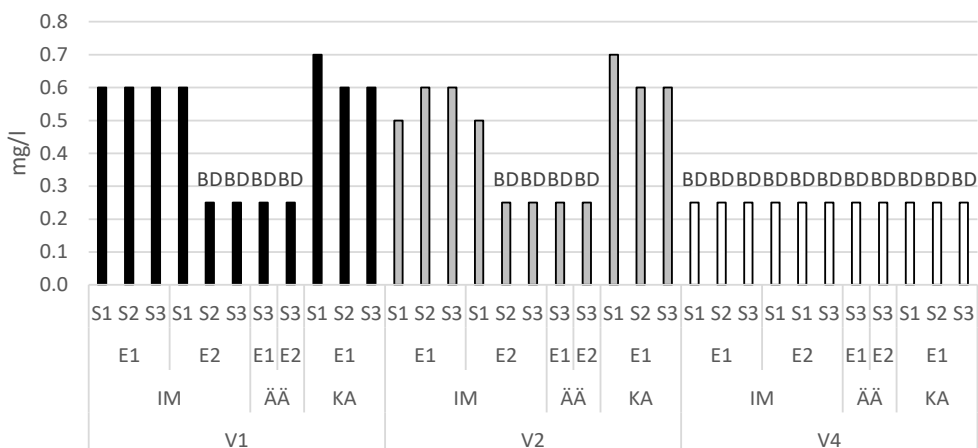
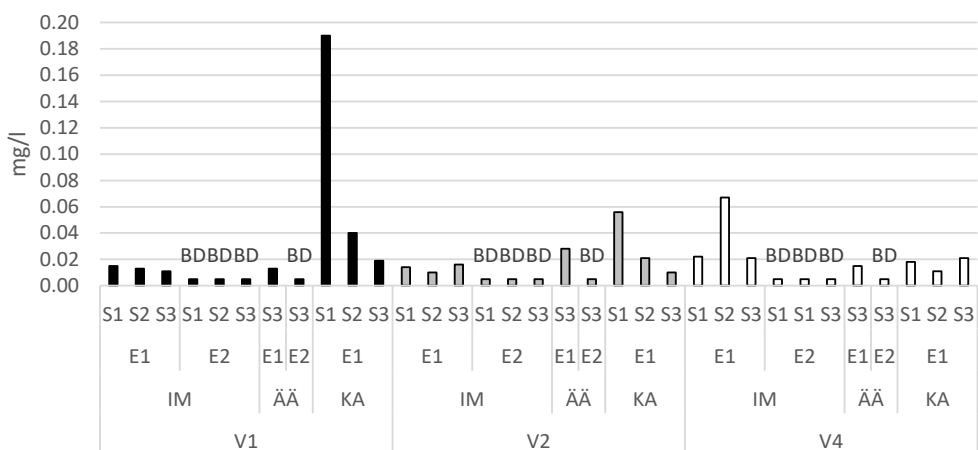
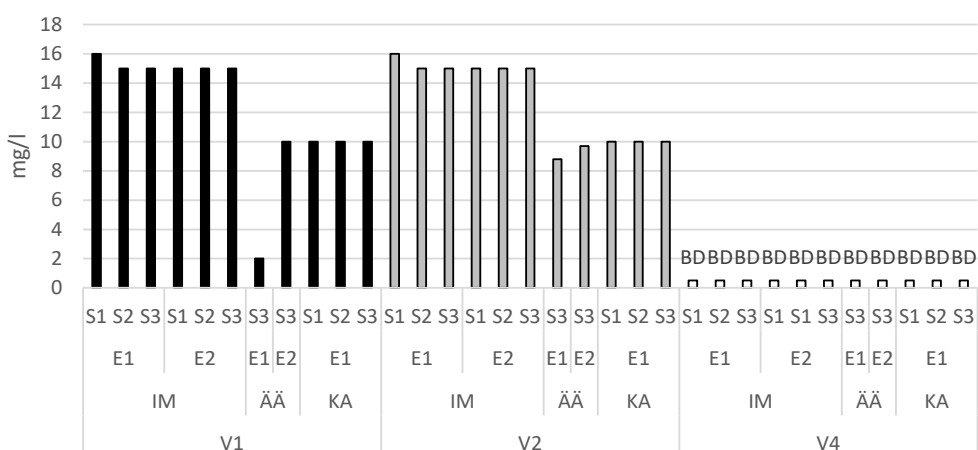
On syytä todeta, että vuodenaikaisvaihteluja tai sateisen sään aiheuttamia vaihteluja ei saatu näkyviin kerättyjen vesinäytteiden eikä myöskään hartsinäytteiden analyysin

perusteella. Todennäköisesti tämä johtuu siitä, että kaikki näytteet kerättiin keväällä ja näytteitä kaiken kaikkiaan oli suhteellisen pieni määrä.

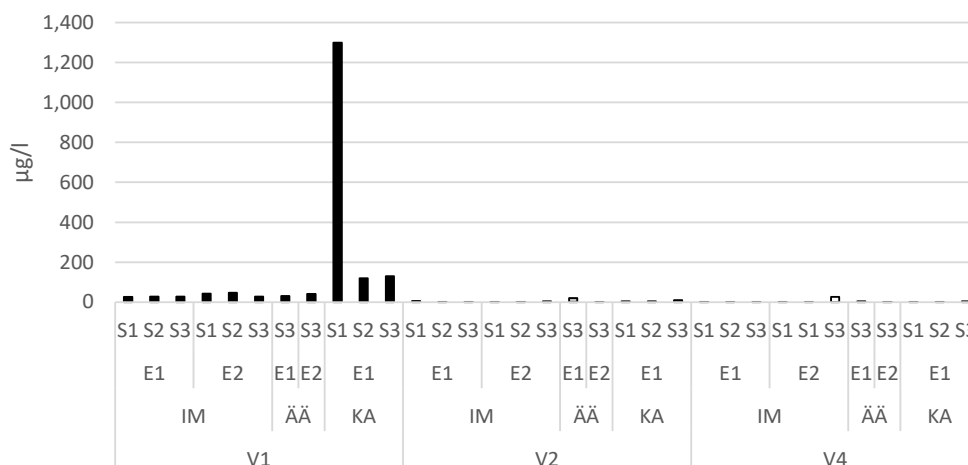
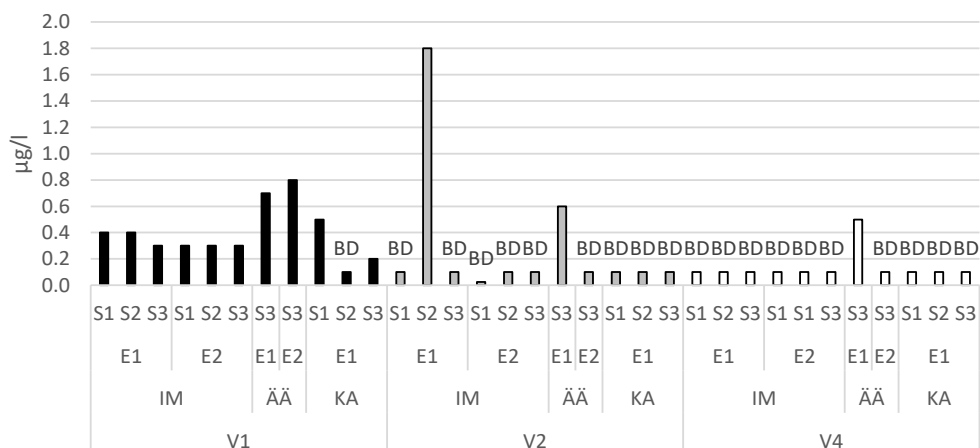
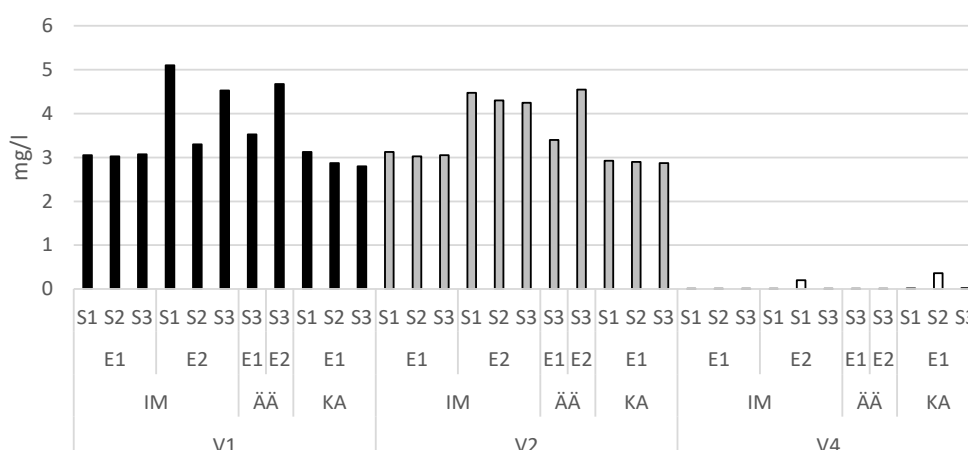
Kun tarkastelee vesien mittauksia suhteessa hartsien ikään, ei voida sanoa, että Imatran vanhimman, vuonna 2012 vaihdetun sarjan S2 mittaukset yhtenkään suureen osalta olisivat korkeammat kuin vuonna 2020 vaihdettujen sarjojen S1 tai S3 tai Kaukaan tai Äänekosken sarjojen. Myöskään Kaukaan sarjojen S2 ja S3, joiden kationinvaihtosarjat olivat toimineet vuodesta 2010 ja 2008, vesinäytteiden mittauksissa ei ollut tilastollista eroa Kaukaan sarjaan S1 tai Imatran tai Äänekosken sarjoihin verrattuna. On kuitenkin huomattava, että Kaukaan ioninvaihtosarjan S3, jonka kationinvaihtoharts oli vuodelta 2008, jälkeisen veden pH ja sähkönjohtavuus olivat kohonneet verrattuna muiden ioninvaihtosarjojen läpi kulkeneisiin vesiin (Kuvat 2.1 ja 2.2 sekä 6.11 ja 6.12), mikä viittaa siihen, että tämän sarjan toiminta ei enää ollut aivan ensiluokkaista.



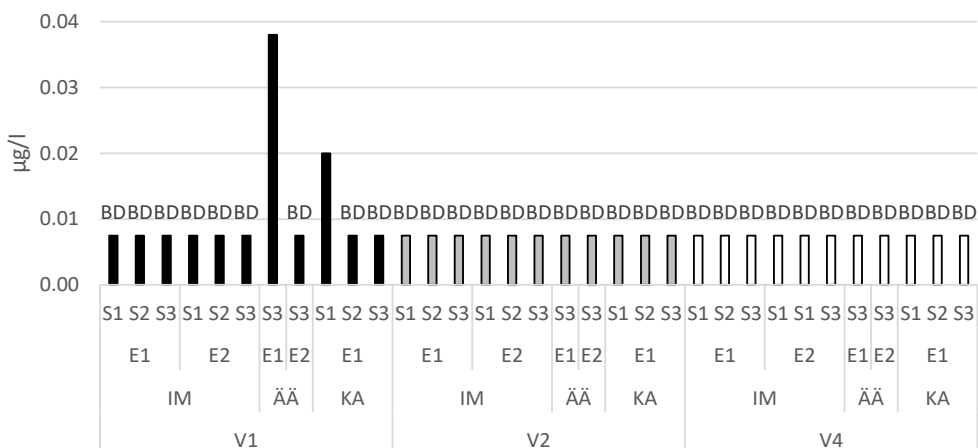
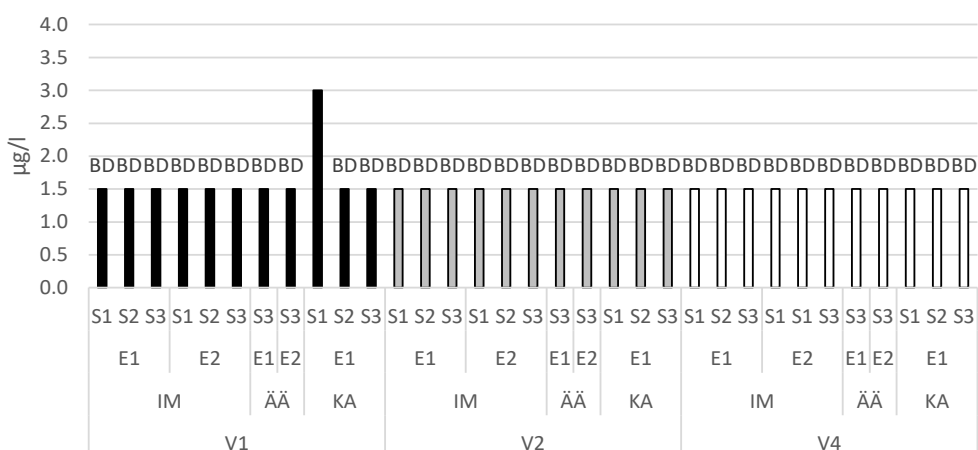
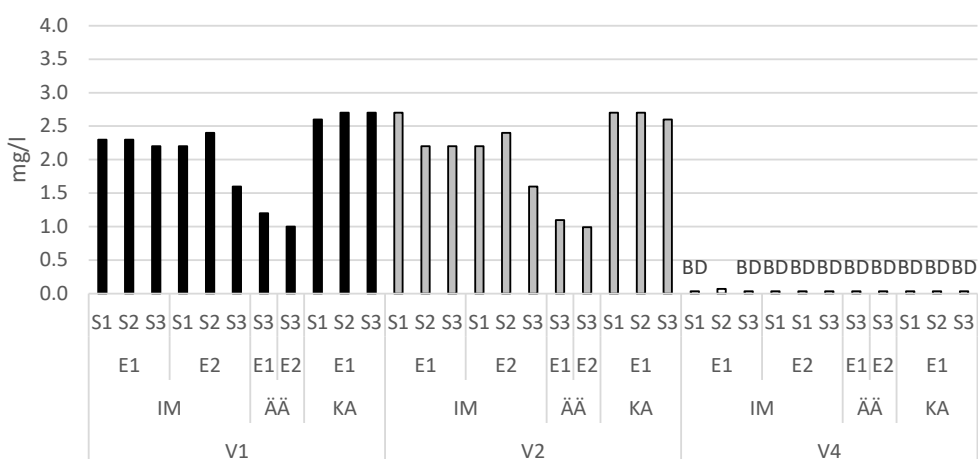
Kuva 2. Vesinäytteiden analyysitulokset. V1 = tuleva vesi, V2 = kationinvaihtohartsin jälkeinen vesi ja V4 = anioninvaihtohartsien jälkeinen vesi. Määritysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 2.5
Nitraatti, NO₃

