

Heli Huhtanen

MERIVEDESTÄ TALOUSVETTÄ
Meriveden prosessointi sähkösaostuksella ja
käänteisosmoosilla

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Marja Palmroth
Tarkastaja: Riikka Lahtinen
Joulukuu/2020

TIIVISTELMÄ

Heli Huhtanen: Merivedestä talousvettä

Seawater into domestic water

Kandidaatintyö, 24 sivua

Tampereen yliopisto

Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, Matemaattisten aineiden opettajankoulutus

Joulukuu/ 2020

Kandidaatintyössä tarkastellaan talousveden valmistamista merivedestä. Työn tavoitteena on selvittää merivedestä valmistetun talousveden mahdollisuudet tulevaisuuden vesipulan varalta, meriveden kemiallinen koostumus ja sen prosessoinnin vaiheet. Tutkimus on suoritettu kirjallisuuskatsauksena.

Työssä käsitellään aluksi talousveden laadulle asetettuja kriteerejä, jotta muodostuisi käsitys meriveden ja talousveden laadun eroavaisuuksista. Meriveden kemiallisen koostumuksen tietäminen mahdollistaa meriveden prosessoinnin vaiheiden syvemmän ymmärtämisen.

Meriveden prosessoinnilla on kolme vaihetta: esikäsittely, suolanpoisto ja jälkikäsittely. Ensimmäisessä vaiheessa on tarkoituksena poistaa meriveteen liuennut eloperäinen aines kalvorakenteiden likaantumisen ja rapautumisen vähentämiseksi. Esikäsittely vaikuttaa suoraan suolanpoistovaiheen kustannuksiin, jonka vuoksi se on tärkeä vaihe meriveden käsittelyssä. Esikäsittelyvaihtoehtona tarkastellaan tutkimusvaiheessa olevaa sähkösaostusta. Sähkösaostuksessa elektrolyyttinen kenno reagoi meriveteen liuenneiden yhdisteiden ja ionien kanssa aikaansaaden koagulaatiota ja flotaatiota orgaanisten ja epäorgaanisten epäpuhtauksien sekä mikrobien poistamiseksi.

Suolanpoistamisvaiheena tarkastellaan käänteisosmoosia, jossa voimakkaan paineen ja puoliläpäisevän kalvon avulla vettä suuremmat ionit suodattuvat pois. Puoliläpäisevän kalvon materiaali on suoraan verrannollinen kustannuksiin saatuihin tuloksiin ja kestävyteen. Jälkikäsittelyssä permeaattiin palautetaan osa kalsium-ioneista kovuuden säätämiseksi. Talousveden laatukriteerien täyttymiseksi veden pH-tasapaino asetetaan karbonaatti- ja vetykarbonaatti-ioneilla vastaamaan haluttua tasoa.

Tutkimus osoittaa sähkösaostuksen lupaavaksi esikäsittelymenetelmäksi sen ollessa halpa, ekologinen ja runsaasti mikrobeja poistava. Käänteisosmoosi on suosittu metodi meriveden puhdistamiseen sen hinta-laatu-suhteen vuoksi, mutta se sisältää monia ekologisesti ongelmallisia kohtia, kuten membraanien kierrätysongelmat ja konsentraatin hävittäminen. Käänteisosmoosia hyödyntäviä laitoksia on jo monia maailmalla, mutta luonnon säilyttämiseksi meriveden prosessointia tulisi kehittää entisestään. Mikäli käänteisosmoosin ja sähkösaostuksen kehittämistä jatketaan, on meriveden käsittely potentiaalinen menetelmä talousveden takaamiseksi tulevaisuudessa.

Avainsanat: merivesi, käänteisosmoosi, puoliläpäisevä kalvo, talousvesi, sähkösaostus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|----|--|----|
| 1. | JOHDANTO | 1 |
| 2. | TALOUSVEDEN JA MERIVEDEN KOOSTUMUS..... | 3 |
| | 2.1 Talousveden kemiallinen koostumus | 3 |
| | 2.2 Talousveden ominaisuudet | 5 |
| | 2.3 Meriveden kemiallinen koostumus | 5 |
| 3. | TALOUSVEDEN VALMISTUS MERIVEDESTÄ | 7 |
| | 3.1 Meriveden prosessoinnin eri muodot | 7 |
| | 3.2 Koagulaatio, flotaatio ja desinfiointi..... | 8 |
| | 3.3 Meriveden esikäsittely sähkösaostuksella | 9 |
| | 3.4 Suolanpoisto | 12 |
| | 3.4.1 Käänteisosmoosi..... | 13 |
| | 3.4.2 Puoliläpäisevä kalvo | 15 |
| | 3.5 Jälkikäsittely..... | 16 |
| 4. | 4. TALOUSVEDEN TULEVAISUUS..... | 18 |
| | 4.1 Sähkösaostuksen kannattavuus | 18 |
| | 4.2 Käänteisosmoosin kannattavuus | 19 |
| | 4.3 Puhdistusprosessin ongelmat | 20 |
| 5. | JOHTOPÄÄTÖKSET | 22 |
| | LÄHTEET | 24 |

LYHENTEET JA MERKINNÄT

| | |
|------|---|
| CA | selluloosa asetaatti <i>engl.</i> cellulose acetate |
| EC | sähkösaostus <i>engl.</i> electrocoagulation |
| PA | polyamidi <i>engl.</i> polyamide |
| RO | käänteisosmoosi <i>engl.</i> reverse osmosis |
| SWRO | meriveden käänteisosmoosi <i>engl.</i> seawater reverse osmosis |
| TFC | ohutkerroskomposiitti <i>engl.</i> thin film composite |

1. JOHDANTO

Ilmastonmuutos aiheuttaa kuumuutta ja kuivuutta, ja joka vuosi ilmastonmuutoksen voimakkuus lisääntyy. Tämän vuoksi jäätiköt sulavat ja meriveden pinta nousee. Merenpinnan noustessa merivesi sekoittuu makean veden lähteisiin vaikeuttaen niiden puhdistamista juomakelpoiseksi. (Wong 2016, s.69)

Vesi voi sisältää liuenneita yhdisteitä, esimerkiksi suoloja, raskasmetalleja, eloperäistä ainetta, levää, sekä bakteereita ja loisia (Koch 2010, s.118). Tämän vuoksi raakaveden, eli prosessoimattoman makean tai suolaisen veden, nauttiminen voi aiheuttaa monia terveydellisiä haittoja. Raakavettä voi saada joko suolaisen veden lähteistä, kuten merestä, tai makean veden lähteistä, kuten järvistä, jäätiköistä, sateesta tai joista. (Koch 2010 s.61) Molemmista vesilähteistä kyetään valmistamaan talousvettä eli kotitalouksien ja elintarvikeyritysten käyttöön tarkoitettua vettä, kuten juomavettä (Terveydensuojelulaki 1994/763, 16-17§).

Veden saatavuus tulee vähenemään ja samanaikaisesti sen tarve tulee kasvamaan. Vesipulasta kärsivät joutuvat juomaan liikaista vettä selviytyäkseen ja ovat alttiina sen vuoksi sairauksille. Vedestä on pulaa, ja sen pula tulee kasvamaan, vaikka maan pinta-alasta valtaosa on vettä. Merivettä on maapallolla 97,5 %, joka on huomattavan suuri määrä verrattuna makeaan veteen jota on vain 2,5 % prosenttia (Wetterau 2011, s.1-15). On siis tärkeää alkaa hyödyntämään myös muita vesilähteitä, kuten merivettä, jotta talousvettä olisi kaikille saatavilla.

Merivettä on paljon ja se sisältää hyvin paljon erilaisia suoloja eli ioneita. Jotta merivedestä saataisiin juomakelpoista, tulee siihen liuenneet suolat kuten natrium, kalsium ja kloori poistaa (Wetterau 2011). Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan meriveden esikäsittelyvaihtoehtona sähkösaostusta sen ollessa uusi ja potentiaalinen esipuhdistusmuoto. Tämän lisäksi tarkastellaan käänteisosmoosia suolanpoistamisvaihtoehtona. Sähkösaostuksessa hyödynnetään sähkösaostuskennon anodi- ja katodireaktioita vedessä olevien yhdisteiden ja ionien poistamiseksi, jotta veden käsittely olisi helpompaa ja edullisempaa seuraavissa vaiheissa (Hakizimana et al. 2017a). Käänteisosmoosissa vesi kulkee puoliläpäisevän kalvon läpi jättäen erilaisia suoloja sisältävän veden sekä muita tarpeettomia yhdisteitä kalvon toiselle puolelle (Kucera 2015, s.19-21). Yhdisteiden ja ionien poistaminen tulee vaatimaan energiaa ja resursseja, minkä vuoksi opinnäytetyössä tehdään katsaus meriveden puhdistusprosessin taloudellisuuteen käänteisosmoosia ja sähkösaostusta hyödynnettäessä.

Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa käsitellään puhtaan juomakelpoisen veden valmistusprosessia merivettä käyttäen. Tavoitteena on tutkia meriveden puhdistusprosessia eli mitä yhdisteitä ja ioneja merivesi sisältää ja miten prosessi tapahtuu, sekä selvittää prosessin kannattavuus tulevaisuuden uhkakuvien varalta. Ensiksi luvussa 2 perehdytään talousveden lakisääteisiin kriteereihin sekä keskeisimpiin ominaisuuksiin. Tämän jälkeen tarkastellaan meriveden kemiallista koostumusta, jotta prosessoinnin tarve ja talousvedelle asetetut vaatimukset selkeentyisivät. Luvussa 3 tarkastellaan puhdistusprosessin vaiheita hyödyntäen esikäsittelynä sähkösaostusta ja suolanpoistamisena käänteisosmoosia. Samassa luvussa tehdään myös yleiskatsaus käänteisosmoosissa hyödynnettävän puoliläpäisevän kalvon rakenteeseen ja veden jälkikäsittelyvaiheeseen. Viimeisessä pääluvussa katsastetaan puhdistusprosessin taloudellisia puolia sekä tulevaisuutta. Lopuksi on yhteenveto, jossa kootaan keskeiset tulokset yhteen.

2. TALOUSVEDEN JA MERIVEDEN KOOSTUMUS

Juomaveden saatavuus voi monissa maissa olla hankalaa, ja sen lisäksi jatkuvasti tiukentuvat juomaveden laatuun liittyvät säädökset aiheuttavat hankaluuksia sen prosessoinnille. Raakaveden vaihteleva happamuus sekä sen sisältämä vaihteleva määrä esimerkiksi orgaanisia hajoamistuotteita – levää, hiekkaa, savihiukkasia, bakteereita ja viruksia – ovat talousveden valmistuksen haasteita (Koch 2010 s.145, s.21 ; Miracle et al. 2009)

Aluksi tarkastellaan talousveteen liittyvää lainsäädäntöä sekä Sosiaali- ja terveysministeriön eli STM:n talousveden laadulle asettamia kriteerejä. Tämän jälkeen perehdytään talousvedellä esiintyviin ominaisuuksiin, joita puhdistusprosessissa pyritään saavuttamaan, kuten makuun ja väriin. Viimeiseksi tarkastellaan meriveden kemiallista koostumusta, jotta sen erot talousvedestä ja prosessoinnin merkitys tulisi ymmärrettävämmiksi.

2.1 Talousveden kemiallinen koostumus

Talousveden laatuvaatimuksista ja valvonnasta Suomessa vastaa STM. Kaikki STM:n laatuvaatimukset perustuvat talousvedelle asetettuun EU:n neuvoston juomavesidirektiiviin. Direktiivissä on määritelty tarkat raja-arvot eri yhdisteille, joita talousvesi saa sisältää. Suomessa Valvira on asetettu ohjaamaan kuntakohtaisesti talousveden laatua ja valvontaa. (STM 2020)

Kunnan terveydensuojeluviranomainen valvoo talousveden toimittamisen ja käytettävyyden laatua säännöllisesti terveydensuojelulain 20 §:n mukaisesti (Terveydensuojelulaki 1994/763, 20 §). Talousveden laatua ohjaavat ja valvovat Valvira, aluehallintovirastot, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos, Säteilyturvakeskus ja STM (STM 2020).

Terveydensuojelulaissa talousvesi määritellään seuraavasti: ”tarkoitettu juomavedeksi, ruoan valmistukseen tai muihin kotitaloustarkoituksiin.” Talousvettä on myös vesi, jota ”elintarvikehuoneistossa käytetään elintarvikkeiden valmistukseen, jalostukseen, säilytykseen ja markkinoille saattamiseen.” (Terveydensuojelulaki 1994/763, 16-17§) Talousvettä käytetään siis monissa kohteissa ja tarkoituksissa.

STM:n talousveden laatua ja valvontatutkimusta koskevan asetuksen mukaan talousvesi ei saa sisältää pieneliöitä, loisia tai muita aineita sellaisina määrinä tai pitoisuuksissa, jotka voisivat aiheuttaa terveydellistä haittaa ihmisille. Laatuvaatimukset on jaettu mikrobiologisiin-, kemiallisiin- ja radioaktiivisiin laatuvaatimuksiin. Tämän lisäksi on muodostettu yleiset laatutavoitteet vedelle (STM:n asetus 2015/1352, 17-22 §). Taulukossa 1

tarkastellaan talousvedelle asetettuja kemiallisia laatuvaatimuksia yksikössä µg/l.

Taulukko 1: STM:n asetus talousvedelle kemiallisista laatuvaatimuksista yksikössä (µg/l) (STM:n asetus 2015/1352, 17-22 §).

| Yhdisteet | Enim- mäisarvo (µg/l) | Yhdisteet | Enim- mäisarvo (µg/l) |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Bentseeni | 1 | Trihalometaanit yhteensä | 100 |
| Arseeni | 10 | Akryyliamidi | 0,1 |
| 1,2-dikloorietaani | 3 | Epikloorihydriini | 0,1 |
| Elohopea | 1 | Vinyylikloridi | 0,5 |
| Seleen | 10 | Polysykliset aromaattiset hiili- vedyt | 0,1 |
| Syanidit | 50 | Bentso(a)pyreeni | 0,01 |
| Tetrakloorieteeni ja trikloori- rieteeni | 10 | Antimoni | 5 |
| Torjunta-aineet | 0,1 | Kadmium | 5 |
| Torjunta-aineet yhteensä | 0,5 | Kromi | 50 |
| Uraani | 30 | Lyijy | 10 |
| Bromaatti | 10 | Nikkeli | 20 |
| Boori | 1000 | Fluoridi | 1500 |
| Nitraatti | 50 000 | Kupari | 2000 |
| Nitriitti | 500 | | |

Kyseisestä taulukosta ilmenee terveydensuojelulaissa asetetut enimmäisarjat ja tavoitteet talousvedelle. Taulukossa kloroformi, bromoformi, dibromikloorimetaani ja bromidikloorimetaani on luokiteltu trihalometaaneeihin. (STM:n asetus 2015/1352, 17-22 §) Taulukosta voidaan päätellä, että talousvesi voi sisältää useita yhdisteitä, eikä ole täysin niistä puhdistettua. Tämän vuoksi termiä talousvesi käytetään termin 'puhdas vesi' -sijaan.

2.2 Talousveden ominaisuudet

Talousvesi sisältää monia liuenneita ioniyhdisteitä. Liuenneiden yhdisteiden määrä ja laatu on suoraan verrannollinen muun muassa veden väriin, pH-arvoon, makuun, hajuun, sekä kovuuteen ja alkaliniteettiin. (Koch 2010 s.116) Talousvedelle on näiden ominaisuuksien lisäksi määritelty monia laatuvaatimuksia johtavuudesta radioaktiivisuuteen, mutta niitä ei käsitellä tässä opinnäytetyössä.

Veden haju ja maku ovat sidoksissa vedessä esiintyviin mineraaleihin, liuenneisiin kaasuihin, orgaaniseen jätteeseen, levään tai teollisuudesta ja taloudesta syntyvään jäteveeseen. Pienet määrät mineraaleja voivat kuitenkin vaikuttaa veden makuun ja hajuun jopa positiivisesti. (Koch 2010 s.120)

Väriä veteen voi aiheuttaa muun muassa pintavedessä oleva kasvillisuus (Koch 2010 s.118). Mikäli vedessä on paljon väriä, on siihen päässyt liukenemaan epäpuhtauksia, joiden kuuluisi poistua vedestä puhdistusvaiheessa. On kuitenkin mahdollista, että veteen on irronnut putkistosta rautasakkaa tai orgaanista ainetta, jolloin veteen tulee ruskean tai harmaan sävyjä. Nämä eivät kuitenkaan ole haitallisia tai pysyviä ongelmia, kunhan veden väri olisi käyttäjän hyväksymällä tasolla. (Ritter 2010, s.181)

Veden kovuus kuvastaa pääasiallisesti veteen liuenneiden kalsium- ja magnesiumionien määrää. Kyseisten ioneiden merkitys talousvedessä pienissä määrin on tärkeää ihmisen mineraalitasapainon säilyttämiseksi. (Koch 2010, s.120)

Talousveden pH-arvon tulisi olla 6,5–9,5. Veden pH on riippuvainen veden karbonaatti- ja vetykarbonaattipitoisuudesta, jolla on suora vaikutus myös veden puskurointikykyyn (STM:n asetus 2015/1352, 17-22 §). Tämä on tärkeä korroosion välttämiseksi putkistossa (Koch 2010 s.118).

