Tampereen yliopisto

Eerika Vieraankivi

# YDINVOIMALAN KIINTEYTYSLAITOKSEN HARTSINKÄSITTELYJÄRJESTELMÄN TOIMINTAVARMUUDEN PARANTAMINEN

## Ioninvaihtohartsivesisuspension virtausominaisuuksien määrittäminen ja järjestelmämuutosten kokeellinen tarkastelu

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Yliopisto-opettaja Aleksi Sivonen
Professori Jukka Konttinen
Heinäkuu 2025

# TIIVISTELMÄ

Eerika Vieraankivi: Ydinvoimalan kiinteytyslaitoksen hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuuden parantaminen
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-ohjelma
Heinäkuu 2025

---

Ydinvoimalaitosten vedenpuhdistusprosesseissa syntyvän ioninvaihtohartsijätteen turvallinen ja tehokas loppusijoitus on keskeinen osa ydinvoimalaitoksen jätehuoltoa ja siten päästöttömän sähkön tuotantoa. Loviisan ydinvoimalaitoksen ionivaihtohartsijätteet kiinteytetään betonimatriiseihin ennen loppusijoitusta. Hartsijätettä käsitellään vesisuspensiossa, jonka virtaus on heikkoa ja aiheuttaa hartsinkäsittelyjärjestelmässä tukkeutumista sekä pumppujen jumiutumista. Lisäksi hartsin epävakaa virtaus hankaloittaa kiinteytysluvan kannalta välttämätöntä näytteenottoa.

Tässä työssä tutkittiin konkreettisia ratkaisuja kiinteytyslaitoksen hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuuden parantamiseksi. Vaihtoehtoisia järjestelmämuutoksia testattiin koejärjestelmällä ja puhtaalla hartsilla, jotka mahdollistivat muutosten testauksen ilman oikean järjestelmän radioaktiivisuuden tuomia haasteita. Järjestelmässä esiintyvien ilmiöiden ymmärtämiseksi ja ongelmanratkaisun tueksi mitattiin ioninvaihtohartsivesisuspension virtausominaisuuksia ja pyrittiin löytämään sen käyttäytymistä parhaiten kuvaava fluidimalli.

Tulokset osoittavat hartsin virtaushaasteiden pohjautuvan sekä suspension epänewtoniseen käyttäytymiseen että kaksifaasisuuteen. Reometrisesti ioninvaihtohartsivesisuspensio luokiteltiin myötöpseudoplastiseksi fluidiksi, jonka käytöstä voidaan kuvata parhaiten Herschel-Bulkleyn tai Cassonin fluidimalleilla. Hartsi vaatii siis liikkeelle lähteäkseen tietyn voiman, jonka ylityttyä sen viskositeetti laskee leikkausnopeuden kasvaessa. Hartsikonsentraatio vaikuttaa merkittävästi suspension viskositeettiin ja myötörajaan. Lisäksi hartsipartikkelit erottuvat hyvin herkästi hitaassa virtauksessa. Näiden ominaisuuksien yhdistelmä altistaa järjestelmän tukkeutumiselle ja vaikeuttaa hartsin uudelleensekoittumista. Kummankin ongelmakohdan kannalta hartsi on suotuisaa pitää mahdollisimman nopeassa ja tasaisessa liikkeessä.

Työn tuloksena suositellaan toimenpiteitä hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuuden parantamiseksi. Työssä annetaan harkittavaksi useita eri mittakaavan vaihtoehtoja. Yksinkertaisimmat ja edullisimmat vaihtoehdot ovat säätöventtiilin lisääminen järjestelmän pääkiertoon ja hartsisäiliön sekoittimen vaihtaminen. Näytteenottokierron pumppauskapasiteetin kasvattaminen tai pumpputyypin vaihtaminen on myös mahdollinen ratkaisu. Toisaalta työn tuloksiin liittyy epävarmuutta eikä muutosten voida taata tuovan parannuksia oikeaan järjestelmään. Etenkin näytteenoton haasteiden juurisyy jäi epäselväksi. Lisätiedon keräämiseksi suositellaan näytteenoton toimintatapojen, tulosten ja tukkeumakohtien seurantaa tarkkojen ongelmakohtien tunnistamiseksi. Seuranta mahdollistaisi paremman näytteenottojärjestelmän suunnittelun, jos muut toimenpiteet osoittautuvat riittämättömiksi. Viimeisenä vaihtoehtona suositellaan järjestelmän näytteenottokierron uusimista lyhyemmäksi versioksi käyttäen suurempaa putkikokoa. Kokonaisuutena järjestelmän toiminnan sujuvoittaminen voi vaatia yhdistelmän useita toimenpiteitä.

Avainsanat: ioninvaihtohartsijäte, tukkeutuminen, myötöpseudoplastisuus, kaksifaasivirtaus, viskositeetti

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

# ABSTRACT

Eerika Vieraankivi: Improving the functionality of a resin handling system in a nuclear power plant solidification unit
Master of Science Thesis
Tampere University
Master's Programme in Environmental and Energy Engineering
July 2025

---

Safe and efficient disposal of spent ion exchange resins produced in the water purification processes of nuclear power plants is a crucial aspect of both plant waste management and emission-free electricity production. At the Loviisa nuclear power plant, radioactive ion exchange resins are processed at the solidification facility prior to final deposition. These resins are handled as a water suspension, which flows poorly, leading to blockages and pump failures in the resin processing system. In addition, unsteady flow hinders the sampling of resin, which is essential to permit solidification.

This thesis explores concrete solutions to improve the performance and reliability of the resin handling system. Alternative process modifications are tested using clean resin and a replica of the system, which enables testing changes without the challenges brought by radioactivity in the actual system. In order to understand the phenomena occurring in the system and to support problem solving, the flow properties of the ion exchange resin suspension are measured and an attempt is made to find a fluid model suitable to describe its behavior in different conditions.

The results indicate that the flow issues are caused by the non-Newtonian properties and two-phased nature of the suspension. The ion exchange resin suspension is characterized as a yield-pseudo-plastic fluid best described by the Herschel-Bulkley or Casson models. Therefore, the resin requires a specific force to initiate flow. Once the applied stress exceeds the yield strength, the viscosity decreases with increasing shear rate. Resin concentration significantly impacts the viscosity and yield strength. Additionally, the resin particles settle quickly in slow flow conditions. The combination of these issues makes the system especially prone to blockages and makes resuspension of the resin difficult. To prevent issues from both perspectives, it is crucial to keep the suspension in as continuous and fast motion as possible.