Kuva 2.6
Ammonium, NH₄

Kuva 2.7
Kloridi, Cl


Kuva 2. (jatkuu edelliseltä sivulta) Vesinäytteiden analyysitulokset. V1 = tuleva vesi, V2 = kationinvaihtohartsin jälkeinen vesi ja V4 = anioninvaihtohartsien jälkeinen vesi. Määrittäysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 2.14
Alumiini, Al

Kuva 2.15
Kupari, Cu

Kuva 2.16
SiO₂


Kuva 2. (jatkuu edelliseltä sivulta) Vesinäytteiden analyysitulokset. V1 = tuleva vesi, V2 = kationinvaihtohartsin jälkeinen vesi ja V4 = anioninvaihtohartsien jälkeinen vesi. Määrittärajän alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 2.17
Rauta, Fe

Kuva 2.18
Mangaani, Mn

Kuva 2.19
Rikki, S


Kuva 2. (jatkuu edelliseltä sivulta) Vesinäytteiden analyysitulokset. V1 = tuleva vesi, V2 = kationinvaihtohartsin jälkeinen vesi ja V4 = anioninvaihtohartsien jälkeinen vesi. Määrittäysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'.

3.4 Ioninvaihtohartsien kunto hartsien mittausten perusteella

3.4.1 Hartsinäytteet

Hartsinäytteet otettiin kullakin näytteenottokerralla sekä käyttöjakson lopussa ennen ioninvaihtimien elvytystä että elvytyksen jälkeen ennen käyttöönottoa. Äänekosken ja Kaukaan tehtailla heikko ja vahva ioninvaihtohartsi olivat samassa säiliössä, joten Äänekoskella hartseista saatiin erilliset näytteet tarkoitukseen rakennetulla näytteenottimella ja Kaukaalla näytteet otettiin erikseen yläyhteestä (A1) ja alayhteestä (A2). Imatralla heikko ja vahva ioninvaihtohartsi sijaitsivat eri säiliöissä, joten näytteenotto oli suoraviivaista.

Näytteet ennen elvytystä

- Vahva kationinvaihdin (K)
- Heikko anioninvaihdin (A1)
- Vahva anioninvaihdin (A2)

Näytteet elvytyksen jälkeen

- Vahva kationinvaihdin (K)
- Heikko anioninvaihdin (A1)
- Vahva anioninvaihdin (A2)

Hartsinäytteet nimettiin Teollisuuden Veden laboratoriossa uudestaan näytenimien yhtenäistämiseksi. Nimeäminen tapahtuu Taulukko 3 mukaisesti niin, että ensin tulee tehtaan lyhenne (IM=Stora Enso Imatra, ÄÄ=Metsä Äänekoski, KA=UPM Kaukas). Toiseksi tulee näyte-erän koodi (E1=erä 1, E2=erä 2). Kolmanneksi merkittiin ioninvaihtosarja, josta näyte on otettu (S1=sarja 1, S2=sarja 2 ja S3=sarja 3). Neljänneksi tulee näytepiste, josta näyte on otettu (kationinvaihdin=K, heikko anioninvaihdin=A1, vahva anioninvaihdin=A2). Viimeiseksi merkitään, onko hartsinäyte otettu ennen elvytystä vai sen jälkeen (E=ennen elvytystä, J=elvytyksen jälkeen).

Taulukko 3: Hartsinäytteiden nimeäminen

Tehtaan lyhenne	Näyte-erä	Sarja	Näytepiste	Ennen elvytystä / elvytyksen jälkeen
IM/ÄÄ/KA	E1/E2	S1/S2/S3	K/A1/A2	E/J

Kaikille hartsinäytteille tehtiin liuotuskokeet, joiden avulla tutkittiin hartsien likaantumista. Lisäksi kaikista hartsinäytteistä otettiin mikroskooppikuvat. Ennen elvytystä otetuille hartsinäytteille tehtiin näiden lisäksi myös standardia D2187-94 mukaillen kapasiteettikokeet, joita varten hartsit elvytettiin laboratoriossa niin ikään standardinmukaisesti. Laboratorioelvytysten aikana tutkittiin myös hartsien huuhtoutumista.

3.4.2 Liutuskokeet

Liutuskokeissa tutkittiin, kuinka alkuaineita ja orgaanista ainesta hartseihin kertyy ja missä määrin elvytys pystyy näitä poistamaan. On tosin syytä huomata, että laboratoriossa tehty liutus kesti oleellisesti pidempään kuin elvytys ja että liutuksessa käytössä olivat suolapesua vastaavat kemikaalit (suolahappo ja natriumhydroksidi - natriumkloridi) verrattuna elvytyksen rikkihappoon ja pelkkään lipeään. Näin aineiden liukeneminen on oletettavasti liutuskokeissa tehokkaampaa kuin elvytyksissä: eri alkuaineita liukenee suolahapolla ja/tai emäs-suolaliuoksella hartseista liukenee tulevan veden pitoisuuksiin nähden jopa satakertaisiin pitoisuuksiin. Esimerkiksi kalsiumia, magnesiumia ja rikkiä (sulfaattia) esiintyy tulevassa vedessä tyypillisesti muutamia milligrammoja litrassa (Kuvat 2.10-2.11 ja 2.19), mutta liutuskokeissa päästään suurimmillaan satojen milligrammojen pitoisuuksiin (Kuvat 3.2-3.3 ja 4.11).

Kutakin hartsia mitattiin mittalasilla 2x20 ml, jonka jälkeen 20 ml hartsia siirrettiin dekantterilasiin, jossa oli 600 ml 3,8 % suolahappoa ja toinen 20 ml hartsia siirrettiin dekantterilasiin, jossa oli 600 ml natriumhydroksidi-natriumkloridiliuosta (NaOH 0,1 mol/l ja NaCl 50 g/l). Hartseja liutettiin näissä liuksissa 48 h, jonka jälkeen liuos sekoitettiin ja dekanttoitiin erilliseen pulloon analysoitavaksi. Kaikista liuksista mitattiin 34 alkuaineen kokonaispitoisuudet sekä orgaaninen kokonaishiili (TOC).

Tuloksia tarkasteltaessa on vaadittu, että käsiteltävät erot ovat sekä tilastollisesti merkitseviä riskitasolla $\alpha = 0.05$ että käytännössä merkittäviä. Jälkimmäinen vaatimus tarkoittaa, että ei ole raportoitu eroja sellaisissa suureissa, joiden kaikki mittaukset olivat lähellä määritysrajaa. Esimerkki tällaisesta on alumiinin liukeneminen: happo liuottaa heikoista anioninvaihtohartseista keskimäärin 45 ja emäs 183 $\mu\text{g/l}$ (Kuva 4.4, $p < 0.0001$), jotka pitoisuudet ovat kertaluokkia alhaisempia kuin kationinvaihtohartseista lienneet alumiinipitoisuudet (Kuva 3.4), joten alumiinin liukenemista heikoista anioninvaihtohartseista ei kirjata hapon ja emäksen liuotustehokkuuden vertailuun.

Happo (HCl) liuotti emästä tehokkaammin rautaa kaikista hartseista ja elohopeaa, mangaania ja uraania kationinvaihtohartseista.

Emäs (NaOH-NaCl) liuotti happoa (HCl) tehokkaammin orgaanista hiiltä, booria ja seleeniä kaikista hartseista ja uraania heikoista anioninvaihtohartseista.

Ennen elvytystä ja elvytyksen jälkeen kerättyjen hartsien välille ei liutuskokeissa juurikaan saatu tilastollisia eroja. Happo liuotti hieman enemmän orgaanista hiiltä, kuparia, uraania ja vanadiinia kationinvaihtohartseista ennen elvytystä kuin elvytyksen jälkeen, mutta erot olivat pieniä. Elvytysten hartseja puhdistavaa vaikutusta ei siis saatu liutuskokeissa todennettua. On kuitenkin huomattava, että Kaukaan vanhimmista kationinvaihtohartseista liukeni happoliutuksessa ennen elvytystä numeerisesti enemmän kalsiumia, magnesiumia, alumiinia, bariumia ja mangaania (Kuvat 3.2, 3.3, 3.4 ja 3.8 sekä Liitteen I Kuva 3.8) kuin elvytyksen jälkeen.

Tehtaiden välillä nähtiin liuotuskokeissa eroja, joita on tarkemmin kuvattu alla. Sekä ioninvaihdon teorian että vesianalyysien perusteella kationinvaihtohartsit poistaa kalsiumia, magnesiumia, kaliumia, natriumia, alumiinia, arseenia, bariumia, strontiumia ja uraania, joten nämä suuret kertyvät kationinvaihtohartsiin ja mahdollisesti liukenevat liuotuskokeissa. Näiden suureiden tehtaiden väliset erot on korostettu kationinvaihtohartsin liuotuskokeissa. Samoin anioninhartsikokeiden liuotuskokeissa on korostettu ne suuret, jotka kertyvät anioninvaihtohartseihin (orgaaninen hiili, kloridi, kromi, kupari ja rikki sekä pii/silikaatti).

Happoliuotus kationinvaihtohartseista ennen elvytystä

- Happo liuotti Äänekosken ja erityisesti Kaukaan kationinvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän **kalsiumia, alumiinia, bariumia**, ja **strontiumia** kuin Imatran hartseista (Kuvat 3.2 ja 3.4). Näitä aineita liukeni selkeästi enemmän Kaukaan vuosina 2010 ja 2008 vaihdetuista sarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista, mukaan lukien Imatran vuonna 2012 vaihdettu sarja S2.

Happoliuotus kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

- Happo liuotti Äänekosken ja erityisesti Kaukaan kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän **alumiinia, bariumia**, elohopeaa ja **strontiumia** kuin Imatran hartseista (Kuva 3.4). Lisäksi happo liuotti Kaukaan kationinvaihtohartseista enemmän **kalsiumia, magnesiumia**, mangaania ja sinkkiä kuin Imatran hartseista (Kuvat 3.2, 3.3 ja 3.8). Näitä suureita liukeni selkeästi enemmän Kaukaan vuosina 2010 ja 2008 vaihdetuista sarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista, mukaan lukien Imatran vuonna 2012 vaihdettu sarja S2.

Emäsluotus kationinvaihtohartseista ennen elvytystä

- Emäs liuotti Kaukaan kationinvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän **kaliumia, alumiinia, bariumia** ja **strontiumia**, mutta vähemmän rautaa kuin Imatran hartseista ja enemmän **alumiinia** kuin Äänekosken hartseista (Kuvat 3.4 ja 3.10). Näitä suureita rautaa lukuun ottamatta liukeni selkeästi enemmän Kaukaan vuosina 2010 ja 2008 vaihdetuista sarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista, mukaan lukien Imatran vuonna 2012 vaihdettu sarja S2.
- Emäs liuotti Äänekosken kationinvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän orgaanista ainesta ja **alumiinia** kuin Imatran hartseista (Kuvat 3.1 ja 3.4).
- Emäs liuotti Imatran toisen erän kationinvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän booria kuin ensimmäisen erän kationinvaihtohartseista (Kuva 3.5).