2.3 Meriveden kemiallinen koostumus

Meriveden puhdistuksen suurimpia ongelmia on NaCl-pitoisuus, jonka on arvioitu olevan promilleina noin 35 ‰ (Wright & Colling 1995 s.29). On havaittu, meriveteen liuenneista suoloista 99,9 % koostuu 11 ionista. Nämä 11 ionia on kuvattu taulukossa 2 yksikössä ppm eli mg/l. (Cipolina et al. 2009, s.1-15)

Taulukko 2: Merivedeen liuenneet ionit ja niiden pitoisuudet (Cipolina et al. 2009 s.1-15).

| Liuenneet ionit | ppm | Liuenneet ionit | ppm |
|----------------------------------|--------|---------------------------------------|-----|
| Kloridi (Cl^-), | 19 345 | Vetykarbonaatti (HCO_3^-), | 145 |
| Natrium(Na^+) | 10 752 | Bromidi(Br^-) | 66 |
| Sulfaatti(SO_4^{2-}), | 2 701 | Boraatti(BO_3^{3-}), | 27 |
| Magnesium (Mg^{2+}) | 1 295 | Strontium(Sr^{2+}) | 13 |
| Kalsium(Ca^{2+}), | 416 | Fluoridi(F^-) | 1 |
| Kalium(K^+) | 390 | | |

Taulukon arvoja tarkastelemalla voidaan huomata, että ioneista noin 30 % on natriumia ja 55 % klooria. (Cipolina et al. 2009 s.1-15). Meriveden koostumus on lähestulkoon vakio. Tämä tarkoittaa, että meriveden suolapitoisuus voi vaihdella, mutta kyseisten yhdisteiden konsentraatioiden suhde toisiinsa säilyy samana. Tällöin suurimmaksi ongelmaksi muodostuu siis suolan poistaminen merivedestä. Merivesi sisältää huomattavasti vähemmän muita pieniä yhdisteitä, joten niiden poistaminen talousveden valmistuksessa ei pitäisi tuottaa suuria ongelmia. (Wright & Colling 1995 s.29-30) Suolan poistaminen on merkittävin puhdistusprosessi, kun merivedestä valmistetaan talousvettä.

3. TALOUSVEDEN VALMISTUS MERIVEDESTÄ

Kun merivedestä prosessoidaan talousvettä, on tärkeää ensin esikäsitellä vesi. Esikäsitelyssä poistetaan suurimmat yhdisteet merivedestä flotaation ja koagulaation avulla (Raymond & Sotira 2011; Ross & James 2011). Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan vielä tutkimusvaiheessa olevaa, mutta lupaavaa esikäsitelyvaihtoehtoa: sähkösaostusta (EC, engl. electrocoagulation) (Hakizimana et al. 2017a).

Esikäsitelyn jälkeen on tärkeää poistaa muut yhdisteet käänteisosmoosilla (RO, engl. reverse osmosis) veden esteettisten laatu tavoitteiden saavuttamiseksi. Lopuksi, jotta vesi vastaisi mineraalitasapainoltaan talousvettä, tarvitsee prosessoitu vesi vielä jälkikäsitellä. (Wetterau 2011, s.27-31) Tässä luvussa tarkastellaan meriveden puhdistusta RO:lla ja EC:llä, mutta meriveden puhdistuksen teorian ja historian ymmärtämiseksi käsitellään aluksi muita meriveden puhdistusprosesseja lyhyesti.

3.1 Meriveden prosessoinnin eri muodot

Talousveden valmistustapoja merivedestä voidaan luokitella kolmella eri tavalla. Ensimmäinen perustuu ”mitä erotetaan mistä”- kategoriaan, eli erotetaanko suolaisesta vedestä suola vai vesi. (Miracle et al. 2009) Toinen jaottelu perustuu valmistustapaan: valmistetaanko talousvesi höyrystämällä vai suodattamalla. Kolmanneksi valmistusprosessit voi luokitella niissä käytettävän energian mukaan. (Cipolina et al 2009, s.1-15)

Kategoria ’mitä erotetaan mistä’, sisältää useampia tekniikoita, ja ne voidaan jakaa kahteen: joko vesi poistetaan suolasta tai suola poistetaan vedestä (Cipolina et al 2009, s.1-15). Ensimmäisessä tapauksessa eräs yleisimmistä tavoista poistaa vesi suolasta on faasimuutos. Faasimuutokseen perustuvista sovelluksista yleisimpiä ovat tislauksen ja paisuntahaihdutus. (Wetterau 2011, s.1-6)

Tislauksessa käsiteltävään veteen tuodaan lämpöä suljetussa tilassa, jolloin lämpöenergia saa aikaan veden höyrystymisen. Höyrystynyt vesi kuljetetaan erilliseen sammioon ja jäädytetään takaisin nestefaasiin. Nestefaasissa oleva vesi kerätään talteen. (Cipolina et al 2009, s.1-15) Paisuntahaihdutuksessa korkeapaineinen ja lämmitetty vesi tuodaan matalapaineiseen säiliöön, jossa vesi höyrystyy. Molemmat reaktiot vaativat paljon energiaa veden faasimuutoksen aikaansaamiseksi. Maailmanlaajuisesti tunnetuimpia keinoja makean veden valmistukselle ovat *Multiple effect distillation* eli monivaihetislauksen tai *multi stage flash* eli paisuntahaihdutus. (Wetterau 2011, s.7-9) Faasimuutos voidaan

saada aikaan myös jäädyttämällä merivettä. Jäädytys on energieettisesti kannattavampaa, sillä veden faasimuutos vedestä jääksi vaatii vähemmän energiaa kuin veden muuttaminen höyryksi. (Cipolina et al. 2009, s1-15)

Suolan voi poistaa ioneina vedestä ioninvaihdolla tai elektrodialyysillä. Ioninvaihtoprosessissa hyödynnetään kiinteää ioninvaihtohartsia. Kyseisessä metodissa hartsi regeneroidaan sisältämääns tiettyjä ioneja, jolloin veden kulkiessa sen läpi voi veden ja ki-dehartsin ioninvaihto tapahtua. Tämä mahdollistaa hyvin selektiivisen veden puhdistuksen. (Cipolina et al. 2009)

Elektrodialyysissä vesi kulkee kaksoiskalvon läpi. Kaksoiskalvojen hyödyntäminen veden suolojen poistamisessa perustuu liuenneiden ionein varauksiin. Toisin sanoen toinen kalvoista vetää puoleensa liuenneita kationeja ja toinen anioneja, jolloin ionit erottuvat kulkiessaan kalvojen läpi. Elektrodialyysiä ja ionihartsia hyödynnetään lähinnä alkutai jälkisuodatuksena, sillä yksinään näillä prosesseilla pystytään valmistamaan vain murtovettä. (Wetterau 2011, s.3-6)

3.2 Koagulaatio, flotaatio ja desinfiointi

Koagulaatio on ilmiö, jossa kiintoaine- ja kolloidiset hiukkaset saadaan saostumaan aiheuttamalla niiden törmäminen muihin ioneihin. Yleensä koagulaation aiheuttavat ionit lisätään puhdistettavaan veteen koagulantin (engl. coagulant) avulla. EC:ssä koagulantti muodostetaan EC-kennossa anodia hapettamalla. Muodostettu koagulantti on metalli-hydroksidi, joka törmätessään kolloideihin purkaa niiden pintavarauksen ja muodostaa hiukkasryhmiä, joita kutsutaan mikroflokeiksi. Koagulaatiota seuraa flokkulaatio, jossa mikroflokkit yhtyvät liukenemattomiin flokkeihin ja laskeutuvat sakkamaisesti kennon pohjalle. Hyytelömäiset flokin voidaan esikäsittelyn lopuksi poistaa kennon pohjalta. (Raymond & Sotira 2011) Myös mikrobeiden solurakenteet voivat koaguloitua ja muodostaa flokkeja. Tällöin niin kuin muutkin koaguloituvat yhdisteet, niiden poistaminen on mahdollista koagulaatiossa syntyvän sakan avulla. (Raymond & Sotira 2011; Ross & James 2011)

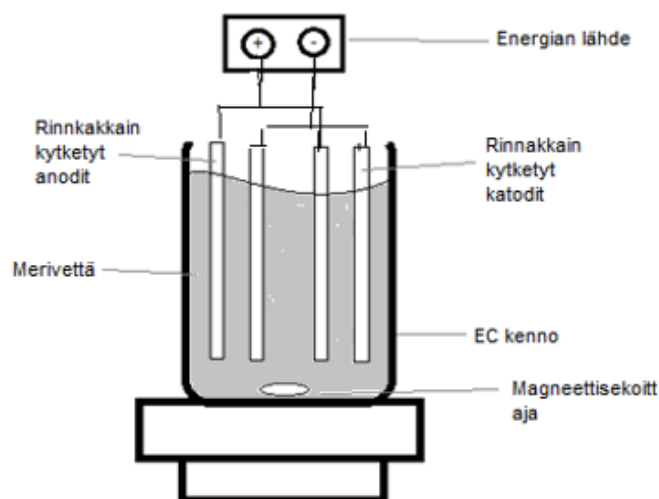
Flotaatiossa veteen liuenneet vettä tiheimmät yhdisteet ja flokit takertuvat kaasukuplien kanssa muodostaen partikkeli-kaasuyhdistelmiä, jotka kelluvat veden pinnalle. Vesi on partikkeli-kaasuyhdistelmiä tiheämpää, jolloin kaasukuplien avulla veteen liuenneet hiukkaset saadaan kellutettua poistettua merivedestä. EC:n vaikutuksesta tapahtuva veden pelkistys reaktio muodostaa vetykaasua, joka saa aikaan flotaation. EC:n lisäksi on olemassa muita tapoja aiheuttaa flotaatiota, mutta niitä ei käsitellä tässä opinnäytetyössä. (Ross & James 2011)