Based on the findings, several process modifications are recommended to improve the reliability of the resin handling system. Multiple alternative solutions of different scale are proposed for consideration. The simplest and most cost-effective options are adding a control valve to the main line and replacing the mixer in the resin tank. Increasing the pumping capacity or changing the pump type in the sampling line is another possible solution. However, the results of the experiments carry some uncertainty, and the effectiveness of the proposed modifications in the actual system cannot be guaranteed. The root cause of the issues in the sampling was left unclear. To gain additional information and specify the exact problem, it is recommended to monitor results, practices, and blockage locations in the sampling process. This knowledge can be utilized to design an improved sampling line in case the previous modifications are not sufficient to solve all challenges. As a final solution, a shorter sampling line made of larger-diameter piping is proposed. Ultimately, improving the operability of the system may require a combination of measures.

Keywords: spent ion exchange resin, blockage, yield-pseudoplastic, two-phase flow, viscosity

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

# TEKOÄLYN KÄYTTÖ TÄSSÄ TYÖSSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

☐ Ei
☒ Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia:

| Sovellus | Versio |
|---|---|
| ChatGPT | 4 |
| Microsoft Copilot | M365 |

## Tekoälyn käyttötarkoitus

Tekoälyä on käytetty apuna tekstin rakenteen ja kieliasun tarkastelussa sekä tekstin suomentamisessa.

## Osiot, joissa tekoälyä on käytetty

Tekoälyä on käytetty luvuissa 1–7.

## Riskien tiedostaminen

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joiden tuottamisessa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista tästä seuranneista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

# ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin toimeksiantona Fortum Power & Heat Oy:lle. Haluan kiittää Fortumia mielenkintoisen ja haastavan aiheen tarjoamisesta, joka antoi mahdollisuuden syventyä uuteen aiheeseen ja kehittyä sekä henkilökohtaisesti että ammatillisesti. Olen kiitollinen työn ohjaajille, Aleksi Toivaselle Fortumilta ja Aleksi Sivoselle yliopiston puolelta, sekä jokaiselle projektiin osallistuneelle kaikista neuvoista, kannustuksesta ja avusta ideoinnissa. Ilman teidän panostanne tämä työ ei olisi muotoutunut nykyiseen muotoonsa.

Diplomityön valmistuminen päättää kuusivuotisen opiskelutaipaleen, joka on sisältänyt niin paljon ikimuistoisia hetkiä ja uusia ihania ihmisiä. Erityisesti haluan kiittää ystäviäni tuesta ja yhteisistä hetkistä diplomityön kirjoittamisen sekä kaikkien opiskeluvuosien aikana. Lisäksi kiitos perheelleni ja muille läheisille, jotka aina kannustavat ja piristävät vaikeinakin hetkinä.

Ypäjällä, 28. heinäkuuta 2025

Eerika Vieraankivi

# SISÄLLYSLUETTELO


1. Johdanto . . . 1
2. Ioninvaihtohartsit . . . 4
   2.1 Ioninvaihtohartsien käyttö ydinvoimalaitoksella . . . 4
   2.2 Ioninvaihtohartsien materiaalit ja rakenne . . . 4
   2.3 Ioninvaihtomekanismi . . . 6
   2.4 Hartsien käytöstäpoisto . . . 7
3. Kiinteytyslaitos . . . 9
   3.1 Kiinteytyslaitoksen toiminta . . . 9
   3.2 Hartsinkäsittelyjärjestelmä . . . 10
   3.3 Hartsin virtausongelmat . . . 11
4. Fluidimallit ja suspensioiden reologia . . . 13
   4.1 Epänewtoniset fluidit . . . 13
   4.2 Laskennalliset fluidimallit . . . 17
   4.3 Partikkelien vaikutus suspension reologiaan . . . 18
   4.4 Epänewtonisten suspensioiden putkivirtaus . . . 22
5. Prosessilaitteet ja mittaukset epänewtonisen suspension käsittelyssä . . . 28
   5.1 Pumpputyypit . . . 28
   5.2 Venttiilityypit . . . 30
   5.3 Tilavuusvirran mittausmenetelmät . . . 32
   5.4 Reologiset mittausmenetelmät . . . 33
6. Materiaalit ja menetelmät . . . 36
   6.1 Tutkimusstrategia . . . 36
   6.2 Koejärjestelmä . . . 37
   6.3 Venttiilityyppien ja venttiiliasentojen testaus . . . 39
   6.4 Epäkeskoruuvipumpun testaus . . . 40
   6.5 Näytteenottolinjan uusinta . . . 41
   6.6 Virtausnopeuden ja paineen määrittäminen koelaitteistossa . . . 43
   6.7 Hartsijätteen iän selvittäminen ja näytteenoton toimintatapojen tarkastelu . . . 43
   6.8 Ioninvaihtohartsivesisuspension virtausominaisuuksien määrittäminen . . . 44
   6.9 Reometrisen mittausdatan käsittely ja fluidimallien sovittaminen . . . 47
   6.10 Putkivirtauslaskut . . . 49
7. Tulokset ja analysointi . . . 51
   7.1 Hartsikoeajojen tulokset . . . 51
   7.2 Reologiset mittaustulokset . . . 54

7.3 Fluidimallien soveltuvuus mittausdataan . . . . . 58
7.4 Putkivirtauslaskut . . . . . 64
7.5 Hartsikoeajojen ja koejärjestelmän arviointi . . . . . 67
7.6 Reologisten menetelmien arviointi . . . . . 69
7.7 Tulosten vertailu kirjallisuuteen . . . . . 70
7.8 Näytteenoton toimintatavat ja hartsin iän määritys . . . . . 72
7.9 Toimenpide-ehdotukset . . . . . 72
8. Johtopäätökset . . . . . 76
Lähteet . . . . . 80
Liite A: Hartsikoeajojen koeohjelma ja tulokset . . . . . 87

# KUVALUETTELO


2.1 SEM-kuvia käytetyistä ioninvaihtohartseista. a) orgaanisen ja epäorgaanisen pintakerrostuman peittämä hartsi; b) halkeillut kationinvaihtohartsi; c) anioninvaihtohartsin vahingoittunut pinta; d) biofilmin peittämät sekaioninvaihtohartsit (Muokattu lähteestä [19]) . . . . . 8