Emäsluotus kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

- Emäs liuotti Kaukaan kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän **bariumia**, mangaania ja **strontiumia** kuin Imatran ja Äänekosken hartseista (Kuva 3.8). Näitä suureita liukeni selkeästi enemmän Kaukaan vuosina 2010 ja

2008 vaihdetuista sarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista, mukaan lukien Imatran vuonna 2012 vaihdettu sarja S2.

- Emäs liuotti Kaukaan ja Äänekosken kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän **alumiinia** kuin Imatran hartseista (Kuva 3.4). Alumiinia liukeni selkeästi enemmän Kaukaan vuosina 2010 ja 2008 vaihdetuista sarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista, mukaan lukien Imatran vuonna 2012 vaihdettu sarja S2.
- Emäs liuotti Äänekosken kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän orgaanista ainesta kuin Kaukaan hartseista (Kuva 3.1).
- Emäs liuotti Imatran toisen erän kationinvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän booria kuin ensimmäisen erän hartseista (Kuva 3.5).

Happoliuotus heikoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä

- Happo liuotti Kaukaan heikoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän **orgaanista ainesta, kromia, kuparia**, rautaa ja uraania kuin Imatran hartseista (Kuvat 4.1, 4.7 ja 4.10).

Happoliuotus heikoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

- Happo liuotti Kaukaan heikoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän **orgaanista ainesta, kromia, kuparia** ja uraania kuin Imatran hartseista (Kuvat 4.1 ja 4.7).
- Happo liuotti Imatran ensimmäisen erän heikoista anioninvaihtohartseista enemmän kaliumia kuin toisen erän hartseista.

Emäsluotus heikoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä

- Emäs liuotti Kaukaan heikoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän **orgaanista ainesta, kuparia** ja **rikkiä** kuin Imatran hartseista (Kuvat 4.1, 4.17 ja 4.10).
- Emäs liuotti Imatran ensimmäisen erän heikoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän seleeniä kuin toisen erän hartseista.

Emäsluotus heikoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

- Emäs liuotti Kaukaan heikoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän **kuparia** kuin Imatran hartseista (Kuva 4.7).

Happoliuotus vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä

- Happo liuotti Kaukaan vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän booria ja nikkeliä kuin Imatran ja Äänekosken hartseista (Kuva 5.5).
- Happo liuotti Äänekosken vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän kromia kuin Imatran hartseista.
- Happo liuotti Äänekosken vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän orgaanista ainesta ja molybdeenia kuin Kaukaan hartseista (Kuva 5.1).
- Happo liuotti Kaukaan ja Äänekosken vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän kuparia kuin Imatran hartseista (Kuva 5.7).
- Happo liuotti Imatran ensimmäisen erän vahvoista anioninvaihtohartseista enemmän kaliumia kuin toisen erän hartseista.

Happoliuotus vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

- Happo liuotti Kaukaan vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen vähemmän orgaanista ainesta, mutta enemmän booria ja nikkeliä kuin Imatran ja Äänekosken hartseista (Kuvat 5.1 ja 5.5).
- Happo liuotti Kaukaan ja Äänekosken vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän kuparia kuin Imatran hartseista (Kuva 5.7).
- Happo liuotti Äänekosken vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän kromia kuin Imatran hartseista.
- Happo liuotti Imatran ensimmäisen erän vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän kaliumia kuin toisen erän hartseista.

Emäsluotus vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä

- Emäs liuotti Kaukaan vahvoista anioninvaihtohartseista ennen elvytystä enemmän booria, fosforia ja rikkiä kuin Imatran ja Äänekosken hartseista (Kuvat 5.5, 5.6 ja 5.11).
- Emäs liuotti Imatran ensimmäisen erän vahvoista anioninvaihtohartseista enemmän kaliumia ja vähemmän booria kuin toisen erän hartseista (Kuva 5.5).

Emäsluotus vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen

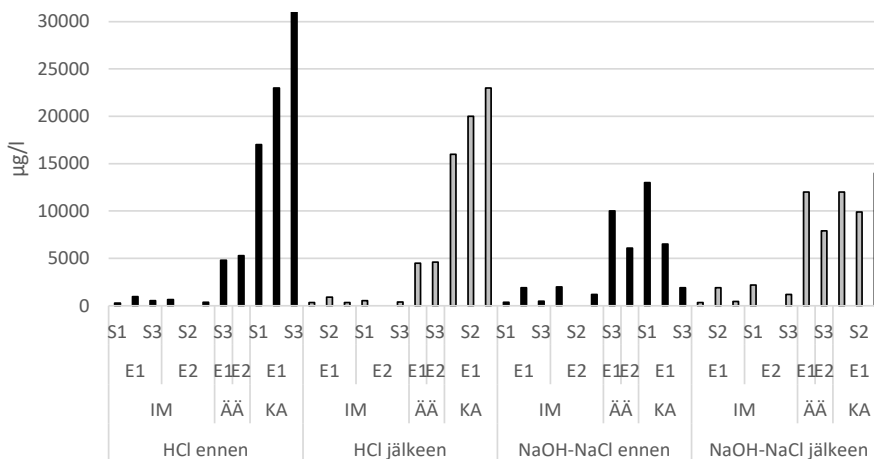
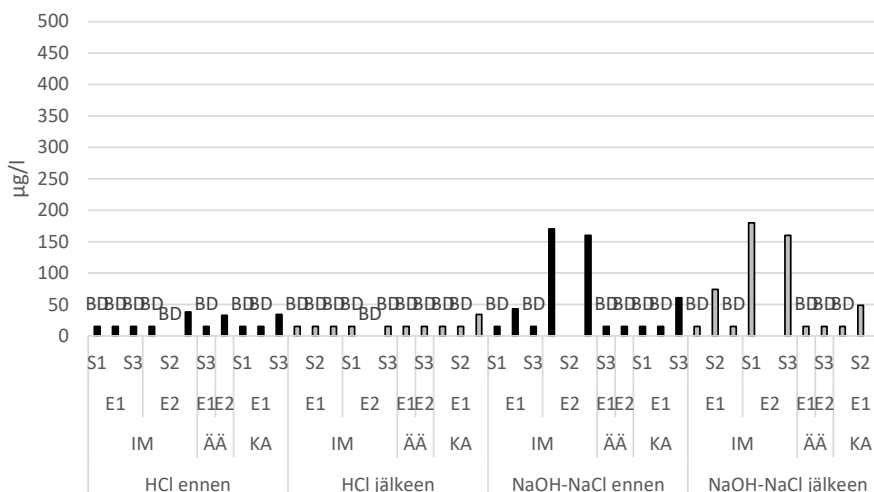
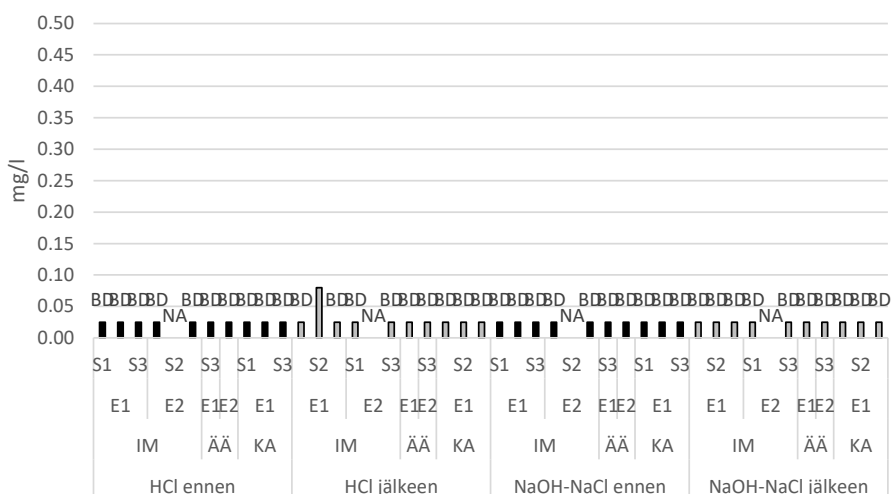
- Emäs liuotti Kaukaan vahvoista anioninvaihtohartseista elvytyksen jälkeen enemmän orgaanista ainesta kuin Imatran ja Äänekosken hartseista (Kuva 5.1).

Kokonaisuutena yllä kuvatuista tehtaiden välisistä eroista voidaan todeta, että tietyn tehtaan tietyn suureen korkeammat tasot näkyivät sekä ennen elvytystä että elvytyksen jälkeen. Esimerkkinä tästä mainittakoon Äänekosken ja Kaukaan kationinvaihtohartsit, joista happo liuotti sekä ennen elvytystä että elvytyksen jälkeen enemmän kalsiumia, alumiinia, bariumia, elohopeaa ja strontiumia kuin Imatran hartseista.

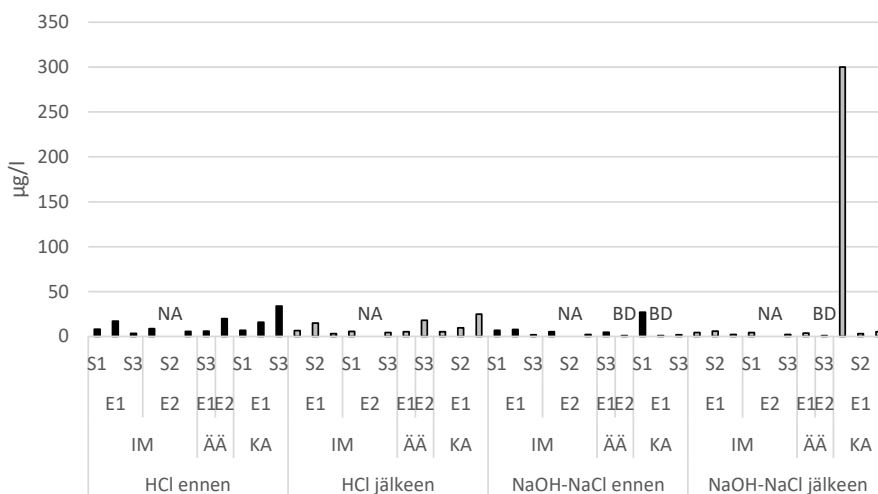
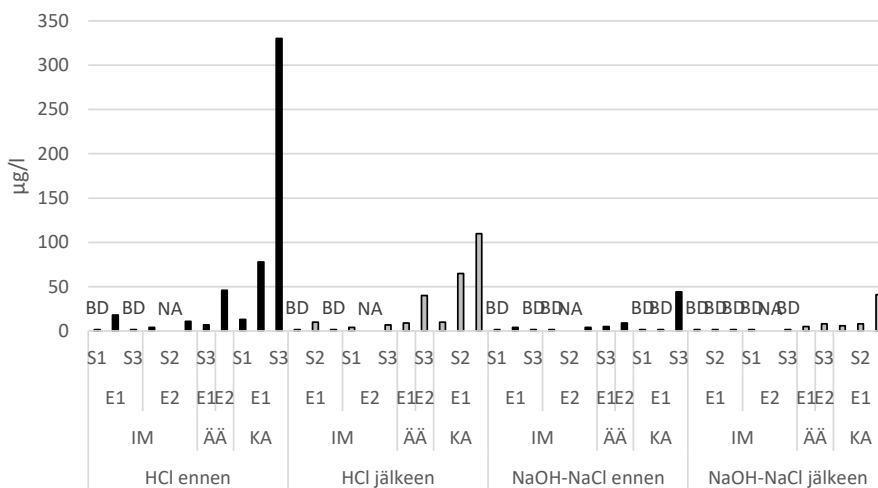
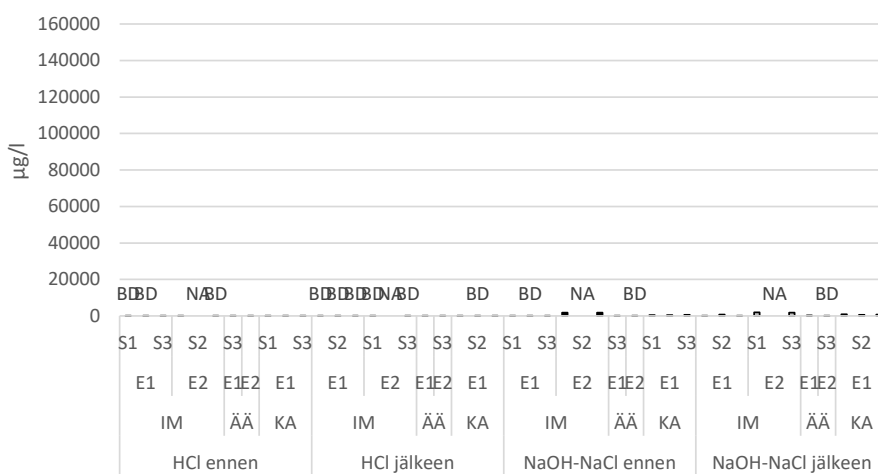
Kuten edellä todettiin, aineet liukenivat tehokkaammin Kaukaan vuonna 2010 ja 2008 vaihdetuista kationinvaihtosarjoista S2 ja S3 kuin muista hartseista. Näiden sarjojen anioninvaihtohartsit olivat uudempia (vaihdettu vuosina 2015-2019) eikä anioninvaihtosarjojen kohdalla nähty samaa ilmiötä kuin Kaukaan kationinvaihtosarjojen S2 ja S3, joiden likaantuminen kävi selkeästi ilmi liuotuskokeissa.