Kloorin yhdisteet hapettavat merivedessä olevia orgaanisia yhdisteitä ja desinfiävät vettä. Ne siis inaktivoivat vedessä olevia taudinaiheuttajia. (Hakizimana et al. 2017a). Vedessä olevat taudinaiheuttajat, kuten mikrobit eli mikro-organismit, ovat eliöitä: bakteereita, levää, alkueläimiä, hiivaa, hometta tai viruksia (Mara & Horan 2003). Kloorin avulla mikrobit tehdään toimintakyvyttömiksi, jolloin elöiden soluhengityselimien ja soluseinien läpäisevyyskyky muuttuu. Veden desinfiointi suoritetaan usein lisäämällä klooriyhdisteitä käsiteltävään veteen. EC-reaktiossa klooria voi kuitenkin syntyä myös sivutuotteina, vaikka sen määrät ovatkin hyvin pieniä. (Hakizimana et al. 2017a)

3.3 Meriveden esikäsittely sähkösaostuksella

Meriveden esikäsittely tehdään sähkösaostuksella, jossa elektrolyttisessä kennossa sähköisen energian avulla anodit reagoivat vedessä olevien yhdisteiden kanssa puhdistuen vettä. Anodi materiaaleina on pääasiassa tutkittu alumiinia ja rautaa. (Hakizimana et al. 2017a) Sähkösaostusta ei ole vielä ehditty kehittämään tehdas tasolle asti. (Hakizimana et al. 2017b)

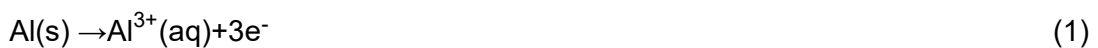
EC-laitteisto voidaan muodostaa useammalla tavalla, mutta jokainen laitteisto perustuu elektrolyysikennoon, jossa on katodi ja anodi. Ulkoisen virtalähteen vaikutuksesta anodi hapettuu ja katodi toimii inerttinä elektrodina. Merivesi sisältää monia mineraaleja, jonka vuoksi käsittelypinta-alaa laajennetaan lisäämällä useita anodeja. Useamman anodin ja katodin voi asettaa joko yksinapaisesti (engl. monoplar) tai kaksinapaisesti (engl. bipolar). Yksipolaarisessa järjestelyssä kukin elektrodi kytketään virtalähteeseen rinnan tai sarjaan vuorotellen anodi- ja katodielektrodia. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu malli rinnankytketystä monopolaarisesta EC-laitteistosta. (Mollah et al. 2001)



Kuva 1: Yksinkertaistettu EC-laitteisto. (mukaillen Mollah et al. 2001)

Kuvasta voidaan huomata, kuinka anodi ja katodi vuorottelevat kennossa reaktiopinta-alan laajentamiseksi. Kuvan 1 monopolaarinen EC-kenno on yksi EC-laitteiston vaihtoehtoista. EC-laitteisto voidaan muodostaa myös sarjaan kytkettynä tai bipolaarisesti, mutta näitä tapoja ei käsitellä tämän tarkemmin tässä opinnäytetyössä, jokaisen toimissa samoilla reaktiotyypeillä. (Mollah et al. 2001)

Seuraavaksi tarkastellaan EC-kennoa, jossa käytetään alumiinia elektrodimateriaalina. EC:ssä alumiinielektrodi hapettuu ja inertti katodi muodostaa vetykaasua vettä pelkistämällä sähköenergian vaikutuksesta. (Hakizimana et al. 2017a) Kyseiset reaktiot on esitetty seuraavasti:

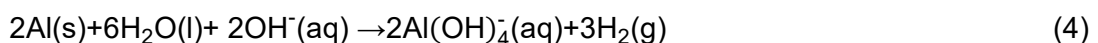


Reaktiossa (1) alumiini sähkökemiallisesti liukenee veteen ja reaktiossa (2) vesi pelkistyy katodilla. (Hakizimana et al. 2017a) Veden pelkistyminen mahdollistaa flotaation EC-kennossa. Tällöin osa epäpuhtauksista kelluu puhdistettavan meriveden pinnalla, ja ne on helppo poistaa. (Hakizimana et al. 2017a)

Alumiini on hyvin altis hydrolyysille, joten reaktiossa (1) anodilla voi tapahtua myös sekundaarisia reaktioita. Veden vaihtelevat ominaisuudet, lähinnä pH:n vaihtelu, voivat saada aikaan hydrolyysin. Mikäli reaktiot (1) ja (2) tapahtuvat happamissa olosuhteissa, on niiden summareaktio (3) vastaavanlainen. (Hakizimana et al. 2017a)



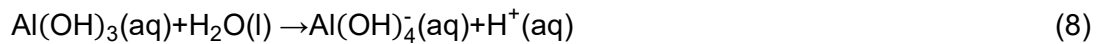
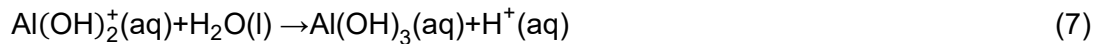
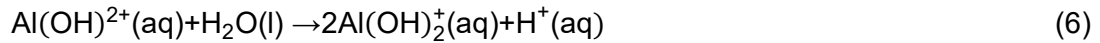
Näin happamat olosuhteet reaktiossa (3) voivat saada aikaan vetykaasun muodostumista. Vetykaasun muodostuminen lisää EC:n flotaatiota entisestään. Kun veden pH on korkea reaktiossa (1) ja (2), summareaktio (4) on vastaavanlainen. (Hakizimana et al. 2017a)



Reaktiossa (4) syntyy alumiinin ja hydroksidin muodostama tetrahydroksoaluminaatti-ioni sekä vetykaasua. (Hakizimana et al. 2017a) Meriveden pH:n vaihdeltaessa noin 8–8,5 reaktio (4) on näistä kahdesta todennäköisempi. (Marion et al. 2011)

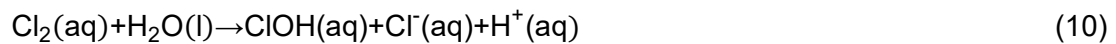
Reaktiossa (1) ja (2) vapautuvat alumiini- ja hydroksidi-ionit saavat myös aikaan sekundaarisia reaktioita. Tällöin voi syntyä reaktioketju, jossa muodostuu useita erilaisia alumiiniyhdisteitä. Reaktioketju on esitetty reaktioissa (5), (6), (7) ja (8).





Reaktiot (5), (6) ja (8) muodostavat monomeerisiä yhdisteitä. Myös polymeeriset muodot kuten $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ja $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ovat mahdollisia reaktion lopputuotteita. Ne kaikki lopulta muuttuvat alumiinihydroksidiksi eli Al(OH)_3 . Metallihydroksidit toimivat koagulantteina sekä adsorbantteina epäpuhtauksien ja raskasmetallien poistamiseksi esikäsitelyssä. (Hakizimana et al. 2017a)

Myös toinen sekundaarinen sarjareaktio on mahdollinen. Se tapahtuu kloorille reaktioissa (9), (10) ja (11), sekä vedelle reaktiossa (12)



Reaktiossa (9) kloridi-ioni hapettuu klooriksi. Reaktiossa (9) syntyvä kloori hapetetaan vedellä hypokloorihapokkeeksi (ClOH) reaktiossa (10) tai hypokloriitiksi (ClO^-) reaktiossa (11). Mikäli anodin potentiaali on tarpeeksi korkea, tämän jälkeen voi tapahtua myös veden hapetusreaktio (12), joka heikentää alumiini-ionien muodostumista, mutta lisää kloridi ionien vaikutusta laskemalla veden pH:ta. (Hakizimana et al. 2017)

EC:ssä tapahtuvat reaktiot kuluttavat uhrianodia ja luovuttavat ioneja systeemiin. Reaktiossa (4) vapautuvat kompleksi-ionit toimivat veden koagulentteina ja reaktiossa (2) syntyvä vetykaasu saa aikaan flotaation. Epäpuhtaudet poistuvat saostumalla, kolloidisten partikkelien koagulaatiolla tai flotaatiolla. Lopputuloksena on reaktiivinen tila, jossa tapahtuu epäpuhtauksien flotaation ja koagulaation vaikutuksesta jakautuminen mineraalipitoiseksi sedimentiksi ja kelluvaksi flotaatiolietteeksi. Näin vesi jää omaksi kerrokseen puhtaana orgaanisista yhdisteistä. (Mollah et al. 2001)

Esikäsitelyn jälkeen pH voi vaihdella suuresti jopa 4 ja 11 välillä riippuen sähkösaostuksessa käytetyn meriveden määrästä, sähkösaostuksen ajasta, meriveden alkuperäisestä pH:sta ja käytetystä sähkövirran suuruudesta. (Hakizimana et al. 2017a)