3.1 Ioninvaihtohartsinäyte kallistettuna ja ravistuksen jälkeen [23] . . . . . 11

4.1 Ajasta riippumattomien fluidien virtauskäyrät (perustuu lähteeseen [28]) . . 14
4.2 Partikkelikonsentraation vaikutus suspension viskositeettiin ja virtauksen newtonisuuteen [39] . . . . . 19
4.3 Virtausnopeuden ja leikkausjännityksen jakaumat laminaarivirtauksessa (muokattu lähteestä [49]) . . . . . 23
4.4 Suspension konsentraation vaikutus virtauksen nopeusprofiiliin (muokattu lähteestä [52]) . . . . . 24

5.1 a. Weir-tyyppisen ja b. suoran kalvoventtiilin rakenteet [73] . . . . . 31

6.1 Tutkimusstrategia . . . . . 36
6.2 Alkuperäisen koejärjestelmän PI-kaavio (näytteenottokierto merkitty punaisella) . . . . . 37
6.3 Venttiilitestien PI-kaavio (näytteenottokierto on merkitty punaisella) . . . . 39
6.4 Epäkeskoruuvipumpputestien PI-kaavio (näytteenottokierto on merkitty punaisella) . . . . . 40
6.5 Koejärjestelmän PI-kaavio uudistetulla näytteenottokierrolla (näytteenottokierto on merkitty punaisella) . . . . . 42
6.6 Staattisen myötörajan mittausmenetelmä (muokattu lähteestä [84]) . . . . 46
6.7 Dynaamisen myötörajan mittausmenetelmä (muokattu lähteestä [84]) . . . 47

7.1 Näytteiden 1–3 viskositeetit pyörimisnopeuden funktiona (Pa·s) . . . . . 55
7.2 Näytteiden 4–8 viskositeetit pyörimisnopeuden funktiona (Pa·s) . . . . . 55
7.3 Herschel-Bulkley- ja Casson-, Carreau- ja Cross-mallien sovitteet näytteiden 4–8 reologiseen mittausdataan . . . . . 59
7.4 Kooste Herschel-Bulkley- ja Casson -, Carreau- ja Cross-mallien sovitteista näytteiden 4–8 reologiseen mittausdataan . . . . . 60
7.5 Sovitteiden ennusteet korkeammilla leikkausnopeuksilla . . . . . 63
7.6 Eri fluidimallien viskositeettiennusteet mittausvälin ylittäville leikkausnopeuksille näytteille 4–8 . . . . . 64
7.7 Näytteiden 4–8 Reynoldsin luvut näytteenottoputkistossa tilavuusvirran funktiona . . . . . 65
7.8 Näytteenottoputkiston painehäviöt tilavuusvirran funktiona . . . . . 66

# TAULUKKOLUETTELO

2.1 Loviisan ydinvoimalaitoksella käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuuksia 5

3.1 TT10-järjestelmän letkupumppujen tekniset tiedot [22] . . . . . 10

6.1 Ioninvaihtohartsien ominaisuuksia . . . . . 38
6.2 Pumppujen tekniset tiedot . . . . . 41
6.3 Ioninvaihtohartsinäytteiden tiheydet eri vesiosuuksilla . . . . . 45
6.4 Mittauksissa käytettyjen lapojen ominaisuudet . . . . . 46
6.5 Epänewtonisten fluidien laminaarivirtauksen kertahäviöt . . . . . 50

7.1 Staattisen myötörajan mittaustulokset . . . . . 56
7.2 Dynaamisen myötörajan mittaustulokset . . . . . 57
7.3 Herschel–Bulkley-mallin sovitusparametrit ja virhearvot optimoidulla myötörajalla . . . . . 61
7.4 Herschel–Bulkley-mallin sovitusparametrit ja virhearvot kiinteällä myötörajalla . . . . . 61
7.5 Casson-mallin sovitusparametrit ja virhearvot . . . . . 61
7.6 Modifioidun Carreau-mallin sovitusparametrit ja virhearvot . . . . . 61
7.7 Modifioidun Crossin mallin sovitusparametrit ja virhearvot . . . . . 62
7.8 Esimerkki näytteenoton seurannasta . . . . . 74

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

| | |
|---|---|
| $\Delta p$ | Putkivirtauksen painegradientti [Pa] |
| $\dot{\gamma}$ | Leikkausnopeus [1/s] |
| $\eta_0$ | Suspension nesteen viskositeetti [Pa·s] |
| $\eta_0$ | Nollaleikkauksen viskositeetti [Pa·s] |
| $\eta_\infty$ | Ärettömän leikkauksen viskositeetti [Pa·s] |
| $\eta_p$ | Binghamin plastinen viskositeetti [Pa·s] |
| $\eta_{PL}$ | Cassonin plastinen viskositeetti [Pa·s] |
| $\eta$ | Dynaaminen viskositeetti [Pa·s] |
| $\phi_{max}$ | Suurin partikkelikonsentraatio, jolla suspensio virtaa [V-%] |
| $\phi$ | Suspension partikkelikonsentraatio [V-%] |
| $\tau_0$ | Myötöraja [Pa] |
| $\tau$ | Leikkausjännitys [Pa] |
| $h_f$ | Putkivirtauksen kitkahäviö [m] |
| $[\eta]$ | Partikkelin muodolle ominainen viskositeetti [-] |
| $\rho$ | Tiheys [kg/m$^3$] |
| $\lambda$ | Carreaun mallin aikavakio |
| *A* | Pinta-ala [m$^2$] |
| *D* | Putken sisähalkaisija [m] |
| *F* | Leikkausvoima [N] |
| *G* | Youngin modulus [Pa] |
| *He* | Hedströmin luku [-] |
| *K* | Konsistenssikerroin [(Pa·s)$^n$] |
| *M* | Vääntömomentti [dyn cm] |
| *Re* | Reynoldsin luku [-] |
| *R* | Partikkelin muotosuhde [-] |
| *f* | Darcyn kitkakerroin [-] |
| *g* | Putoamiskiihtyvyys [m/s$^2$] |

| | |
|---|---|
| *m* | Crossin mallin aikavakio |
| *n* | Virtausindeksi [-] |
| *u* | Nopeus [m/s] |
| *v* | Virtausnopeus [m/s] |
| *y* | Etäisyys [m] |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| DVB | Divinyylibentseeni |
| ERT | Sähköinen resistiivisyystomografia (engl. electrical resistivity tomography |
| IAEA | Kansainvälinen atomienergiajärjestö (engl. International Atomic Energy Agency) |
| LOKIT | Loviisan voimalaitoksen radioaktiivisten jätteiden kiinteytyslaitos |
| SEM | Pyyhkäisyelektronimikroskopia (engl. Scanning Electron Microscope) |
| TVO | Teollisuuden Voima Oyj |