Imatran ioninvaihtosarjan S3 kationinvaihtimen suolahappopesu ensimmäisen ja toisen näytteenoton välissä

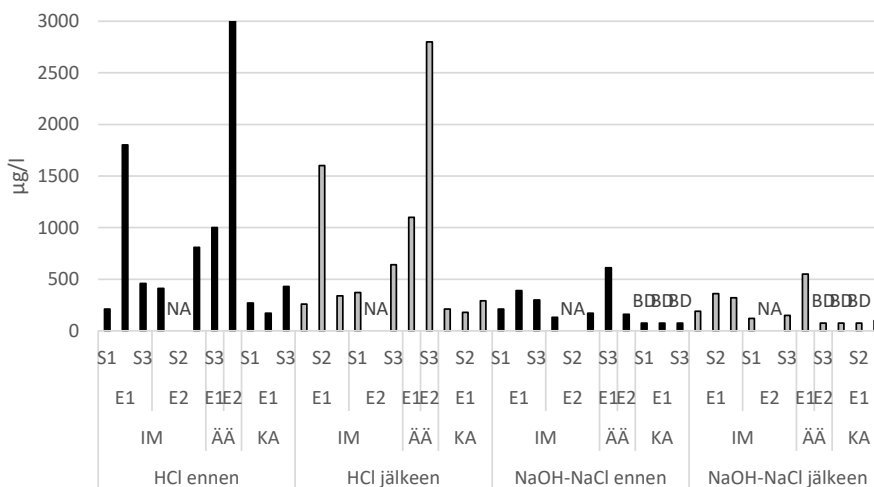
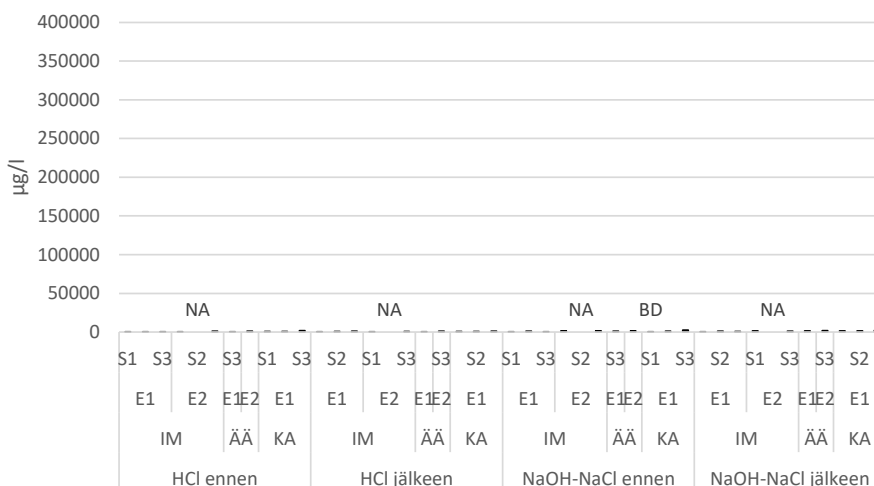
- Kun verrattiin Imatran ioninvaihtosarjan S3 kationinvaihtohartsin ensimmäisen ja toisen näytteenoton suureita toisiinsa tai toisen näytteenoton suureita sarjojen S1 ja S2 suureisiin, ei voitu osoittaa, että suolahappopesulla olisi ollut merkittäviä vaikutuksia. Osittain tämä saattaa johtua siitä, että Imatran kationinvaihtohartsit olivat kaiken kaikkiaan niin puhtaita, että suolahappopesu ei enää voinut puhdistaa niitä enempää. Likaisemman hartsin suolapesulla olisi voinut olla enemmän vaikutuksia.
- Samaan aikaan suolahappopesun kanssa anioninvaihtosarjoille tehtiin NaOH-NaCl-puhdistus. Anioninvaihtosarjojen mittauksia tarkasteltaessa nähtiin, että orgaanista hiiltä liukeni sekä sarjan S3 heikosta, että vahvasta anioninvaihtohartsista niin ennen kuin jälkeen elvytyksen happo- ja emäsluotuksessa yli kymmenkertainen määrä enemmän ensimmäisellä näytteenottokerralla (ennen suola/emäspesua) kuin toisella (suola/emäspesun jälkeen). Sarjan S3 ensimmäisen näytteenkeräyksen orgaanisen hiilen liuotustulokset olivat kuitenkin kaikkien anioninvaihtohartsien liuotustuloksiin verrattuna poikkeuksellisen korkeat sekä ennen elvytystä että elvytyksen jälkeen. On vaikea arvioida syytä ensimmäisen näytteenottokerran korkeisiin TOC-tuloksiin, joten ei voida sulkea pois mahdollisuutta, että toisen näytteenottokerran tulokset olivat matalammat sattumalta, eikä pesun vaikutuksesta.
- Vaikka suolahappopesun vaikutuksia ei liuotuskokeissa saatu todennettua, Imatran vuonna 2012 vaihdetun kationinvaihtohartsin liuotustulokset olivat kaiken kaikkiaan alhaisempia kuin Kaukaan tehtaan vuosina 2008 ja 2010 vaihdettujen kationinvaihtohartsien ja oleellisesti samalla tasolla kuin uusien, vuonna 2020 vaihdettujen kationinvaihtohartsien. Tämä viittaa siihen, että Imatralla kaksi kertaa vuodessa toistettu suolahappopesu on merkittävästi vähentänyt hartsiin kertyneiden aineiden määrää.

Kuva 3.4
Alumiini, Al, kationinvaihtohartseista

Kuva 3.5
Boori, B, kationinvaihtohartseista

Kuva 3.6
Fosfori, P, kationinvaihtohartseista


Kuva 3. (jatkuu edelliseltä sivulta) Kationinvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittäysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

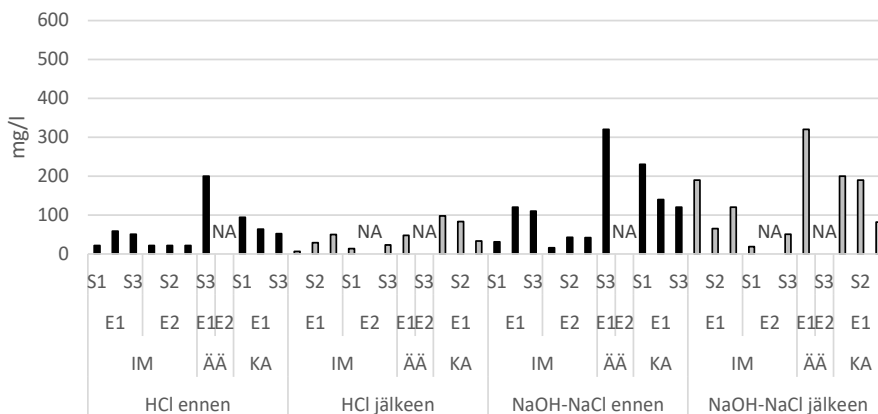
Kuva 3.7
Kupari, Cu, kationinvaihtohartseista

Kuva 3.8
Mangaani, Mn, kationinvaihtohartseista

Kuva 3.9
Pii, Si, kationinvaihtohartseista


Kuva 3. (jatkuu edelliseltä sivulta) Kationinvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittäjä alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

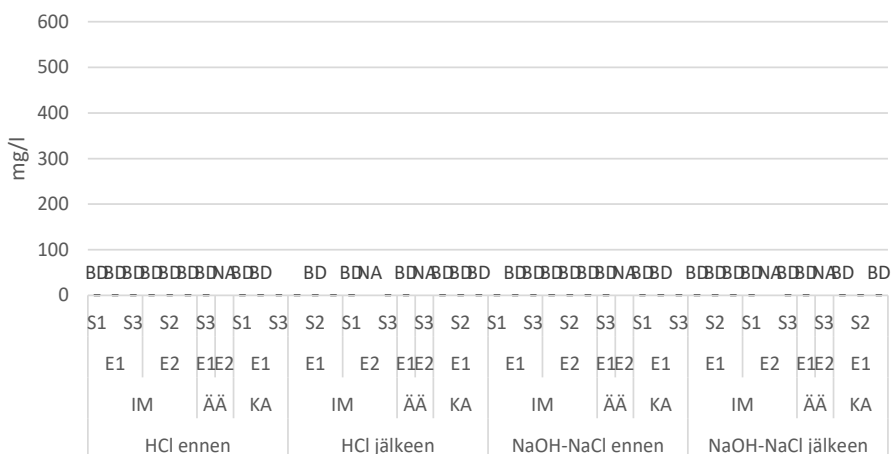
Kuva 3.10
Rauta, Fe, kationinvaihtohartseista

Kuva 3.11
Rikki, S, kationinvaihtohartseista


Kuva 3. (jatkuu edelliseltä sivulta) Kationinvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittämissä tuloksissa puuttuva tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'.

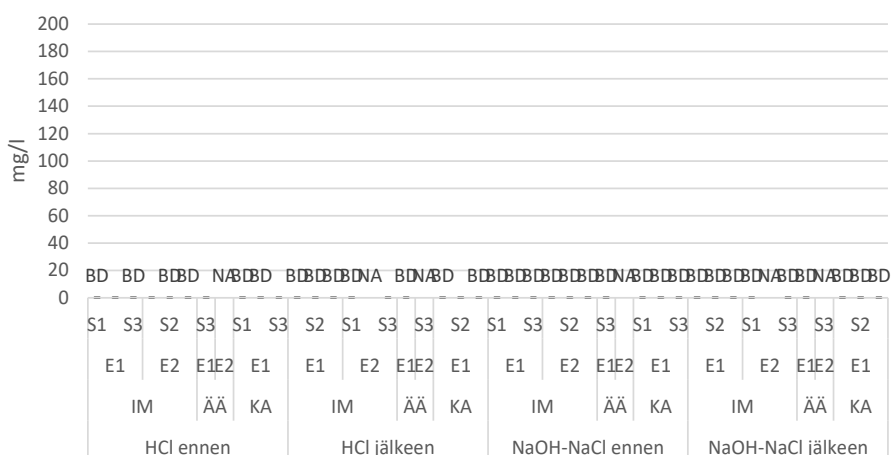
Kuva 4.1 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä, TOC heikoista anioninvaihtohartseista