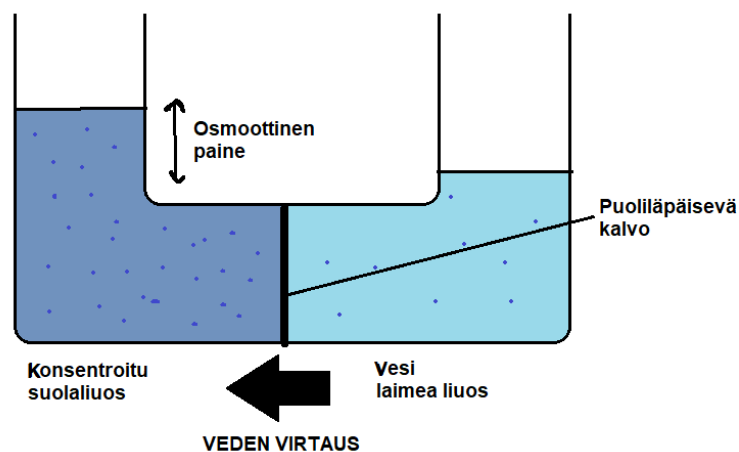
Sähkösaostuksen on havaittu puhdistavan saostumaa ja metalliyhdisteitä, sekä mikro-

beista ja orgaanisista yhdisteistä yli 50 %. Kaikesta huolimatta esikäsitteily ei poista kaikkia liuenneita yhdisteitä, mutta vähentää niiden määrää huomattavasti. Tämä mahdollistaa käänteisosmoosilaitteiston tehokkuuden kasvamisen ja pitkäikäisyyden. EC jälkeen veden laatu saatetaan vielä viimeistellä mikro-, ultra- ja nanosuodatuksella, joita ei käsitellä tässä opinnäytetyössä. (Hakizimana et al. 2017a)

3.4 Suolanpoisto

Suolanpoistoksi kutsutaan talousveden valmistuksen vaihetta, jossa veteen liuenneet ionit kuten Na^+ , Ca^{2+} ja Cl^- , poistetaan. Mikäli esikäsitteilystä on jäänyt myös muita yhdisteitä veteen kuin suoloja, poistuvat ne myös viimeistään tässä vaiheessa. (Cipolina et al 2009) Monissa meriveden puhdistuslaitoksissa käytetään suolojen ja muiden mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseen RO-menetelmää, jonka kemiallinen toiminta perustuu osmoosiin, puoliläpäisevään kalvoon ja osmoottiseen paineeseen. (Kucera 2015, s.19-21)

Ymmärtääkseen käänteisosmoosin tulee ensin ymmärtää osmoosin peruseriaatteet. Osmoosi on luonnollinen prosessi, jossa vesi virtaa laimeammasta liuoksesta puoliläpäisevän membraanin läpi liuokseen, jossa on korkeampi konsentraatio liuenneita yhdisteitä. Tarkastellaan ensiksi hypoteettista tilannetta, jossa puoliläpäisevä kalvo erottaa puhtaan veden ja suolaisen meriveden toisistaan. Tilanteessa vesi kulkee puoliläpäisevän kalvon läpi suolaisemman vesiliuoksen puolelle. Tämä aiheuttaa puhtaan veden määrän vähenemisen toisella puolella ja suolaisen meriveden määrän lisääntymisen, koska vesi yrittää laimentaa merivettä. Kyseisessä reaktiossa systeemi pyrkii saavuttamaan tasapainon asettamalla saman konsentraation molemmille puolille kalvoa. Tätä voidaan havainnollistaa kuvalla 4. (Kucera 2015 s19-21)

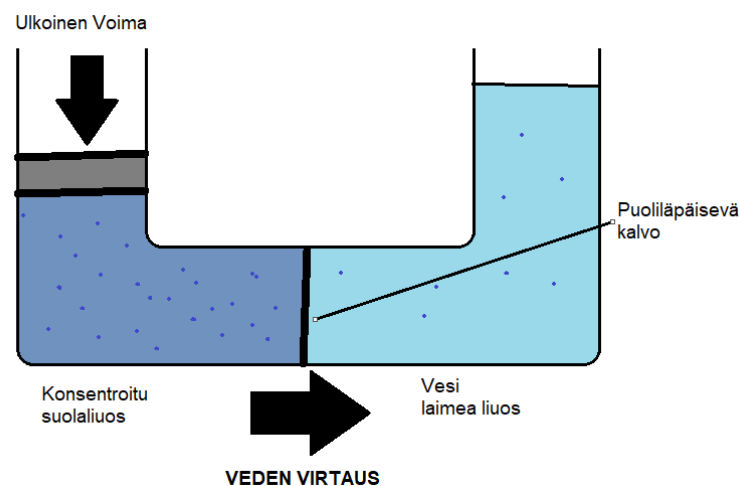


Kuva 2: Osmoosi ja osmoottinen paine. (mukaillen Kucera 2015 s19-21)

Kuvasta 4 voidaan nähdä veden virtauksen suunta laimeammasta liuoksesta konsentroituu suolaliuokseen sekä veden pintojen erotus. Vedenpintojen erotus kuvastaa osmoottista painetta. Osmoottinen paine pysäyttää veden nettovirtauksen, kun tasapaino on saavutettu. (Kucera 2015, s19-21)

3.4.1 Käänteisosmoosi

Meriveden käänteisosmoosista käytetään lyhennettä SWRO (engl. seawater reverse osmosis) eli meriveden käänteisosmoosi. RO toimii osmoosin vastaisella periaatteilla, eli se on energian avulla aikaansaatu ja luonnon tasapainolle vastainen reaktio. SWRO:ssa merivesi erotetaan puhtaasta vedestä puoliläpäisevän kalvon avulla, kuten osmoosissa. Tarkoituksena on kohdistaa puhdistettavaan meriveteen osmoottisen paineen suuruinen voima, joka aikaansaa meriveden kulkemisen kalvon läpi. Kalvo vastustaa siihen kohdistuvaa voimaa, joten kohdistettava voima tarvitsee olla hieman osmoottista painetta suurempi. Ideaalisessa tilanteessa toiselle puolelle jää puhdas vesi ja toiselle puolelle kiinteä massa meriveteen liuenneita yhdisteitä. Perusperiaate käänteisosmoosista ilmenee kuvasta 3. (Kucera 2015, s.21-23)



Kuva 3: Käänteisosmoosi ja siihen kohdistettu ulkoinen voima. (mukaillen Kucera 2015, s.21-23)

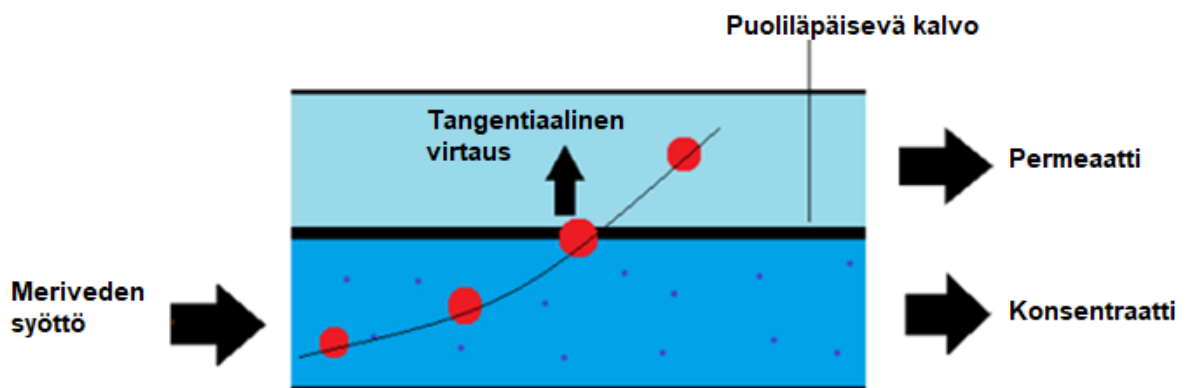
Kuvasta 3 voidaan nähdä, kuinka ulkoinen SWRO-laitteiston kohdistama vaikuttaa laitteistoon syötettyyn meriveteen eli kuvassa konsentroituu suolaliuokseen, jolloin voidaan havaita veden virtaavan osmoosin verrattuna vastakkaiseen suuntaan. Tällöin saadaan kalvon toiselle puolelle puhdasta vettä. (Kucera 2015, s.21-23)

Käänteisosmoosin puhtaan veden virtaa eli tuotevirtaa kutsutaan myös permeaatiksi. RO:n poistaessa jopa 0,1nm kokoisen yhdisteet on oletettavaa, että jäljelle jääneiden

epäpuhtauksien määrä on hyvin pieni. (Kucera 2015, s.21-23)

RO voidaan toteuttaa erilaisilla tavoilla riippuen puoliläpäisevän kalvon asennosta vesien välillä. Tämän toteuttamiseen on kaksi erilaista tekniikkaa: umpikujatekniikka (engl dead end) sekä ristivirtaus suodatus (engl cross flow). Dead end -tekniikka on kuvan 5 mukainen. Tällöin kaikki vesi johdetaan kulkemaan suoraan kalvon läpi. Kyseisen tekniikan ongelmana ovat suuret vesimäärät suhteutettuna kalvon pinta-alaan, sekä suolojen kertyminen membraaniin, jolloin kyseiset epäpuhtaudet pakkaantuvat ja lopulta tukkivat kalvon pakottaen tekemään puhdistuksen osissa. (Kucera 2015, s.21-23)

Ristivirtaus suodatuksessa merivesi kulkee puhtaan veden vieressä samassa putkessa, kalvon erottaessa nämä kaksi virtaa toisistaan. Tällöin meriveden epäpuhtaudet kulkevat tangentialisesti membraanin läpi. Tällöin syntyy myös kaksi erikseen talteen otettavaa virtaa. Liuenneista yhdisteistä puhdistettua vettä, joka sisältää noin 0,1nm pienemmät yhdisteet –poikkeuksia lukuunottamatta– kutsutaan permeaatiksi tai tuotevirraksi. Virtausta, joka ei kulkenut kalvon läpi ja on suolan sekä epäpuhtauksien seos, kutsutaan konsentraatiksi eli jätevirraksi. Tätä havainnollistetaan kuvalla 4. (Kucera 2015, s.22-23)