# 1. JOHDANTO

Kasvavan energiantarpeen myötä ydinenergian osuus on noussut monissa maissa, mikä on johtanut myös radioaktiivisen jätteen määrän kasvuun. Globaalisti ydinenergian tuotannosta syntyy vuosittain yli 200 000 $m^3$ matala- ja keskiaktiivista ydinjätettä, josta merkittävä osa koostuu käytetyistä ioninvaihtohartseista. [1] Ioninvaihtohartsit ovat ydinvoima-alalla keskeinen työkalu vedenpuhdistusprosesseissa sekä radioaktiivisuuden poistossa. Käytön aikana ioninvaihtohartsien puhdistusteho heikkenee, joten ne on vaihdettava säännöllisesti. [2] Yksittäisen ydinreaktorin käytöstä syntyy vuosittain reaktorityypistä riippuen 4–20 $m^3$ hartsijätettä [3]. Käytöstä poistettu ioninvaihtohartsi luokitellaan matala- tai keskiaktiiviseksi ydinjätteeksi. [2]

Hartsijätteen käsittely ja hävittäminen on muodostunut yleiseksi haasteeksi hartsien suuren määrän ja käsittelykustannusten vuoksi. Puutteellisten menetelmien myötä hartsijätettä on kertynyt useilla laitoksilla vuosikymmenten ajalta väliaikaisiin varastoihin, joiden kapasiteetit alkavat täyttyä. Tilanne korostaa tarvetta kehittää tehokkaita ja toimintavarmoja hartsinkäsittelymenetelmiä. [4] Ioninvaihtohartsijätteen turvallinen loppusijoitus on välttämätöntä, jotta pitkän aikavälin riski radioaktiivisten nuklidien vuotamisesta ympäristöön voidaan minimoida [2]. Suomessa ydinenergialaki 990/1987 ja ydinturvallisuusohje YVL D.4 asettavat vaatimukset ydinvoimalassa syntyvien radioaktiivisten jätteiden käsittelylle [5] [6].

Loviisan ydinvoimalaitosten vedenpuhdistusjärjestelmistä syntyy vuosittain yli 10 $m^3$ keskiaktiivista ioninvaihtohartsijätettä. Hartsi käsitellään muiden nestemäisten radioaktiivisten jätteiden tavoin Loviisan voimalaitoksen radioaktiivisten jätteiden kiinteytyslaitoksessa LOKIT:ssa. Jätteet kiinteytetään betonisiin jätematriiseihin ja loppusijoitetaan voimalaitosjätteen loppusijoitustilaan. [7]

Kiinteytyslaitoksen hartsinkäsittelyjärjestelmässä ja etenkin sen näytteenotossa esiintyy hartsivesisuspension virtaukseen liittyviä haasteita. Hidas virtaus ja putkiston tukkeutuminen heikentävät kiinteytettävästä jäte-erästä otettavan näytteen laatua ja hidastavat näytteenottoa merkittävästi. Vuodessa kiinteytetään 20–30 hartsijäte-erää ja jokaisen jäte-erän kiinteytysprosessin aloittamista varten tarvitaan kiinteytyslupa, joka puolestaan edellyttää edustavaa näytettä. Näytteitä tarvitaan yhteensä kolme ja usein ensimmäisen näytteenoton jälkeen on vaikeuksia saada riittävästi hartsia seuraaviin näytteisiin. Hart-

sinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuus ja sujuva näytteenotto ovat siis ratkaisevia, jotta kiinteytykset voidaan suorittaa aikataulussa laitoksen käyttöjakson loppuun asti.

Loviisan ydinvoimalaitosten käyttölupa ulottuu vuoteen 2050 asti ja kiinteytyslaitoksen toiminta jatkuu vielä käytöstä poiston jälkeen, kunnes kaikki voimalaitosten käytön ja käytöstä poiston aikana syntyneet nestemäiset jätteet on käsitelty. Hartsijätettä syntyy jatkuvasti ja kiinteytystä odottavan hartsijätteen varastokapasiteetti on rajallinen. Jos varastotila loppuisi, esimerkiksi kiinteytyslaitoksen ongelmien vuoksi, olisi kumpikin Loviisan ydinvoimala ajettava alas. Näin ollen LOKIT-järjestelmän toimintavarmuudella on suora vaikutus paitsi ydinturvallisuuteen myös sähköntuotannon jatkuvuuteen. [8][7]

Vastaavia ioninvaihtohartsijätteen virtaukseen ja virtausominaisuuksiin liittyviä tutkimuksia on tehty hyvin vähän, mutta suuria partikkeleita sisältävät kiintoainesuspensiot ovat tunnetusti hankalia käsitellä. Niiden virtausominaisuudet voivat olla monimutkaisia ja johtaa epänewtoniseen käyttäytymiseen sekä tukkeutumisongelmiin. Näiden ilmiöiden ymmärtäminen on tärkeää ongelmakohtien paikantamisessa ja prosessisuunnittelussa. [9]

Tämän työn tavoitteena on selvittää, mitkä fysikaaliset ja tekniset tekijät vaikuttavat ioninvaihtohartsin virtausongelmiin ja millä keinoilla järjestelmän toimintaa voidaan parantaa. Reometristen mittausten, testijärjestelmällä suoritettavien koeajojen sekä laskennallisen mallinnuksen avulla etsitään konkreettisia ratkaisuja kiinteytyslaitoksen toiminnan sujuvoittamiseksi. Työssä pyritään vastaamaan sille määritettyihin tutkimuskysymyksiin, jotka on lueteltu alla:

1. Mikä fluidimalli kuvaa parhaiten ioninvaihtohartsivesisuspension käytöstä?
2. Mikä on hartsisuspension viskositeetti ja myötöraja, ja miten ne voidaan määrittää?
3. Mikä on hartsisuspension virtausnopeus järjestelmässä, miten sitä voidaan mitata ja miten tulos vertautuu laskennalliseen tulokseen?
4. Voidaanko näytteenoton toimintatapoja ja hartsin ikää seurata ongelmien ja hyvien käytäntöjen tunnistamiseksi?
5. Millaisia putkisto- tai layout-muutoksia järjestelmään tarvitaan, jotta tukkeutumisongelma voidaan ratkaista?