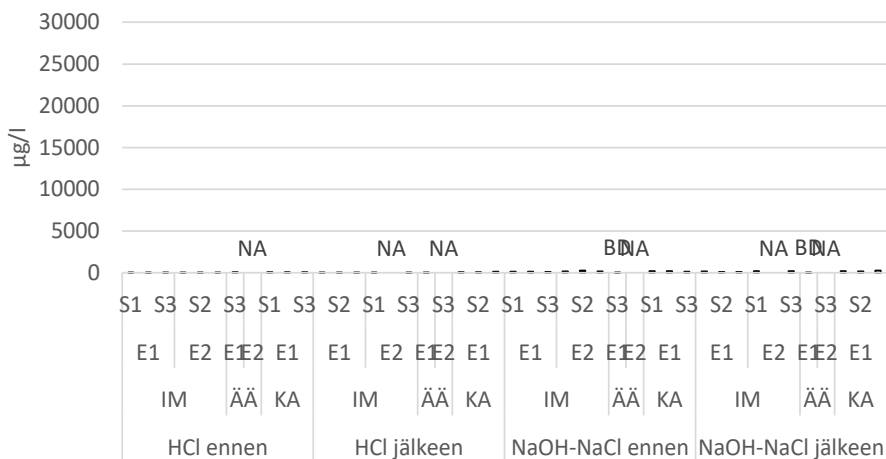
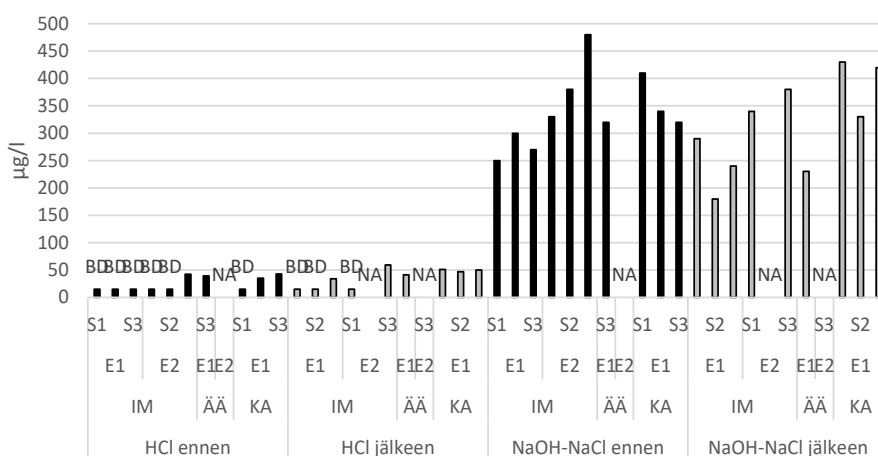
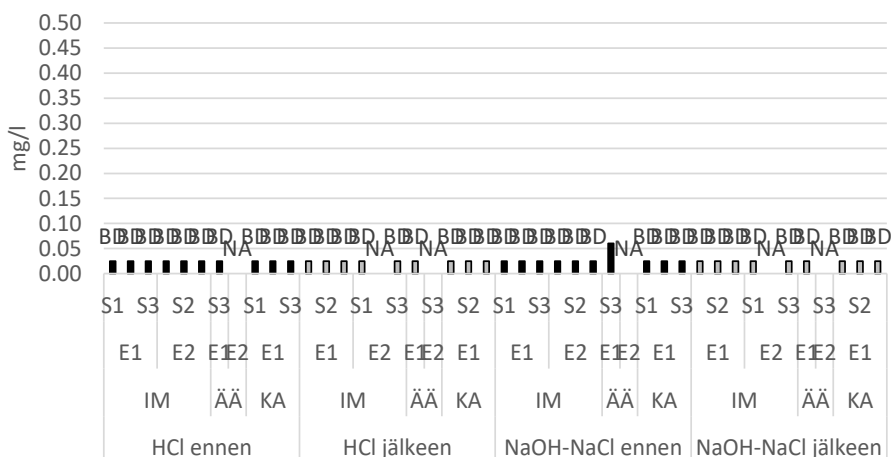
Kuva 4.2 Kalsium, Ca heikoista anioninvaihtohartseista



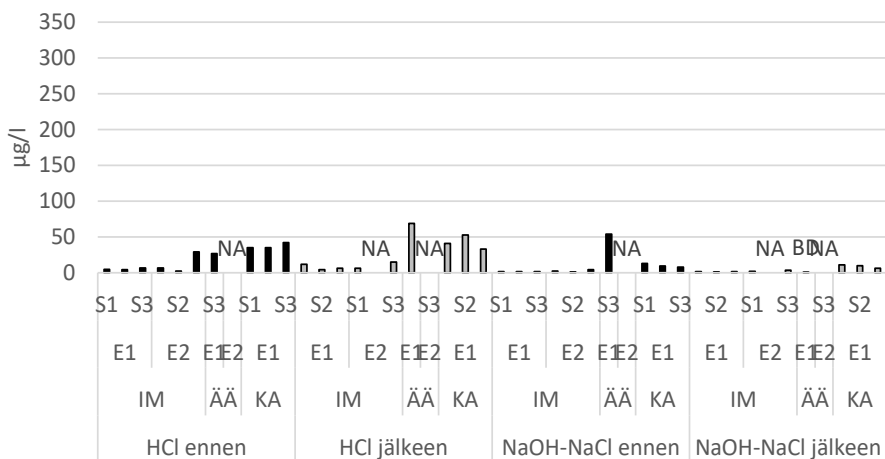
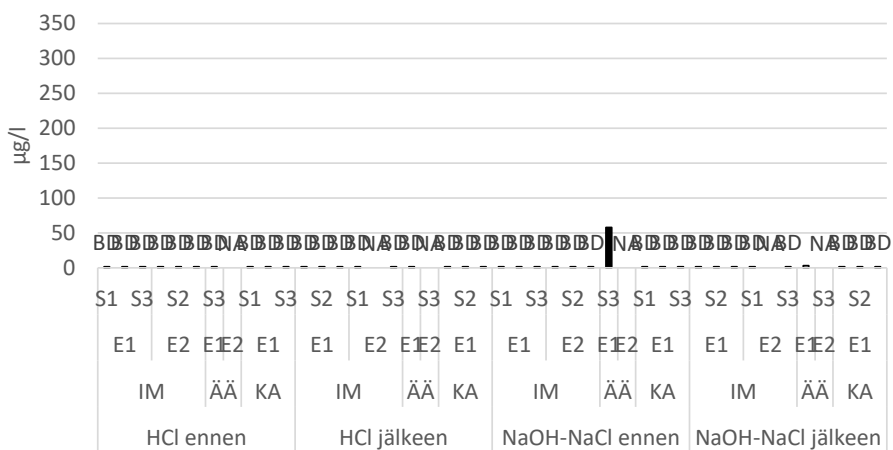
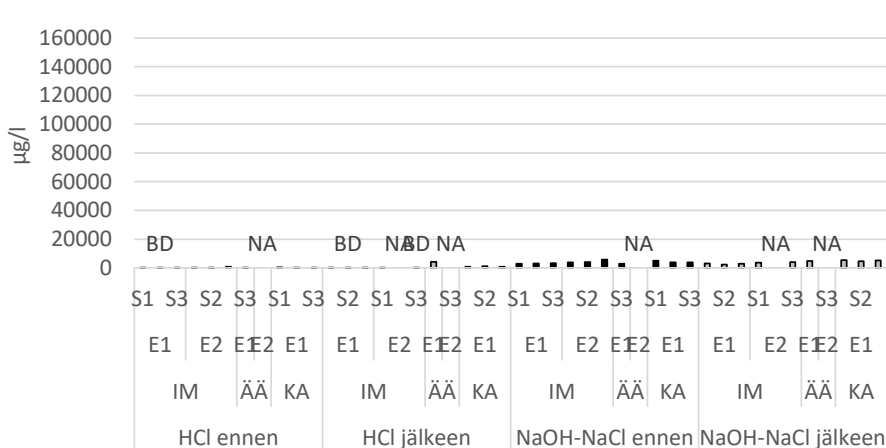
Kuva 4.3 Magnesium, Mg, heikoista anioninvaihtohartseista



Kuva 4 Heikkojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määritysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 4.4 Alumiini, Al, heikoista anioninvaihtohartseista

Kuva 4.5 Boori, B, heikoista anioninvaihtohartseista

Kuva 4.6 Fosfori, P, heikoista anioninvaihtohartseista


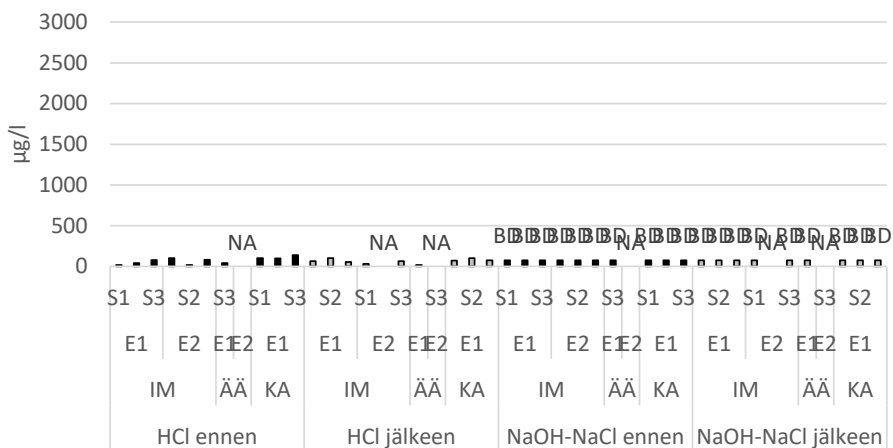
Kuva 4 (jatkuu edelliseltä sivulta) Heikkojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittämissä tuloksissa on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 4.7 Kupari, Cu, heikoista anioninvaihtohartseista

Kuva 4.8 Mangaani, Mn, heikoista anioninvaihtohartseista

Kuva 4.9 Pii, Si, heikoista anioninvaihtohartseista


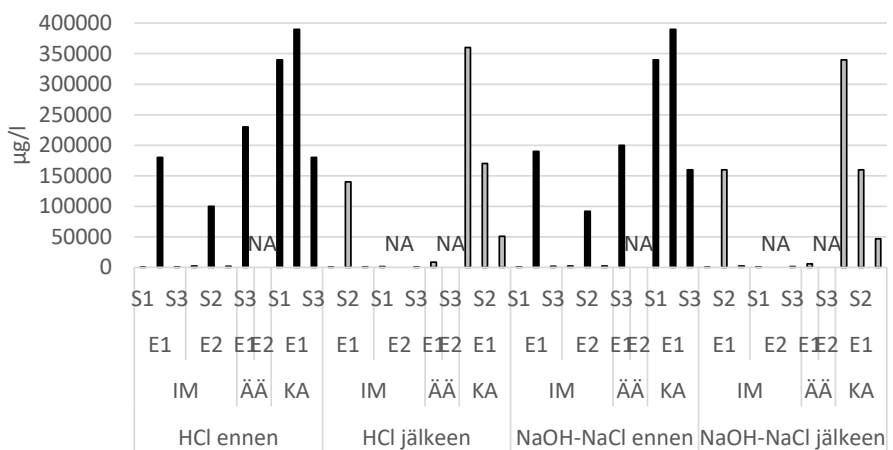
Kuva 4 (jatkuu edelliseltä sivulta) Heikkojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määritysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 4.10

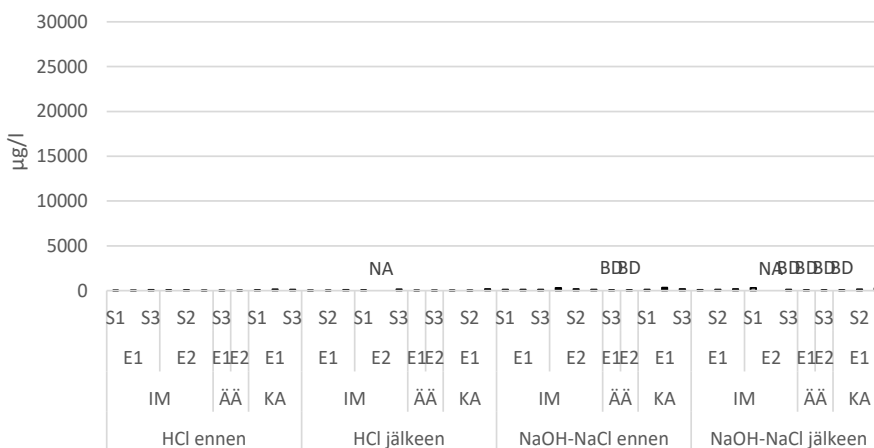
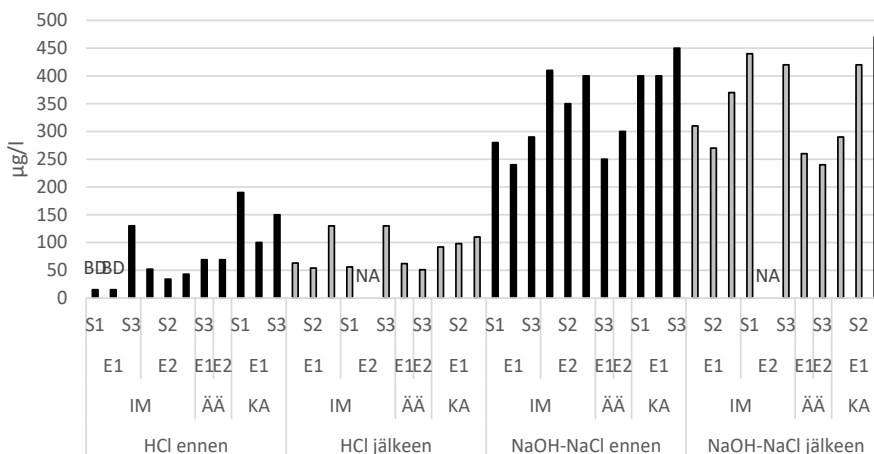
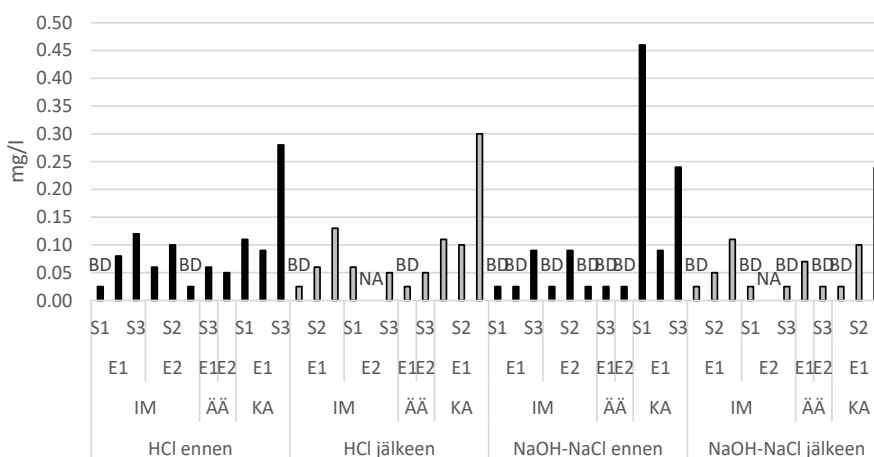
Rauta, Fe, heikoista anioninvaihtohartseista