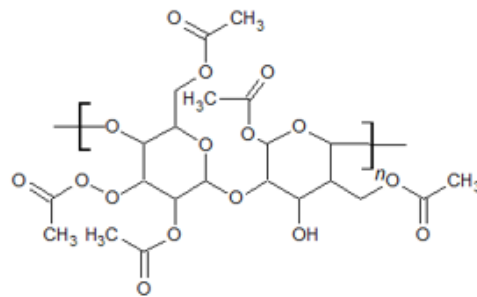
Kuva 4: Ristivirtaus suodatus ja tangentialinen permeaatin virtaus. (mukaillen Kucera 2015, s.23)

Kuvassa havainnollistuu permeaatin ja konsentraatin jakautuminen omiksi virroiksi. Mikäli kalvo sijoitetaan kuvan 4 mukaisesti voidaan havaita, että ristivirtaus suodatus vähentää lian tarttumista membraaniin, jolloin kalvo harvemmin tukkeutuu liasta. (Kucera 2015, s.21-23)

3.4.2 Puoliläpäisevä kalvo

Osmoosissa sekä käänteisosmoosissa hyödynnetään puoliläpäisevää kalvoa, sillä molemmat reaktiot perustuvat veden virtauksen avulla saavutettuun konsentraatio tasapainoon. Puoliläpäisevän kalvon peruseräiteena on, että pienimolekyylinen vesi kykenee läpäisemään sen, mutta suuremmat molekyylit ja liuenneet yhdisteet kuten esimerkiksi suola eivät läpäise sitä. Puoliläpäisevä membraani valmistetaan polymeeristä. Materiaalivaihtoehtoja on useita, mutta valtaosin käytössä olevat membraanit on valmistettu selluloosa-asetaatista CA (engl. cellulose acetate) tai polyamidista PA (engl. polyamide). (Wetterau 2011, s.4-5)

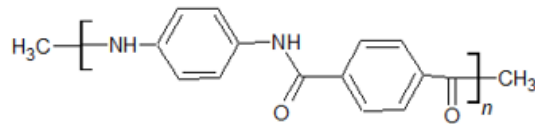
CA on ensimmäisiä membraanimateriaaleja, joita on alettu käyttää käänteisosmoosi prosesseissa jo 1960-luvulla. Asymmetrisen tuolikonformaation omaava selluloosa-asetati on materiaalina hyvin suosittu, koska se on halpa ja toimiva. Kyseisen yhdisteen rakennetta on havainnollistettu kuvassa 5. (Wetterau 2011, s.4-5)



Kuva 5: Selluloosa-asetaatin rakenne.

Kuvasta 5 huomataan CA:n rakenteen olevan hyvin hydrofiilinen. Tämän vuoksi se on myös altis hydrolyysille ja näin ollen myös rikkoutumiselle. Kyseinen materiaali kestää kuitenkin paremmin jatkuvaa altistumista kloorille. Rakenteellisten syiden vuoksi CA:ta suositellaan käytettäväksi vain pH:n ollessa 4 ja 7 välillä sekä lämpötilan ollessa vähän yli 30 C°. (Wetterau 2011, s.4-5)

Myöhemmin kehittynyt TFC (engl. thin film composite) eli ohutkerroskomposiitti on todettu tehokkaimmaksi membraaniksi, mutta se on myös kallista. TFC on valmistettu yhdistelemällä ohuita tiheitä membraanifilmejä, jotka koostuvat yleensä polyaromaattisista polyamideista. Filmin alapuolella on vielä ohut tukikerros, joka koostuu polysulfonista. Kuva 6 havainnollistaa PA-molekyylin rakennetta. (Wetterau 2011, s4-5)



Kuva 6: Polyamidin rakenne.

Kuvasta 6 nähdään molekyylin bentseenirenkailla muodostettu rakenne. PA:n rakenne mahdollistaa membraanin tiiviisti pakkautumisen, jonka vuoksi membraani hylkii likaa ja kestää monia olosuhteita. (Wetterau 2011, s.4-5)

Liuenneiden yhdisteiden hylkiminen tapahtuu pääasiallisesti ohuessa PA filmissä, jonka paksuus vähentää reaktiossa käytettävään painetta. PA:n rakenne mahdollistaa tiiviimän ja ohuemman membraanin valmistamisen kuin CA:ssa oleva tuolikonformaatio. TFC-membraania käytettäessä tarvittava paine on noin 83 bar ja CA-membraanissa tarvittava paine on yli 100 bar. (Lee et al. 2011)

Materiaalina TFC on hyvin monimuotoisia olosuhteita kestävä, jonka vuoksi sen käyttö on mahdollista laajalla pH-alueella (2–11), sekä yli 45 C° asteen lämpötiloissa. TFC on kuitenkin alttiimpi voimakkailla hapettimille, kuten kloridi-ioneille, minkä vuoksi meriveden puhdistuksessa kalvo joudutaan vaihtamaan ja puhdistamaan usein. (Wetterau 2011, s.4-5)

RO:ssa membraanit ovat kyenneet poistamaan likaisesta vedestä jopa 0,1nm kokoisia yhdisteitä puhdistuen tyypillisesti 99,5-99,8 % liasta. Mikäli tulokset ovat huonommat, voidaan niitä parantaa kaksoiskalvolla ja membraanin vaihdolla. (Wetterau 2011, s.4-5)

3.5 Jälkikäsittely

Käänteisosmoosista saatu permeaatti sisältää vain 0,1nm pienemmät yhdisteet isojen molekyylien ja yhdisteiden poistamisen vuoksi. RO poistaa noin 99,5-99,8 % suoloja ja epäpuhtauksia merivedestä sen suolanpoistamisvaiheessa, jolloin puhdasta vettä jälkikäsittelyyn saadaan vaihdellen 35-60 %. Suolan poistamisen vaikutuksesta suurin osakalsium-, vetykarbonaati- ja karbonaatti-ioneista poistuu. Jälkikäsittelyssä nämä pitoisuudet pyritään palauttamaan. Talousvedessä tämä tarkoittaa veden mineraalitasapainon asettamista vastaamaan vedelle asetettuja laatutavoitteita, jotta veden tekninen käyttökelpoisuus palautuu. (Wetterau 2011, s.5-6)

Kovuuden palauttamiseksi permeaattiin lisätään kalsiumoksidia, kalsiumhydroksidia tai kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti on näistä tyypillisin vaihtoehto tehdastasolla,

sillä se mahdollistaa veden kovuus- ja alkaliniteettitasapainon vakauttamisen samanaikaisesti. Kun kovuus ja alkaliniteettitasapaino on saatu haluttuun tasoon, voidaan permeaattiin lisätä esimerkiksi desinfioitua pintavettä veden yleisen mineraalitasapainon palauttamiseksi. Lopuksi veteen lisätään natriumhydroksidia pH:n muuttamiseksi sopivaksi eli 6,5–9,5. (Miracle et al. 2009)

4.4. TALOUSVEDEN TULEVAISUUS

Maailmanlaajuisesti merivettä puhdistetaan talousvedeksi yli 18 000:ssa meriveden puhdistuslaitoksessa 150:ssä eri maassa, joissa vuoden aikana saadaan puhdistettua merivettä jopa 38 miljardia m³:ä. Meriveden puhdistus on yleistymässä entisestään, ja on ennustettu puhdistus kapasiteetin kasvavan jopa 54 miljardia m³:ä per vuosi vuoteen 2030 asti. (Dorji et al. 2018)

Tässä luvussa tarkastellaan, onko meriveden prosessointi kannattavaa aiemmissa luvuissa esitetyillä menetelmillä, ja mitkä ovat niiden suurimpia ongelmia tällä hetkellä. Esikäsittelyn päätarkoituksena on poistaa monia yhdisteitä suolanpoisto vaiheen kustannusten pienentämiseksi, jonka vuoksi on kannattavaa tarkastella esikäsittelyn tehokkuutta mikrobien ja liuenneen orgaanisen hiilen poistotehokkuuden avulla. Orgaanisen hiilen poistotehokkuus tulokset voivat vaihdella metodista riippuen 10-70 % välillä, jolloin 50 %:n tulos on erinomainen. (Hakizimana et.al 2017a) Käänteisosmoosin kannattavuutta voidaan tarkastella lähinnä materiaalikustannusten ja käytetyn sähkön määrän perusteella.