Luvussa 2 esitellään ioninvaihtohartsien ominaisuuksia ja toimintaperiaatteita yleisesti sekä niiden käyttöä Loviisan ydinvoimalaitoksella. Luku 3 syventyy Loviisan kiinteytyslaitoksen TT10-hartsinkäsittelyjärjestelmään ja siinä havaittuihin käytännön haasteisiin. Näiden lukujen tarkoitus on taustoittaa työn kohde ja tarkasteltavat ongelmat. Luvussa 4 käsitellään epänewtonisten fluidien käyttäytymistä sekä niitä kuvaavia laskennallisia malleja, joita sovelletaan työn laskennallisessa osuudessa tutkimuskysymykseen 1 vastaamiseksi. Lisäksi tarkastellaan partikkelien vaikutusta suspensioiden reologiaan ja putkivirtaukseen. Teorian avulla pyritään ymmärtämään, mitkä tekijät vaikuttavat hartsisuspension käyttäytymiseen prosessijärjestelmässä. Luvussa 5 käydään läpi erilaisia prosessi-

ja mittalaitteita. Niiden soveltuvuutta hartsisuspension kaltaisille aineille arvioidaan teoreettisten ominaisuuksien perusteella. Tavoitteena on perustella koejärjestelmään tehtävät muutokset ja pohjustaa toista ja kolmatta tutkimuskysymystä. Luvussa 6 kuvataan työn kokeellinen toteutus, koelaitteisto ja siihen tehdyt muutokset sekä käytetyt mittaus- ja laskentamenetelmät. Luku 7 esittää mittaustulokset ja vertailee kokeellisia ja laskennallisia tuloksia keskenään sekä kirjallisuuden havaintojen kanssa. Tehtyjen päätelmien pohjalta vastataan työn tutkimuskysymyksiin. Luku 8 kokoaa työn keskeisimmät johtopäätökset.

# 2. IONINVAIHTOHARTSIT

Tässä luvussa käsitellään ioninvaihtohartsien käyttökohteita ydinvoimateollisuudessa sekä Loviisan ydinvoimalassa. Lisäksi perehdytään ioninvaihtohartsien materiaaleihin ja rakenteisiin sekä ioninvaihtomekanismiin reaktioineen. Lopuksi käydään läpi käytön vaikutuksia hartseihin ja esitellään käytöstä poistettujen hartsien käsittelymenetelmiä.

## 2.1 Ioninvaihtohartsien käyttö ydinvoimalaitoksella

Ioninvaihtohartseja hyödynnetään laajasti dekontaminaatioon, puhdistukseen sekä ioneja sisältävien liuosten erottamiseen, esimerkiksi vedenkäsittelyprosesseissa [10]. Ioninvaihto on myös tehokas tapa tiivistää radioaktiivinen aines suuresta määrästä nestettä pieneen määrään kiinteää ainetta. Ioninvaihtohartseja hyödynnetäänkin ydinvoimalaitoksilla sekä vesikemian hallinnassa että radioaktiivisten epäpuhtauksien poistossa. Tyypillisiin käyttökohteisiin kuuluvat reaktorin primäärijäähdytteen ja käytetyn polttoaineen varastoaltaiden puhdistus sekä radioaktiivisten nestemäisten jätteiden hallinta. Vedenpuhdistus ja vesikemian hallinta ovat tärkeitä korroosion ja komponenttien kulumisen minimoimiseksi. [3] Puhdistusprosesseissa käytetään useimmiten kiintopetikolonnia, jossa puhdistettava neste kulkee ioninvaihtomateriaalikerroksen läpi [10].

Loviisan ydinvoimalaitoksella ioninvaihtoa käytetään pääasiassa primääripiirin vedenpuhdistukseen. Reaktorin primäärijäähdytteenä käytettävästä vedestä poistetaan ioninvaihdon avulla korroosiotuotteita, ionimuotoisia liukenemistuotteita sekä ylläpidetään sopivaa kemikaalien tasapainoa. Primääriveden puhdistuksessa hyödynnetään vahvoja kationin- ja anioninvaihtohartseja. [11] Sopivat ioninvaihtohartsit valitaan prosessin vaatimusten, pH-tason, lämpötilan ja kustannusten perusteella [3]. Puhtaan sekundääripiirin puhdistuksessa käytetään ioninvaihtoa vain mahdollisissa vuototilanteissa, jos on tarpeellista poistaa vedestä ionimuotoisia epäpuhtauksia [12].

## 2.2 Ioninvaihtohartsien materiaalit ja rakenne

Ioninvaihto on prosessi, jossa kiinteään hartsimatriisiin sitoutuneet ionit vaihtuvat väliaineen vapaiden ionien kanssa [3]. Ioninvaihtohartsit ovat yleensä raemaisia, pallonmuotoisia partikkeleita, joiden halkaisija vaihtelee 300-1200 µm:n välillä. [13] Hartsit voivat olla

myös jauhemaisessa muodossa [3].

Hartsit jaetaan pohjamateriaalin mukaan orgaanisiin ja epäorgaanisiin. Orgaaniset hartsit ovat pidemmälle kehitettyjä ja etenkin ydinvoima-alalla niiden käyttö on vakiintunut. Vaativissa sovelluksissa käytetään yleensä synteettisesti tuotettuja orgaanisia hartseja, koska niiden ominaisuudet voidaan räätälöidä käyttökohteeseen sopiviksi. [10] Niiden etuna epäorgaanisiin hartseihin verrattuna on korkea ioninvaihtokapasiteetti, laaja soveltuvuus ja matalat kustannukset. Kääntöpuolena on niiden rajallinen lämmön ja säteilyn kestävyys. [3] Tämän vuoksi, esimerkiksi Loviisan laitoksilla, puhdistettavat kuumat vesivirrat jäähdytetään ioninvaihtohartseille sopivaan lämpötilaan ennen käsittelyä. Ydinvoimaloissa ioninvaihtohartsit altistuvat säteilylle, joten hartsien täytyy olla radioaktiivisten aineiden käsittelyyn suunniteltuja ja valmistettu säteilynkestäviksi [3].