Kuva 4.11

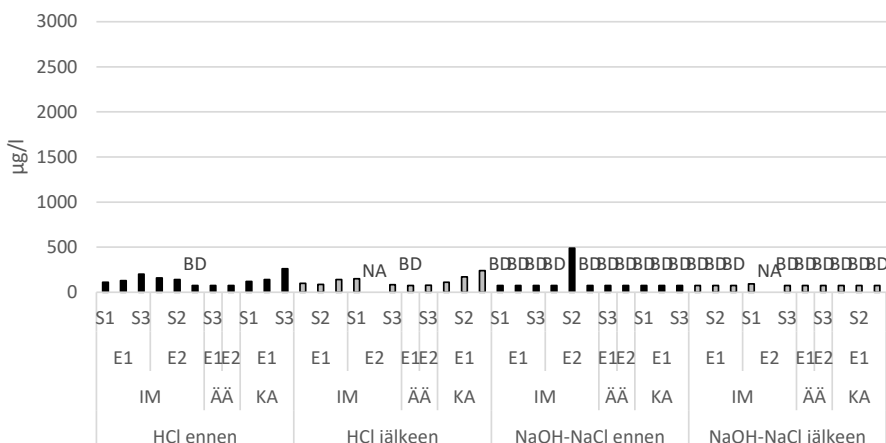
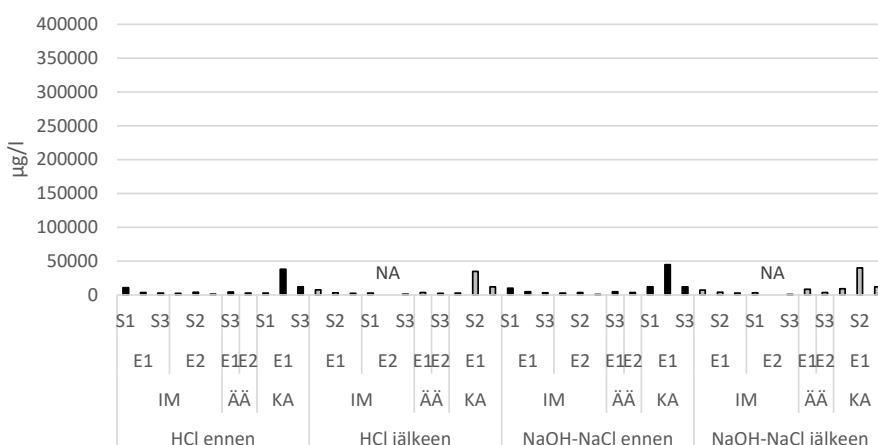
Rikki, S, heikoista anioninvaihtohartseista



Kuva 4 (jatkuu edelliseltä sivulta) Heikkojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittämissä tuloksissa merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'.

Kuva 5.4 Alumiini, Al, vahvoista anioninvaihtohartseista

Kuva 5.5 Boori, B, vahvoista anioninvaihtohartseista

Kuva 5.6 Fosfori, P, vahvoista anioninvaihtohartseista


Kuva 5 (jatkuu edelliseltä sivulta) Vahvojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittäysrajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'. (jatkuu seuraavalla sivulla)

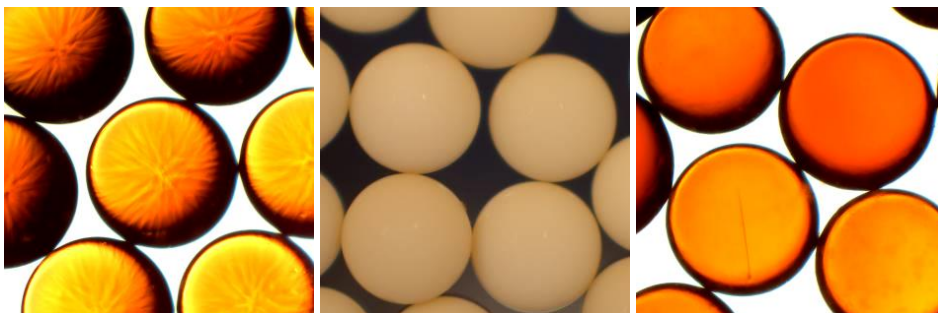
Kuva 5.10 Rauta, Fe, vahvoista anioninvaihtohartseista

Kuva 5.11 Rikki, S, vahvoista anioninvaihtohartseista


Kuva 5 (jatkuu edelliseltä sivulta) Vahvojen anioninvaihtohartsien liuotuskokeet. Määrittämissä rajan alittava tulos on merkitty symbolilla 'BD' ja puuttuva 'NA'.

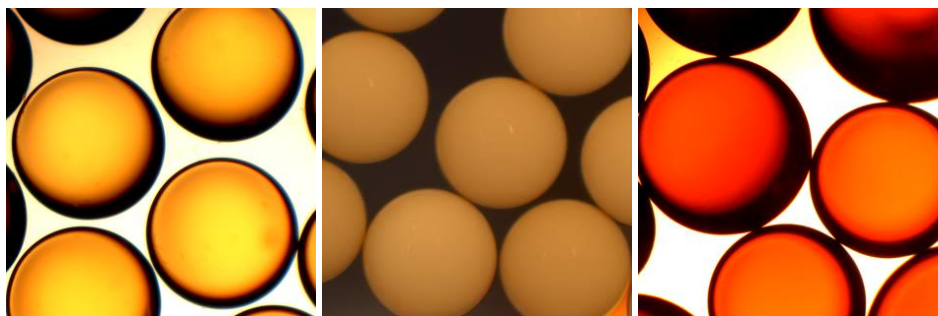
3.4.3 Mikroskopiointi

Kaikki hartsinäytteet tutkittiin mikroskoopilla kymmenkertaisella suurennoksella. Hartseista etsittiin poikkeavuuksia, kuten rikkinäisiä tai turvonneita hartseja, mutta niitä ei löydetty. Alla on esitetty esimerkkikuvat Imatran, Äänekosken ja Kaukaan tehtaiden hartseista painottuen vanhimpiin hartsinäytteisiin.

Imatran sarjan 2 K (vuodelta 2012), A1 (vuodelta 2019) ja A2 (vuodelta 2012):



Äänekosken sarjan 3 K (vuodelta 2017), A1 (vuodelta 2017) ja A2 (vuodelta 2017):



Kaukaan sarjan 3 K (vuodelta 2008), A1 (vuodelta 2016) ja A2 (vuodelta 2016):



3.4.4 Esikäsittely ja huuhtelukokeet

Ennen elvytystä otetuille hartsinäytteille tehtiin standardin D2187-94 (ASTM International, 2004) mukaisesti esikäsittely, jossa hartsi ehdytettiin ja elvytettiin. Esikäsittelyssä kationihartsit muutetaan Na^+ -muotoon ja anioninaihtohartsit Cl^- -muotoon ennen varsinaisia kapasiteettikokeita.

Kationihartsien esikäsittelyssä hartsi vastavirtahuuhdellaan, ehdytetään natriumkloridilla Na-muotoon, vastavirtahuuhdellaan uudestaan ja sitten elvytetään suolahapolla H-muotoon. Elvytyksen jälkeen happo huuhdotaan pois vedellä. Tämän hartsitutkimuksen aikana elvytyksen jälkeistä huuhtoutumista seurattiin mittaamalla huuhteluveden sähkönjohtavuutta yhden pettilavuuden välein.

Anionihartsien esikäsittelyssä hartsi vastavirtahuuhdellaan, elvytetään natriumkloridilla, vastavirtahuuhdellaan uudelleen ja sitten elvytetään natriumhydroksidilla eli lipeällä. Elvytyksen jälkeen happo huuhdotaan pois vedellä. Tämän hartsitutkimuksen aikana elvytyksen jälkeistä huuhtoutumista seurattiin mittaamalla huuhteluveden sähkönjohtavuutta yhden pettilavuuden välein.

Huuhtelukokeiden sähkönjohtavuuksissa ei ollut eroja.

3.4.5 Kapasiteettikokeet

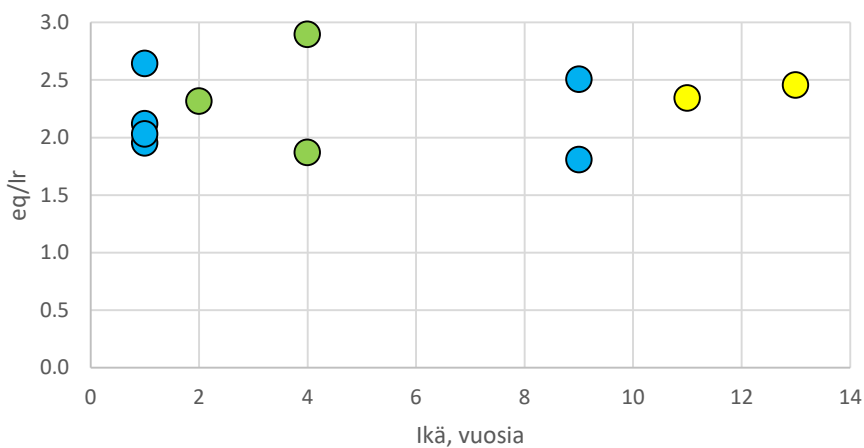
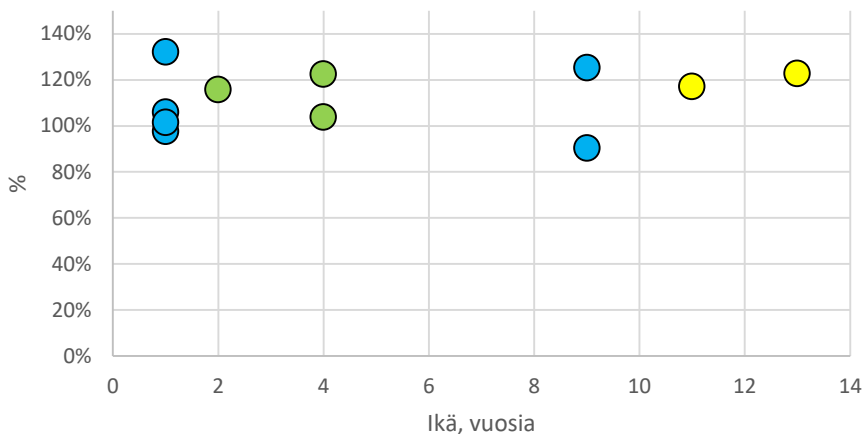
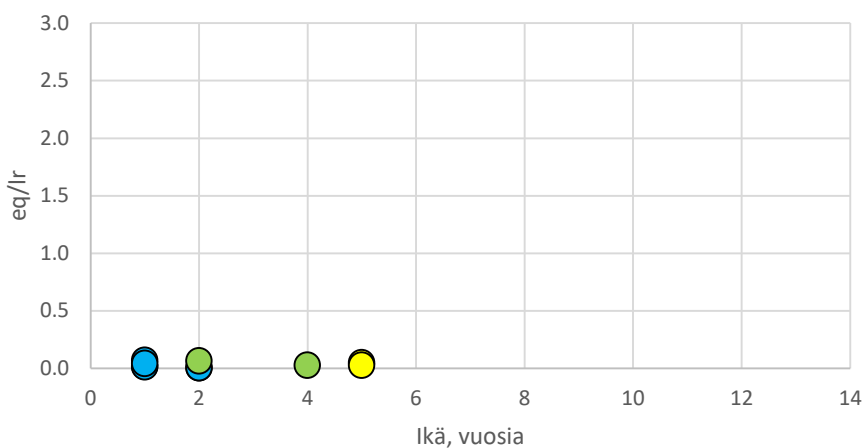
Kationihartseista (K) mitattiin standardin D2187-94 mukaisesti kokonaiskapasiteetti, joka kertoo siitä, kuinka paljon hartseissa on ioneja vaihtavia funktionaalisia ryhmiä. Kationihartsien kokonaiskapasiteettimääritys mittaa vaihdettavien H^+ -ionien määrän milliekvivalentteina. Menetelmässä kationihartsi muutetaan H^+ -muotoon, hartsia eluoidaan 16 h natriumhydroksidi-natriumkloridiliuoksessa, jolloin H^+ -ionit vaihtuvat Na^+ -ioneiksi ja lopuksi määritetään vaihtumattomien Na^+ -ionien määrä liuoksessa titraamalla OH^- -ionien pitoisuus.