4.1 Sähkösaostuksen kannattavuus

Meriveden puhdistuksen taloudellisuuteen vaikuttavat esikäsittelyn ja SWRO:n kustannukset. Poistotehokkuus vaihtelee huomattavasti esikäsittely menetelmästä riippuen, jopa 10-70 %:n välillä. EC:tä hyödynnettäessä esikäsittelyvaihtoehtona kustannuksia aiheuttaa pääasiallisesti alumiinielektrodien kuluminen ja sähkönkulutus. (Hakizimana et.al 2017a)

EC-kennossa syntyy luonnostaan klooria, joita hyödynnetään veden desinfiointiseksi. Vedenpuhdistuslaitoksissa veteen usein lisätään klooria tai sen johdannaisia desinfiointia varten. EC:ssä Cl-ioneja ja sen johdannaisia syntyy luonnostaan, mutta vain 0,06-0,45 mg/l. Tämän lisäksi kloorin tehokkuus laskee, mikäli pH on emäksinen. Meriveden pH on 8, joten desinfiotaessa kloorin tehokkuus on heikentynyt. EC:n tuottama kloori ei riitä yksinään veden desinfiointiin, vaan myös kloorin lisääminen erikseen on tarpeellista. (Hakizimana et.al 2017a)

EC:tä käytettäessä sähkövirralla on suuri vaikutus puhdistetun veden laatuun. Parhaimpien tulosten saamiseksi EC-kennoon virtaavan veden nopeuden tulisi olla mahdollisimman hidas ja sähkövirran tiheyden mahdollisimman suuri. Tarkasteltavissa kokeissa veden virtauksen ollessa suuri liuenneen orgaanisen hiilen poistotehokkuus saattoi laskea

13 %:lla ja mikrobien poistotehokkuus jopa 40%. Sähkövirran tiheyden vaihdellessa 2-20 mA/cm² välillä liuenneen orgaanisen hiilen poistotehokkuus vaihteli 29-63 %:iin ja mikrobien poistotehokkuus 45-100%. Mitä enemmän energiaa käytettiin ja mitä hitaammin prosessi suoritettiin, sitä parempia tuloksia saatiin. (Hakizimana et.al 2017a)

Tutkimuksissa tarkasteltiin EC:n tehon riippuvaisuutta pH:sta, pienessä sammiossa labra olosuhteissa. Huomattiin, että mitä matalampi pH:n arvo oli, sitä parempia poistotehokkuustuloksia saatiin. Kyseisessä tutkimuksessa käytetty pH oli 4. Meriveden pH on alkuperäisesti noin 8, jolloin meriveteen tulisi lisätä EC vaiheessa esimerkiksi HCl, jotta veden pH voitaisiin laskea alhaisemmaksi. Ilman pH:n muutosta liuenneen orgaanisen hiilen poistotehokkuustulokset voivat vaihdella 25-55 %:iin riippuen käytettävästä sähkövirran tiheydestä ja veden virtauksen suuruudesta. Lopputuloksena pH:n ollessa 8, vedenvirtauksen suuruuden ollessa 0,8 l/h ja sähkövirran tiheyden 15 mA/cm², liuenneen orgaanisen hiilen poistotehokkuuden suuruudeksi saatiin noin 45 % ja mikrobien poistotehokkuudeksi 100%, ja tähän kului sähköenergiaa vesialtaan koosta riippuen noin 0,5 kWh/m³. (Hakizimana et.al 2017a)

Veden prosessointiin kuluvaan energian suuruus on noin 0,5 kWh/m³, sekä rahallisia kuluja sähköntuotantoon ja elektrodien kustannuksiin syntyy yhteensä noin 0,20 €/m³ (Hakizimana et.al 2017a). EC:n pääasiallisena kuluna ovat sähkökustannukset ja energian lähteenä voidaan hyödyntää uusiutuvaa energiaa, esimerkiksi tuulivoimaa tai aurinkovoimaa. Tällöin sähkösaostuksen kokeellisuudesta huolimatta se on lupaava, tehokas, luontoystävällinen ja edullinen esikäsitteily vaihtoehto.

4.2 Käänteisosmoosin kannattavuus

RO on todettu kaikkein käytännöllisimmäksi ja taloudellisimmaksi meriveden puhdistusprosessiksi. RO:n suosio on kasvanut viime vuosikymmeninä huomattavasti johtuen siihen, että noin puolet maailman meriveden puhdistuslaitoksista on SWRO-puhdistuslaitoksia. RO-prosesseissa noin puolet kustannuksista johtuu membraanien säännöllisestä vaihtamisesta ja sähköenergian kulutuksesta. (Coutinho de Paula & Amaral 2017)

SWRO-laitoksessa energiaa kuluu noin 3-6 kWh, jotta tuotettaisiin 1 m³ permeaattia eli energiaa kuluu huomattavasti meriveden prosessointiin. Energiana voidaan hyödyntää uusiutuvia energianlähteitä kuten tuuli-, aalto- tai aurinkovoimaa, merenrannan suotuisien olosuhteiden vuoksi. Monet meriveden prosessointi laitokset säästävät energiaa hyödyntämällä erilaisia energian varastointi tekniikoita. (Cipolina et al. 2009)

Membraneihin tarvittava materiaali on hintaluokaltaan arvioitu esimerkiksi Kreikassa

olevan noin 0,29-0,04 €/m³ (Avlontis et al. 2003). Membraanimateriaalin ikä on tyypillisesti 3-7 vuotta säännöllisellä huollolla (Coutinho de Paula & Amaral 2017). Yksi membraani kykenee elinikänsä aikana tuottamaan noin 200 000-1 000 000 m³:ä vettä riippuen membraanin iästä ja materiaalista. Membraanit eivät ole kalliita, mutta noin 20 cm kokoisen membraanin vaihtamisen hinta vaihteli Kreikassa 1500-6000 € per elementti riippuen membraanin muodosta. (Avlontis et al. 2003)

SWRO:lla on potentiaalia kehittyä entistä paremmaksi meriveden prosessointi teknologiaksi, mikäli membraaniteknologiaa saadaan kehitettyä entisestään. Tällä hetkellä SWRO on energian kannalta potentiaalinen vaihtoehto talousveden takaamiseksi tulevaisuudessa. (Lee et al. 2019)

4.3 Puhdistusprosessin ongelmat

SWRO:ssa syntyvät ongelmat ovat permeaatin vähäinen saanti, suolojen läpipääsy, bromidin poistaminen sekä tarpeeksi suuren paineen tuottaminen (Kucera 2015, s.331). Suurin osa meriveden prosessoinnin ongelmista liittyy esikäsittelyyn ja SWRO:ssa käytettävään membraaniin (Droji et al 2018).

Sähkösaostuksessa olosuhteiden, kuten pH:n, veden virtauksen ja sähkövirran tiheyden vaihtelevuus vaikuttaa suoraan saatuihin tuloksiin, jolloin kyseisessä käsittelyssä voi tapahtua monia virheitä. EC:n suurimpana ongelmana on sen vähäinen tutkimus, jolloin monet seikat kuten esimerkiksi mikrobien inaktivointi on edelleen tutkimuksen alaisena. (Hakizimana et.al 2017a) Suurimpana ongelmana esikäsittelyssä on sen suora vaikutus meriveden prosessoinnin kustannuksiin. Esikäsittely vähentää tyypillisesti 30-40 % SWRO-kustannuksista. (Cipolina et al 2009, s.1-15) Esikäsittely menetelmien ollessa edelleen kehitysvaiheissa myös muiden prosessien kustannukset nousevat.

Esikäsittelyssä jäljelle jääneet mikrobit ja orgaaniset yhdisteet aiheuttavat membraanikalvon pysyvää likaantumista eli *membrane fouling*. Kyseiset ongelmat johtuvat pääasiallisesti pintaan kasaantuneista kiinteistä hiukkasista tai suoloista, jotka muodostavat kerroksen membraanin pinnalle. Kerros voi tukkia huokosia tai painaa membraania kasaan, jolloin veden läpi kulkeminen vaatii suuremman osmoottisen paineen eli paine-ero membraanin yli pienenee. Membraani voidaan puhdistaa desinfioidulla, mutta puhdistusprosessi usein hapettaa kalvoa heikentäen sen laatua, jolloin membraanin elinikä lyhenee. Ongelmaa esiintyy lähes 100 %:lla kalvomateriaaleja, jolloin suolojen läpipääsy estyy tai permeaatin määrä vähenee. (Kucera 2015, s.305-311)

Membranin rakenne voi kärsiä myös hapettumisesta tai hydrolyysistä puhdistusprosessin aikana. Hapettumista saa aikaan pääasiallisesti klooriyhdisteet ja muut halogeenit, mutta myös otsoni ja vetyperoksidi. Hapettumisen vaikutuksesta polymeerisidokset katkeavat tai heikkenevät huomattavasti, jolloin membraaniin saattaa syntyä reikä. Mikäli membraani altistuu korkeisiin lämpötiloihin tai pH-ääriarvoihin, myös hydrolyysi voi rikkoa membraanin. Mahdolliset vialliset membraanit sekä veden mukana huonossa esikäsittelyssä edenneet terävät esineet, rakeiset partikkelit ja aktiivinen hiili voivat aiheuttaa kalvon rikkoutumista. (Kucera 2015, s.305-311)

Merivedessä on sähkösaostuksen ja käänteisosmoosin jälkeen edelleen bromidia ja se aiheuttaa haasteita vielä kehittyvässä vaiheessa olevalle SWRO:lle. Mikään kehitetty kalvomateriaali ei kykene täysin estämään bromidin läpikulkua. Tämän vuoksi käänteisosmoosissa on merkittävä bromidin poisto-ongelma, sillä siihen ei ole vielä selvitetty tarkkoja syy-seuraus-suhteita. Tällöin käänteisosmoosi joudutaan usein toistamaan permeaatille ja silloin puhutaan usein murtoveden käänteisosmoosista. (Droji et al 2018)