Loviisan ydinlaitoksilla käytetyt hartsit ovat Puroliten geelimäisiä polystyreeni-divinyylibentseeni-hartseja, joiden oleellisimmat ominaisuudet on esitetty taulukossa 2.1. Divinyylibentseenin (DVB) ja styreenin kopolymeeri on tyypillinen orgaanisten hartsien pohjamateriaali. Polymeroinnissa styreeniketjut ristisilloitetaan DVB:llä, jolloin rakenteesta tulee kolmiulotteinen ja verkkomainen. DVB:n osuus eli ristisilloitusaste määrittää hartsin rakenteen ja vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Yksinkertainen divinyylibentseenin ja styreenin polymerisointi tuottaa hartsille geelimäisen koostumuksen, jolloin partikkelit ovat sileäpintaisia. [13] Hyödyntämällä erilaisia polymerisointitekniikoita voidaan tuottaa niin sanottuja makrohuokoisia hartseja, joilla on rakenteensa vuoksi suurempi ioninvaihtopintaala. Huokoisuus vaikuttaa myös hartsin selektiivisyyteen. Korkea ristisilloitusaste tekee hartsista tiheämmän ja mekaanisesti kestävämmän. Matalampi ristisilloitus puolestaan aiheuttaa korkeamman vesipitoisuuden ja tekee hartsista huokoisemman ja hauraamman. Ristisilloitusasteet vaihtelevat välillä 4–16 %, mutta usein suositaan hartseja, joiden ristisilloitusaste on noin 8 %. [14]

***Taulukko 2.1.*** *Loviisan ydinvoimalaitoksella käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuuksia*

| **Hartsi** | **Purolite NRW100** [15] | **Purolite NRW400** [16] |
|---|---|---|
| Käyttötarkoitus | Kationinvaihto | Anioninvaihto |
| Funktionaalinen ryhmä | Sulfonihappo | Kvartenaarinen ammonium |
| Rakenne | Geelimuotoinen | Geelimuotoinen |
| Partikkelikoko [µm] | 425–1200 | 425–1200 |
| Yhdenmukaisuuskerroin | 1,7 | 1,7 |
| Kosteusisältö [%] | 51–55 | 48–54 |

Epäorgaanisten ionivaihtohartsien käyttö on yleistynyt kehityksen myötä, ja ne ovat osittain korvanneet orgaanisia hartseja. [3] Epäorgaanisten hartsien pohjamateriaalina käytetään esimerkiksi zeoliitteja, savimineraaleja, hydroksiapatiittia, titanaatteja tai metallisul-

fideja. Radioaktiivisen jätteen tai käytetyn polttoaineen käsittelyssä epäorgaanisten hartsien etuna on parempi selektiivisyys tiettyihin ioneihin, esimerkiksi cesiumiin tai strontiumiin, sekä erinomainen kestävyys korkeita lämpötiloja, kemikaaleja ja säteilyä vastaan.[17] Säteilynkestävyyden vuoksi epäorgaanisia hartseja on alettu suosia mahdollisuuksien mukaan ydinvoima-alalla. Niiden fyysiset ja kemialliset ominaisuudet kuitenkin rajoittavat käyttöä tietyissä ydinvoimaloiden käyttökohteissa. [3]

## 2.3 Ioninvaihtomekanismi

Ioninvaihdossa tapahtuvat reaktiot aiheuttavat hartsipartikkelien välille varauseroja, joista aiheutuu työntäviä ja vetäviä vuorovaikutusvoimia. Tämä voi vaikuttaa hartsin virtauskäyttäytymiseen ja kasautumisherkkyyteen, minkä vuoksi reaktiomekanismin tunteminen on tärkeää.

Hartsipolymeeriin sidotaan funktionaalinen ryhmä, esimerkiksi sulfonihappo- tai ammoniumryhmä, joka määrittää hartsin kemialliset ominaisuudet ja toiminnallisuuden. Funktionaalinen ryhmä on kemiallisesti sitoutunut polymeeriin eikä voi liikkua vapaasti, minkä vuoksi sitä kutsutaan kiinteäksi ioniksi. Ioninvaihto tapahtuu näiden kiinteiden ionien ja ympäröivässä liuoksessa olevien vapaiden ionien välillä. Kun hartsiin lisätään vettä, funktionaalinen ryhmä hydratoituu, jolloin hartsi turpoaa ja saavuttaa sille ominaisen pysyvän kosteuspitoisuuden. Turvotessa hartsin sisälle rakentuu mikrohuokosia, joissa ioninvaihto tapahtuu. Huokoset ovat täynnä vettä, jonka kautta ionit pääsevät diffusoitumaan huokosten läpi mahdollistaen ioninvaihdon. Korkean ristisilloitusasteen hartsit ovat tiheitä ja niissä on vähemmän huokosia, mikä hidastaa ionidiffuusiota ja reaktiokinetiikkaa. Matalampi ristisilloitus aiheuttaa korkeamman vesipitoisuuden ja hartsi turpoaa enemmän, mikä mahdollistaa nopeammat reaktiot. [13]

Hartsit jakautuvat funktionaalisen ryhmän mukaan edelleen heikkoihin ja vahvoihin anioninsekä kationinvaihtohartseihin. Vahvojen hartsien kaikki ioninvaihtopinnat ionisoituvat tai dissosioituvat täysin, minkä vuoksi niillä on korkeampi ioninvaihtokapasiteetti kuin heikoilla hartseilla, jotka ionisoituvat vain osittain. [14] Vahvat hartsit toimivat laajalla pH-alueella, kun taas heikot soveltuvat vain tiettyihin pH-arvoihin [3].

Ioninvaihtomateriaaleilla on eri olosuhteissa suurempi affiniteetti tietyille ioneille, mitä hyödyntämällä voidaan erottaa halutut ionit. Tätä kutsutaan hartsin selektiivisyydeksi, jota hyödynnetään esimerkiksi cesiumin poistossa ydinvoimaloissa. [3]

Ioninvaihto tapahtuu kationin kanssa, jos hartsin funktionaalinen ryhmä on varautunut negatiivisesti. Jos varaus on positiivinen, kyseessä on anioninvaihtohartsi. [3] Kationinvaihto noudattaa tasapainoreaktiota, joka on esitetty yhtälössä 2.1.

$$R^{-}A^{+} + B^{+} \rightleftharpoons R^{-}B^{+} + A^{+}, \tag{2.1}$$

jossa R on kiinteä hartsi, joka vapauttaa siihen sitoutuneen positiivisen ionin liuokseen ja vaihtaa sen vapaaseen kationiin. Vastaavasti anioninvaihtohartsi vapauttaa liuokseen negatiivisen ionin kaavan 2.2 mukaisella reaktiolla.

$$R^{+}A^{-} + B^{-} \rightleftharpoons R^{+}B^{-} + A^{-} \tag{2.2}$$

Jos halutaan poistaa sekä negatiivisesti että positiivisesti varautuneita ioneja, voidaan käyttää sekakolonnia, joka sisältää anionin- ja kationinvaihtohartseja. Tällöin voidaan saavuttaa erittäin korkea dekontaminaatioaste. Usein funktionaaliset ryhmät sisältävät alkuperäisessä muodossaan joko vety- tai hydroksidi-ionin, kuten myös Loviisan hartseissa. Kun käytetään sekoitusta vetymuotoisista kationinvaihtohartseista ja hydroksidimuotoisista anioninvaihtohartseista, vapautuneet $H^{+}$ ja $OH^{-}$ ionit muodostavat uusia vesimolekyylejä ja lopulta kaikki ionikontaminaatio on siirtynyt hartsipartikkeleihin ja jäljellä on demineralisoitua vettä. [3]