Anioninvaihtohartseille (A1 ja A2 hartseille) tehtiin standardin D2187-94 mukaisesti anioninvaihtohartsien kokonaiskapasiteettimääritys, joka määrittää sekä heikon anioninvaihtokapasiteetin, vahvan anioninvaihtokapasiteetin sekä näiden summan, kokonaisanioninvaihtokapasiteetin. Menetelmässä määritetään sekä vaihdettavien kloridi-ionien kokonaismäärä että niiden vaihdettavien kloridi-ionien määrä, jotka ovat tarpeeksi emäksisiä pilkkomaan neutraaleita suoloja (vahva anioninvaihtokapasiteetti, *salt-splitting capacity*). Vahvojen anioninvaihtohartsien kokonaiskapasiteetin tulisi koostua vahvasta suolanpilkkomiskapasiteetista ja vastaavasti heikkojen anioninvaihtohartsien kapasiteetti vain heikosta kapasiteetista. Menetelmässä määritetään heikko anioninvaihtokapasiteetti eluoimalla hartsia ammoniumhydroksidissa, jonka jälkeen sama hartsi eluoidaan natriumnitratissa vahvan suolanpilkkomiskapasiteetin määrittämiseksi.

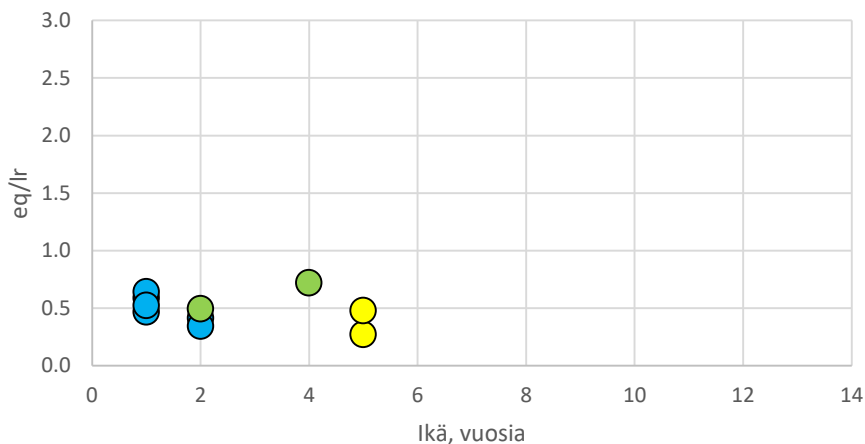
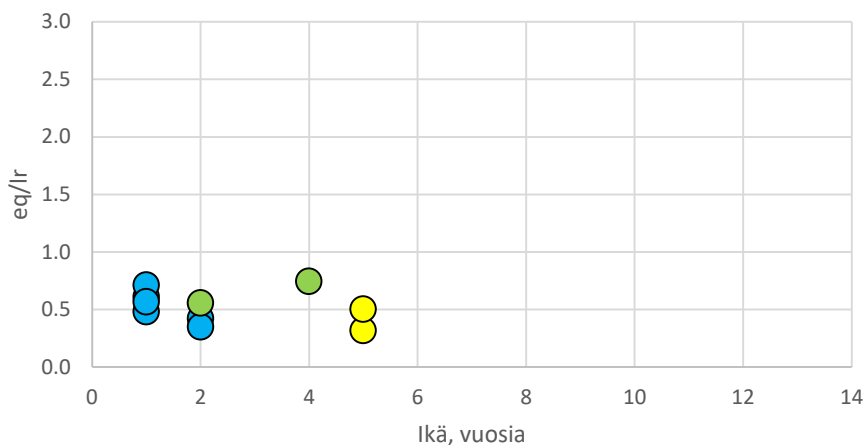
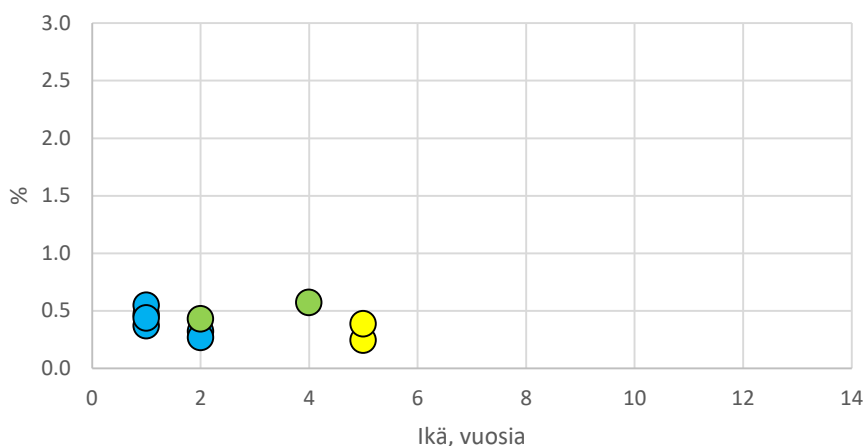
Kationinvaihtohartsien tai heikkojen anioninvaihtohartsien kapasiteeteissa ei ollut eroja tehtaiden välillä.

Imatran vahvojen anioninvaihtohartsien vahva kapasiteetti, kokonaiskapasiteetti sekä kokonaiskapasiteetin prosenttiosuus suhteessa valmistajan ilmoittamaan kapasiteettiin olivat suurempia kuin Kaukaan vahvojen anioninvaihtohartsien. Tämä on linjassa sen kanssa, että Imatran vahvat anioninvaihtohartsit ovat vuodelta 2020, kun taas Kaukaan vahvat anioninvaihtohartsit ovat vuosilta 2015-2016.

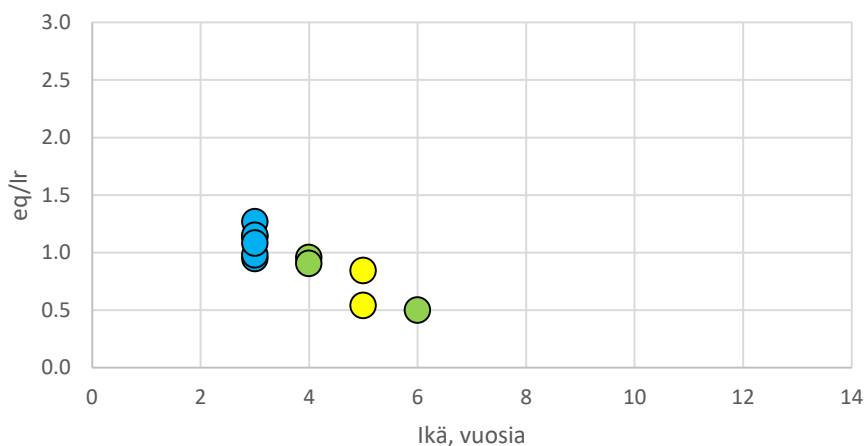
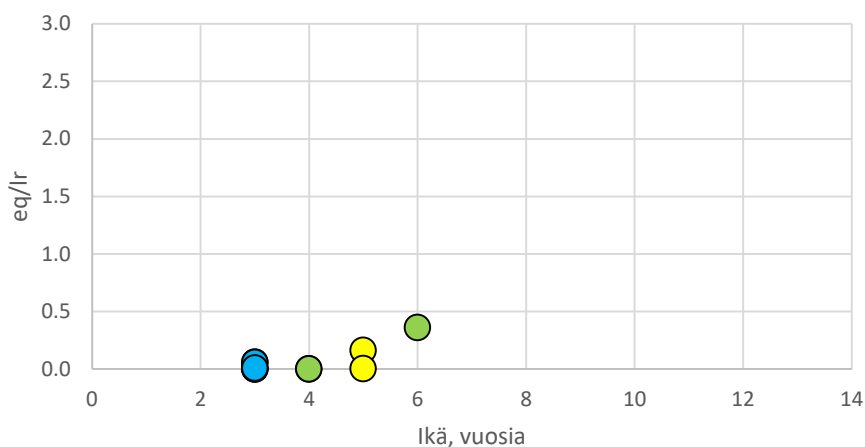
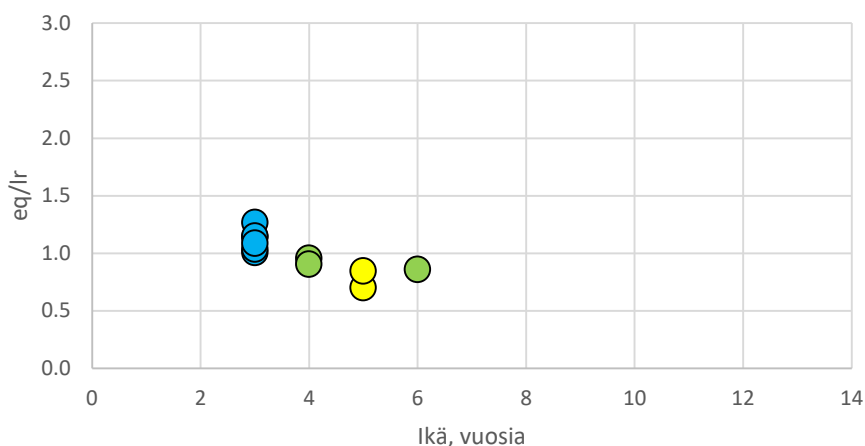
Kapasiteettien piirtäminen hartsien iän funktiona ei näyttänyt selkeää suhdetta iän ja kationinvaihtohartsien eikä heikkojen anioninvaihtohartsien kapasiteettien välillä (Kuvat 6.1-6.6). Vahvojen anioninvaihtohartsin vahva kapasiteetti, kokonaiskapasiteetti ja suhteellinen kapasiteetti laskivat hartsin iän myötä (Kuvat 6.7, 6.9 ja 6.10). Vastaavasti vahvojen anioninvaihtohartsien heikko kapasiteetti nousi iän myötä, kun vahva kapasiteetti siirtyi heikoksi kapasiteetiksi (Kuva 6.8).

Kuva 6.1 Kationinvaihtimen kapasiteetti

Kuva 6.2 Kationinvaihtimen %kapasiteetti

Kuva 6.3 Heikon anioninvaihtimen vahva kapasiteetti


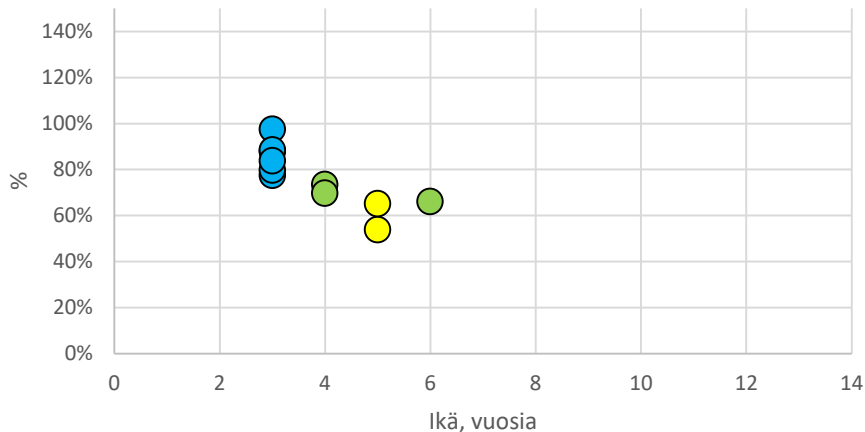
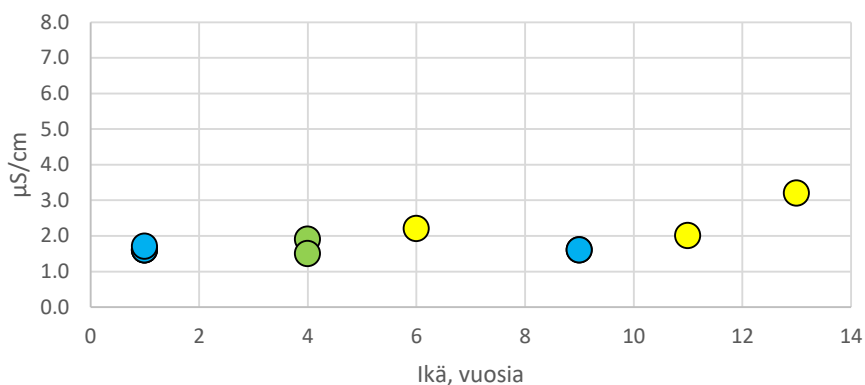
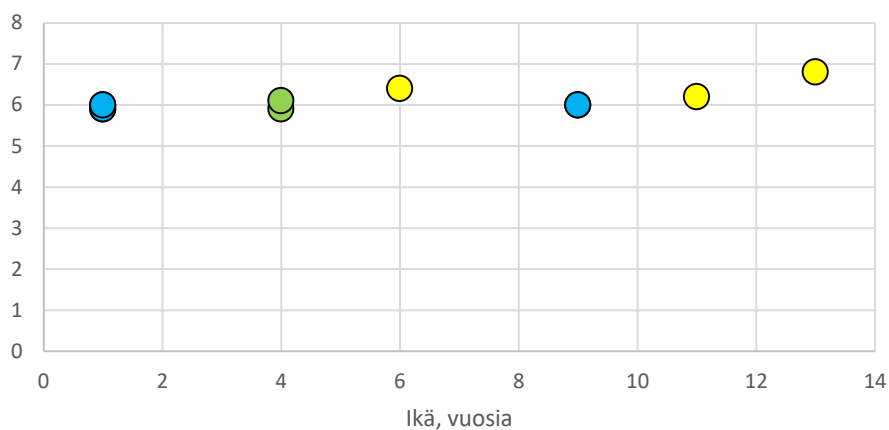
Kuva 6 Ioninvaihtohartsien kapasiteetin hartsien iän funktiona sekä sarjan jälkeisen veden sähkönjohtavuus ja pH, Imatran hartsit sinisellä, Äänekosken vihreällä ja Kaukaan keltaisella (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 6.4 Heikon anioninvaihtimen heikko kapasiteetti