Meriveden käsittelystä aiheutuvia ongelmia on konsentraatin ja membraanin hävittäminen (Coutinho de Paula & Amaral 2017; Lee et al. 2019). Tällä hetkellä konsentraatti, joka on huomattavasti suolapitoisempaa kuin merivesi, lasketaan takaisin mereen ilman käsittelyä. Konsentraatin hävittämiseen ei ole kehitetty parempia keinoja mereen palauttamisen, maahan imeyttämisen tai haihduttamisen lisäksi. Konsentraatin jatkokäsittelyä SWRO:lla on harkittu, mutta siihen vaadittava energia on ollut huomattavasti suurempi kuin käänteisosmoosissa vaadittava energia, jolloin se on lähes mahdoton toteuttaa. (Lee et al. 2019)

Membraneille ei ole kehitetty uusiokäyttöä tai kierrätysmahdollisuuksia, jonka vuoksi ne usein päätyvät kaatopaikalle. Mikäli membraaniteknologialle kyettäisiin kehittämään parempia uusiokäyttö tai kierrätys mahdollisuuksia, niiden ekologisuus ja kannattavuus voisi parantua entisestään.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Ilmastonmuutos aiheuttaa talousvesi pulaa monissa maissa. Tämän ongelman ratkaisemiseksi on tutkittu muita mahdollisia talousveden valmistus prosesseja. Työ on kirjallisuuskatsaus meriveden prosessoinnista talousvedeksi. Työn tavoitteena on selvittää meriveden kemiallista taustaa ja prosessoinnin vaiheita, sekä tehdä katsaus prosessoinnin kannattavuuteen tulevaisuuden varalta.

Meriveden prosessointi voidaan suorittaa usealla tavalla, mutta käsittelyn vaiheet ovat samat: esikäsittely, suolanpoistaminen ja jälkikäsittely. Esikäsittelyn tarkoituksena on pienentää seuraavien vaiheiden kustannuksia. Tässä kandidaatintyössä tarkasteltiin esikäsittelyvaihtoehtona säkösaostusta, jonka tarkoituksena oli sähkökemiallisen kennon reaktion avulla aikaan saada vedessä olevien yhdisteiden koagulaatio ja flotaatio; kiintoaine- ja kolloidisten hiukkasten, orgaanisten ja veteen liuenneiden tiheiden yhdisteiden sekä mikrobien poistamiseksi.

Suolanpoistamisprosessina tarkasteltiin käänteisosmoosia, jossa hyödynnetään osmoosin periaatteita ja puoliläpäisevää kalvoa, joka voidaan valmistaa useasta eri polymeristä kuten selluloosa-asetaatista tai polyamidista. Selluloosa-asetaatin rakenne on alttiimpi rikkoutumiselle ja toimii vain pienellä pH ja lämpötila välillä. Polyamidi puolestaan kestä ääriolosuhteita ja kykenee pakkautumaan tiiviimmäksi kalvorakenteeksi, mutta se hapettuu helpommin.

Käänteisosmoosi suoritetaan usein ristivirtaus suodatuksella membraanin tukkeutumisen ja likaantumisen vähentämiseksi. Käänteisosmoosin keskeisimpänä tarkoituksena on poistaa merivedessä olevat yli 0,1 nm kokoiset yhdisteet. Tämän jälkeen suoritetaan jälkikäsittely, jossa permeaatti käsitellään vastaamaan talousvedelle asetettuja laatuvaatimuksia. Tarkoituksena on tasapainottaa permeaatin mineraalipitoisuus, kovuus ja pH talousveden laadun mukaiseksi lisäämällä veteen kalsiumkarbonaattia ja muita yhdisteitä.

Sähkösaostus on uusi, mutta hinta-laatu-suhteeltaan kannattava menetelmä meriveden esikäsittelyyn, sillä sen poistotehokkuus ovat huomattavan suuri. Sähkösaostusta ei kuitenkaan ole vielä tehdastasolla käytössä. Käänteisosmoosia hyödynnetään 50 % merivedenkäsittely laitoksista. Käänteisosmoosin suosioista huolimatta sen prosessointiin liittyy monia rahallisia ja ekologisia ongelmia, kuten kalvomateriaalien lyhytikäisyys sekä huono kierrätettävyys ja uusiutuvuuskyky.

Meriveden puhdistusprosessissa on vielä kehitettävää sillä membraanimateriaalit ja puhdistusprosessissa syntyvä konsentraatti ovat huonosti kierrätettäviä. Tämän lisäksi meriveden puhdistus on todettu kalliiksi menetelmäksi talousveden valmistamista varten. Mikäli sähkösaostus saadaan teknologisesti kehittymään ja toteutettua tehdastasolla, voi meriveden puhdistus tulla kannattavammaksi. Tämän lisäksi polymeeritekniologian ja konsentraatin käsittelyn edistyessä, meriveden puhdistus on potentiaalinen vaihtoehto talousveden takaamiseksi vesipulan tullessa.

LÄHTEET

Avlontis, S.A., Kouroumbas, K. & Vlachakis, N. (2003) Energy Consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants. Elsevier B.V., Journal Desalination 2003 Vol.157(1) pp.151-158.

Cipollina, A., Micale, G. & Rizzuti, L. (2009). Seawater desalination conventional and renewable energy processes. Springer, 303p.

Coutinho de Paula, E. & Amaral, M.C.S (2017) Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: A review. Waste management & research. SAGE publication Vol.35, pp.456-470.

Dorji, P., Choi, J., Kim, D.I., Phutsho, S., Hong, S. & Shon, H.K. (2018) Membrane capacitive deionization as an alternative to the 2nd pass for seawater reverse osmosis desalination plant for bromide removal. Elsevier B.V.. Desalination Vol.433, pp. 113-119.

Hakizimana, J. N., Gourich, B., Vial, C., Drogui, P., Oumani, A., Naja, J., & Hilali, L. (2016). Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. Elsevier B.V., Desalination, Vol 393, pp. 90-101.

Hakizimana, J. N., Najid, N., Gourich, B., Vial, C., Stiriba, Y., & Naja, J. (2017). Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination. Elsevier Ltd, Chemical Engineering Science, Vol 170, pp. 530-541.

Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Striba, Y., Vial, C., Drogui, P. & Naja, J. (2017) Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. Elsevier B.V., Desalination Vol 404, pp.1-21

Koch, P. (2010). Water sources (4th ed.). American Water Works Association, 192p.

Kucera, J. (2015). Reverse osmosis : Industrial processes and applications (2nd ed.). Scrivener Publishing, 435p.

Lee, K.P., Arnot, T.C. & Mattia, D. (2011) A review of reverse osmosis membrane for desalination- Development to date and future potential. Elsevier B.V., Journal of membrane Science, Vol 370, pp. 1-22.

Lee, S., Choi, J., Park, Y., Shon, H., Ahn, C.H. & Kim, S. (2019). Elsevier B.V., Desalination 2019, Vol 454, pp.104-111.

Mara, D.D. & Horan, N.J. (2003) Handbook of Water and Wastewater Microbiology. Academic Press 2003, 819p.

Marion G.M, Millero F.J, Camões M.F, Spitzer P, Feistel R & Chen C.-T.A (2011). pH of seawater. Elsevier B.V., Marine Chemistry Vol 126, pp. 89-96.

Micale, G., Cipollina, A., & Rizzuti, L. (2009). Seawater desalination for freshwater production. Springer Berlin Heidelberg, pp.1-15.

Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications. Elsevier B.V., Journal of Hazardous Materials; J Hazard Mater, Vol 84(1), pp. 29-41.

Raymond, D.L. & Sotira, Y. (2011) Coagulation and flocculation. Kirjassa Edzwald, J.K.(ed. 6), Water quality& treatment: a handbook on drinking water. 1999 American Water Works Association.

Ross, G. & James, K.E. (2011) Sedimentation and flotation. Kirjassa Edzwald, J.K.(ed. 6), Water quality& treatment: a handbook on drinking water. 1999 American Water Works Association.

Sosiaali-ja terveystieteiden ministeriö (2020).Talousvesi. Viitattu[7.11.2020]. Saatavilla: [https://stm.fi/stm.fi/vastuualueet>hyvinvoinnin edistäminen>ympäristöterveys>terveydensuojelu>talousvesi](https://stm.fi/stm.fi/vastuualueet/hyvinvoinnin%20edistaminen/ymparistoerveys/terveydensuojelu/talousvesi).

Sosiaali-ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 17.11.2015/1352. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2015/20151352> finlex.fi> lainsäädäntö> ajantasainen lainsäädäntö> vuosi 2015> 17.11.2015/1352.

Terveydensuojelulaki 19.8.1994/763. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1994/19940763#L5> finlex.fi> lainsäädäntö>ajantasainen lainsäädäntö> vuosi 1994> 19.8.1994/763.

Wetterau, G. (2011). Desalination of seawater (1st ed.). American Water Works Association, pp. 110p.

Wong, K. V. (2016). Climate change. Momentum Press, pp. 198p.

Wright, J. & Colling, A. (1995) Seawater Its Composition, Properties and Behaviour. Elsevier Science. 168p.