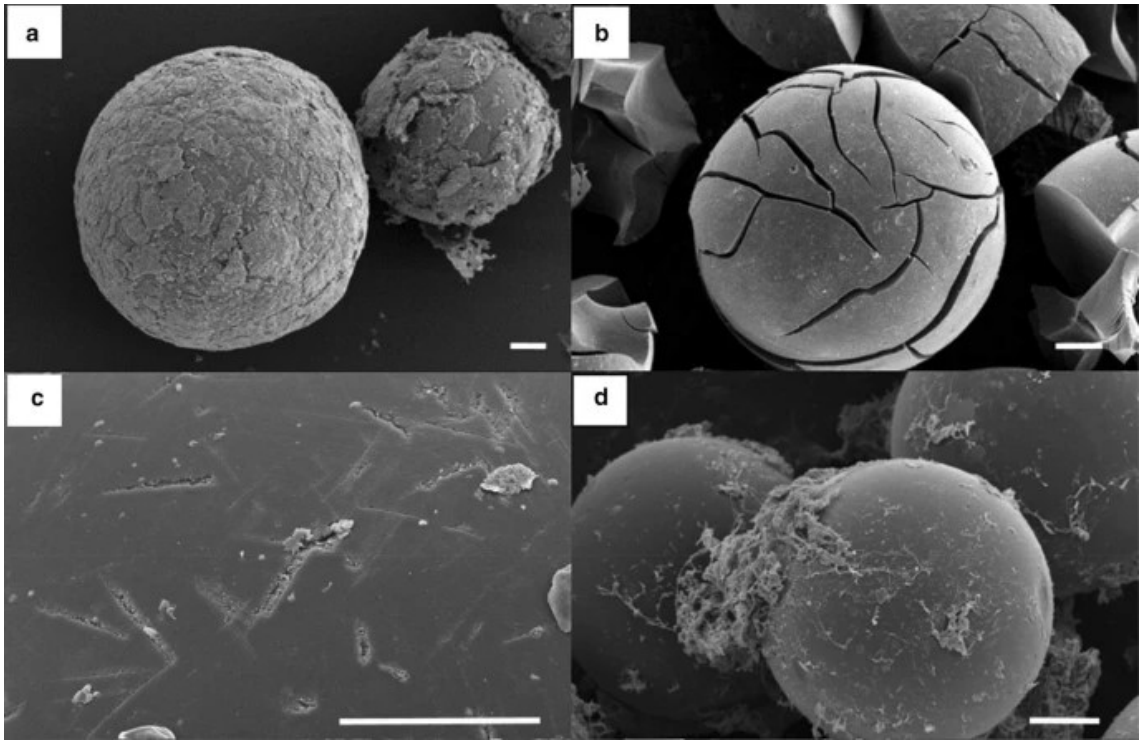
## 2.4 Hartsien käytöstäpoisto

Ioninvaihtoreaktio on reversiibeli prosessi, minkä vuoksi hartseja voidaan regeneroida ja käyttää uudelleen. Regeneroinnissa hartsit palautetaan alkuperäiseen kemialliseen tilaan käsittelemällä niitä sopivia ioneja sisältävällä vahvalla hapolla tai emäksellä. Regeneroinnilla voidaan pidentää hartsin käyttöikää. Kuitenkin yleensä voidaan palauttaa vain 90 % hartsin kapasiteetista, joten lopulta hartsit on poistettava käytöstä. [3]

Radioaktiivisten käytettyjen ioninvaihtohartsien regenerointi on monimutkaisempi prosessi. Regenerointi ei ole yleensä kannattavaa, koska se voi tuottaa huomattavan määrän sekundääristä nestemäistä radioaktiivista jätettä suhteessa puhdistettavan veden määrään. [2] Lisäksi hartsien ydinvoimakelpoisuus säilyy vain ensimmäiseen regenerointiin asti. [3] Loviisan primääriveden puhdistukseen käytettyjä hartseja ei regeneroida vaan ne vaihdetaan määräajoin tai niiden kapasiteetin loputtua, jonka jälkeen ne käsitellään nestemäisenä ydinjätteenä. [11] Sekundääripiirin hartsit puolestaan regeneroidaan käytön jälkeen. Painevesireaktorin sekundääripiiri ei ole radioaktiivinen, joten sieltä poistetut hartsit voidaan normaalitilanteessa käsitellä tavallisena jätteenä, eivätkä ne päädy kiinteytyslaitokselle. [12]

Ioninvaihtohartsit altistuvat käytön aikana säteilylle, lämpötilavaihteluille ja mekaaniselle rasitukselle, mikä muuttaa niiden rakennetta ja aiheuttaa mekaanista hajoamista. Samalla hartsiin tarttuu kontaminaatiota, mikä yhdessä rakennemuutosten kanssa heikentää paitsi ioninvaihtokapasiteettia myös vaikuttaa hartsin virtauskäyttäytymiseen suspensiossa. [3] Tämä voi ilmetä virtaavuuden ja uudelleensekoittuvuuden heikkenemisenä, kuten on havaittu Loviisan kiinteytyslaitoksella. Vastaavia virtausongelmia on havaittu myös Olkiluodon ydinvoimalaitoksen käytetyillä ioninvaihtohartseilla [18]. Kuvassa 2.1 on pyyh-

käisyelektronimikroskooppikuvia (SEM) eri tavalla kuluneista ja kontaminoituneista ioninvaihtohartseista, joita on käytetty voimalaitoksen vedenpuhdistuksessa [19].




***Kuva 2.1.*** *SEM-kuvia käytetyistä ioninvaihtohartseista. a) orgaanisen ja epäorgaanisen pintakerrostuman peittämä hartsi; b) halkeillut kationinvaihtohartsi; c) anioninvaihtohartsin vahingoittunut pinta; d) biofilmin peittämät sekaioninvaihtohartsit (Muokattu lähteestä [19])*

Samankaltaisia käytön jälkiä voidaan olettaa esiintyvän myös Loviisan laitoksella käytöstä poistetuissa hartseissa. Varastoinnin aikana hartsien hajoaminen ja kontaminaatio saattaa lisääntyä, mutta asiasta ei löydy tarkempaa tutkimusta. Myös säteily muuttaa hartsien fyysisiä ominaisuuksia ja aiheuttaa mekaanista hajoamista [3].