Kuva 6.5 Heikon anioninvaihtimen kokonaiskapasiteetti

Kuva 6.6 Heikon anioninvaihtimen %kokonaiskapasiteetti


Kuva 6 (jatkuu edelliseltä sivulta) Ioninvaihtohartsien kapasiteetin hartsien iän funktiona sekä sarjan jälkeisen veden sähköjohtavuus ja pH, Imatran hartsit sinisellä, Äänekosken vihreällä ja Kaukaan keltaisella (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 6.7 Vahvan anioninvaihtimen vahva kapasiteetti

Kuva 6.8 Vahvan anioninvaihtimen heikko kapasiteetti

Kuva 6.9 Vahvan anioninvaihtimen kokonaiskapasiteetti


Kuva 6 (jatkuu edelliseltä sivulta) Ioninvaihtohartsien kapasiteetin hartsien iän funktiona sekä sarjan jälkeisen veden sähköjohtavuus ja pH, Imatran hartsit sinisellä, Äänekosken vihreällä ja Kaukaan keltaisella (jatkuu seuraavalla sivulla)

Kuva 6.10 Vahvan anioninvaihtimen %kokonaiskapasiteetti

Kuva 6.11 Sähkönjohtavuus 25 C ioninvaihtosarjan jälkeisessä vedessä V4

Kuva 6.12 pH ioninvaihtosarjan jälkeisessä vedessä V4


Kuva 6 (jatkuu edelliseltä sivulta) Ioninvaihtohartsien kapasiteetit hartsien iän funktiona sekä sarjan jälkeisen veden sähkönjohtavuus ja pH, Imatran hartsit sinisellä, Äänekosken vihreällä ja Kaukaan keltaisella

4 Ioninvaihtimien käyttösuositukset

Tässä raportissa käyttösuosituksia avataan sanallisesti, kun taas Liitteisiin II-III on koottu seurannan ja toimenpiteiden yksityiskohtainen ohjeistus viitaten myös aiempaan kattilavesien ohjearvosuositukseen 16A0913-E0130 (Vuorinen & Vidqvist 2011).

On ensiarvoisen tärkeää seurata ioninvaihtosarjojen tärkeimpiä suureita (virtausta, lämpötilaa, painetta, sähkönjohtavuutta, silikaattia ja orgaanista ainesta) jatkuvatoimisesti sekä tulevista että lähtevästä vedestä. Suomalaisilla tehtailla on hyvä ymmärrys tästä periaatteesta, mutta sähkönjohtavuuden ja orgaanisen aineksen mittausta ei ole vielä useimmilla tehtailla toteutettu käytännössä.

Ioninvaihtosarjojen käyttöjakson järjestelmällinen kalibrointi kannattaa, koska suunnitteleman käyttöjakson ylitys johtaa helposti vaikeuksiin varsinkin, jos ylitystä ei huomata nopeasti. Toisaalta liian aikaisin tehty elvytys nostaa kemikaalikustannuksia ja ennen kaikkea lisää työmäärää.

Mikäli mahdollista, ioninvaihtosarjat on syytä elvyttää vastavirtaelvytyksellä, koska se pienentää natriumvuodon todennäköisyyttä ja määrää käyttöjakson aikana.

Anioninvaihtimien korkeampi elvytyslämpötila (tavoitteena 60°C) nostaa silikaatin liukoisuutta ja sitä kautta parantaa elvytystehoa, varsinkin jos on pelkona että elvytyslämpötila käytännössä jää alle 40 °C.

Kationinvaihtohartsien suolahappopesu puhdistaa hartseja ja lisää käyttöikää, mikä nähtiin empiirisesti vertaamalla Imatran vuonna 2012 vaihdettua, 2 kertaa vuodessa suolahappopestyä hartsia Kaukaan vuosina 2008 ja 2010 vaihdettuihin hartseihin, joille suolahappopesu ei ollut tehty.

Hartseja kannattaa kerätä talteen historiapankkiin, josta niitä voidaan analysoida hartsien kapasiteetti- ja liuotuskokeilla. Kun verrataan samalla tehtaalla käytössä olleita, toimivia hartseja sellaisiin hartseihin, joiden toiminnassa on ollut ongelmia, pystytään usein selvittämään toimintahäiriön juurisyy.

5 Ongelmatilanteet

Silloin kun hartsit eivät toimi niin kuin niiden pitäisi, kahteen kertaan tehty elvytys on perusteltu toimenpide käytännössä aina. Mikäli hartsit ovat olleet pitkään käytössä, niiden vaihtaminen luultavasti parantaa tilannetta.

On kuitenkin aina pohdittava ongelmien syitä ja pyrittävä poistamaan ne, koska mikäli ongelman syytä ei ole saatu ratkaistua, ongelma voi nopeasti tuhota myös

elvytetyt tai uudet hartsit, jolloin tosiasiallista hyötyä ei saada sen paremmin elvytyksestä kuin hartsien vaihdostakaan. ei saada tosiasiallista hyötyä.

Ongelmia selvitettäessä kannattaa kiinnittää huomiota seuraaviin:

- Ionivuodot käyttöjakson aikana.
 - Onko raakaveden/tulevan veden laatu muuttunut?
 - Onko käyttökapasiteetti alentunut, koska hartsit ovat likaantuneet, kuluneet tai vaurioituneet?
 - Toimiiko elvytys niin kuin pitää?
 - Onko elvytyskemikaalien laatu hyvä vai voivatko olla kontaminoituneet?
- Painehäviön suurentuminen.
 - Onko kasvanut tasaisesti vai noussut äkillisesti?
 - Ovatko hartsit edelleen ehjiä?
 - Onko mittausten kalibraatio kunnossa?
- Kapasiteetin eli käyttöjakson pientyminen.
 - Onko raakaveden/tulevan veden laatu muuttunut?
 - Ovatko hartsit likaantuneet, kuluneet tai vaurioituneet esimerkiksi kloorikemikaalien vaikutuksesta?
 - Ovatko hartsit päässeet karkaamaan säiliöistään?
- Loppuhuuhtelun pidentyminen.
 - Minkä hartsin huuhtelu on pidentynyt?
 - Ovatko hartsit likaantuneet, kuluneet tai vaurioituneet?
 - Toimiiko elvytys niin kuin pitää?
 - Onko mittausten kalibraatio kunnossa?
- Elvytyksien epäonnistuminen niin, että sarjaa ei saada elvytyksen jälkeen käyttöön.
 - Ovatko sekvenssit kunnossa?
 - Voiko hartseista liueta jotain, kuten kertynyttä kalsiumsulfaattia, elvytyksen lopussa?
 - Onko elvytyskemikaalien laatu hyvä vai voivatko olla kontaminoituneet?
 - Onko mittausten kalibraatio kunnossa?

6 Johtopäätökset ja suositukset

Tehtailla on hyvä käytännön ymmärrys tulevan veden vaihteluiden vaikutuksesta ioninvaihtosarjojen toimintaan. Tehtailla ei kuitenkaan välttämättä seurata jatkuvatoimisesti edes kriittisimpiä suureita, kuten sähkönjohtavuutta ja orgaanisen hiilen pitoisuutta. Jatkuvatoimisten mittausten käyttöönottoa suositellaan.

Hartsien kapasiteetti- ja liuotuskokeilla pystytään osoittamaan eroja hartsien tilassa. Kokeet kuitenkin ovat sen verran työläitä, että niiden tekeminen on perusteltua ennen kaikkea ongelmatilanteissa. Jotta niitä olisi mahdollista hyödyntää ongelmatilanteissa, on hartseja kuitenkin kerättävä talteen ja säilöttävä historiapankissa. Pankkiin säilöttyjen hyvässä tilanteessa otettujen hartsien sekä ongelmatilanteen hartsien analysointi kertoo, miten ongelmatilanteen hartsit poikkeavat hartseista, jotka ovat tehtaalla toimineet. Vertailu samalla tehtaalla jo käytössä olleisiin hartseihin voi auttaa ongelman ratkaisussa. Sen sijaan uusiin, kaupasta ostettuihin hartseihin vertaaminen ei ole läheskään yhtä hyödyllistä.

Elvytyksen hartseja puhdistavaa vaikutusta tai suolapesun vaikutusta ei pystytty hartsien liuotuskokeissa järjestelmällisesti todentamaan. Liuotuskokeissa kuitenkin nähtiin eroja hartsien välillä. Kaukaan vuosina 2008 ja 2010 vaihdettujen kationinvaihtohartsien todettiin likaantuneen ajan kuluessa. Imatran vuonna 2012 vaihdetussa kationinvaihtohartsissa samanlaista likaantumista ei nähty. Yksi mahdollinen selitys Imatran lähes kymmenen vuotta vanhan kationinvaihtohartsin vähäiselle likaantumiselle ovat Imatralla 2 kertaa vuodessa tehdyt suolahappopesut.

On suositeltavaa säännöllisesti kalibroida hartsien käyttöjakson pituutta jatkamalla jaksoa, kunnes päädytään ionivuototilanteeseen. Ionivuodon jälkeen tarvitaan kaksi kertaa toistettu elvytys, jota ennen voidaan tehdä suolapesu. Pesutornissa pystytään vastavirtaelvytyksellä irrottamaan sekä lika että hajonneet hartsit. Pesutorni parantaa elvytystehoa myös silloin, kun elvytys tehdään myötävirtaelvytyksenä. Mikäli pesutornia ei ole käytettävissä, suolapesu voidaan tehdä myös ioninvaihtosäiliössä.

Ongelmatilanteissa on tärkeää selvittää ongelman syy sen sijaan että tyytyisi pelkästään elvyttämään tai vaihtamaan hartsit, koska mikäli juurisyytä ei saada ratkaistua, elvytetyt ja uudet hartsit voivat nopeasti tuhoutua.

Tehtaiden avoin tiedonvaihto esimerkiksi käyttöjaksoista ja elvytysmääristä sekä ongelmatilanteiden käsittelystä on suositeltavaa. On myös hyvä ylläpitää ja kehittää osaamista osallistumalla kursseille ja lukemalla tietoa kirjallisuudesta ja verkosta.

Lähdeluettelo

ASTM International. (2004). Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins.

Aunola K 2016. Ioninvaihto vedenpuhdistusprosessina, Aalto Yliopisto, Espoo, Kemian tekniikan osasto. Diplomityö, 131 s.

Bornak WE, Ion Exchange Deionization, 1. painos, Tall Oaks Publishing, Littleton, USA 2003, 367 s., ISBN 0-927188-08-2.

Dowex Practical Guidelines

Dow Engineering Manual Ion Exchange

Viiala H 2005. Käänteisosmoosi- ja sähköisen ioninvaihtotekniikan taloudellisuus voimalaitosten syöttöveden käsittelyssä verrattuna perinteiseen ioninvaihtotekniikkaan. Teknillinen korkeakoulu, Espoo. Automaatio- ja systeemitekniikan osasto. Diplomityö.

Vuorinen J 2008. Ioninvaihto täyssiulanpoistossa. Promaint 7, 60-62.

Vuorinen J & Vidqvist M 2011. Vesikemian ohjearvot. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Raportti 10/2011 (16A0913-E0130), 90 s.