Ydinvoimaloissa syntyvät hartsijätteet voidaan käsitellä ja loppusijoittaa useilla eri menetelmillä, jotka jaetaan hajottaviin ja ei-hajottaviin. Ei-hajottavat menetelmät, kuten kiinteytys, korkean eheyden säiliöt ja kuumapuristus, säilyttävät hartsin kemiallisen rakenteen. Kiinteytys on näistä yleisin ja sitä käytetään myös Loviisan voimalaitoksella. Hajottavissa menetelmissä hartsi hajotetaan kemiallisesti yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi esimerkiksi märkä- tai kuivahapetuksella, poltolla tai pyrolyysillä. [2]

Radioaktiivisten käytöstä poistettujen hartsien käsittelyyn liittyy useita haasteita, joita on tutkittu kirjallisuudessa. Tutkimus keskittyy erityisesti hartsijätteen tilavuuden pienentämiseen, radioaktiivisuuden immobilisointiin ja turvalliseen pitkäaikaissäilytykseen. [2][20] Hartsin siirrossa esiintyviin virtausongelmiin ja tukkeutumiseen liittyen ongelmia on raportoitu hyvin vähän.

# 3. KIINTEYTYSLAITOS

Tässä luvussa esitellään Loviisan kiinteytyslaitoksen ja etenkin TT10-hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintaa ja haasteita. Lisäksi käydään läpi, millaisia muutoksia ongelmien ratkaisemiseksi on tehty aiemmin.

## 3.1 Kiinteytyslaitoksen toiminta

Loviisan kiinteytyslaitos käsittelee kaikki Loviisan ydinvoimalaitoksilla syntyvät nestemäiset radioaktiiviset jätteet ja muuttaa ne turvallisesti loppusijoitettavaan muotoon. Käsiteltäviin jätteisiin kuuluu käytettyjen ioninvaihtohartsien lisäksi haihdutusjäte, joitain viemärivesiä, lietteitä ja sakkoja sekä tiettyjä kuivajätteitä. Jätteet kiinteytetään betoniseen jätematriisiin, joka tehdään nestemäisen jätteen, masuunikuonan ja sementin sekoituksesta. Kiinteytetyt hartsikokillit loppusijoitetaan voimalaitosjäteluolaan. [7]

Käytöstäpoiston jälkeen keskiaktiivinen ioninvaihtohartsijäte varastoidaan väliaikaisesti laitoksen nestemäisen jätteen varastoon, jossa on neljä hartsisäiliötä. Säiliöt täytetään yksi kerrallaan, ja samanaikaisesti hartsijätettä voidaan kiinteyttää toisesta säiliöstä. Yhden säiliön nettotilavuus on 300 $m^3$, ja sen täyttäminen kestää noin 15 vuotta, kun hartsia kertyy vuosittain 10–15 $m^3$. Hartsien mukana säiliöön siirtyy myös primääripiirin korroosiotuotteita. [21]

Kansainvälinen atomienergiajärjestö IAEA (engl. International Atomic Energy Agency) suosittelee hartsijätteen säilyttämistä nesteessä ja sekoittamista tasaisin väliajoin pitkäaikaisen varastoinnin aikana, jotta partikkelit eivät tiivisty vaikeasti liikutettavaksi massaksi [3]. Loviisan nestemäisen jätteen varastolla hartsi varastoidaan vesifaasissa, jonka ensisijaisena tehtävänä on toimia säteilysuojana, mutta samalla sillä pyritään estämään hartsin paakkuuntumista varastoinnin aikana [21]. Vesifaasissa varastointia lukuun ottamatta hartsijätettä ei sekoiteta tai käsitellä millään tavalla.

Kun säiliö on täyttynyt, varastointi voi jatkua useita vuosia ennen kiinteytysprosessin aloittamista. LOKIT:n tuotannollinen käyttö alkoi vuonna 2016, mutta ydinvoimalaitokset on otettu käyttöön jo vuosina 1977 ja 1980 [7][8]. Tästä syystä hartsijätettä oli kertynyt jo yli 25 vuoden ajalta ennen kiinteytyslaitoksen käyttöönottoa. Hartsia voidaan kiinteyttää noin 50 $m^3$ vuodessa, joten ajan myötä kiinteytykset saadaan paremmin ajan tasalle ja

tulevaisuudessa syntyvän hartsijätteen varastointiajat ovat lyhyempiä. Joka tapauksessa suurimman osan kiinteytyslaitoksen käyttöajasta tullaan käsittelemään hyvin vanhaa hartsia. Tähän vaikuttaa myös se, että kiinteytykseen siirrettävä hartsi otetaan säiliön päällimmäisistä kerroksista, jolloin pohjalla oleva vanhin hartsi käsitellään viimeisenä. Pitkä täyttöjakso ja varastointiaika tarkoittavat, että hartsi on usein yli 20 vuotta vanhaa ennen kiinteyttämistä. [21]

## 3.2 Hartsinkäsittelyjärjestelmä

TT10-järjestelmä on LOKIT:n hartsinkäsittelyjärjestelmä, jossa kiinteytettävä hartsijäte homogenisoidaan, siitä otetaan näyte ja sitä annostellaan kiinteytykseen. Järjestelmän pääkierto koostuu hartsin sekoitussäiliöstä, annostelusäiliöstä ja niiden välisestä letkupumpusta sekä DN50-kokoisesta teräsputkistosta, joka sisältää useita venttiileitä. Hartsia homogenisoidaan säiliöiden välisellä kierrolla ja sekoitussäiliön sekoittimella 45 minuutin ajan. Järjestelmän suunnittelupaine on 10 bar ja käyttöpaine 6 bar. Suunnittelulämpötilaksi on määritetty 60 °C, mutta järjestelmää käytetään normaalisti 20 °C:n lämpötilassa. [22]

Pääkierron pumpun jälkeen järjestelmästä haarautuu sivuvirtauksena näytteenottokierto. Näytteenottokierto avataan ja näytteet otetaan, kun hartsi on sekoittunut riittävän tasaisesti. Jokaisesta hartsierästä tarvitaan kolme näytettä. Näyte kerätään virtauksesta kahden venttiilin väliin sulkemalla niiden välinen putkiosuus. Näyte tyhjennetään näyteastiaan paineilman avulla. Näytteenoton aikana virtaus ylläpidetään ohituslinjan kautta. Hartsi johdetaan näytteenottokierrosta takaisin sekoitussäiliöön.

Näytteenottokierrossa on oma letkupumppu, joka ylläpitää virtausta lähes 15-metrisen putkiston läpi näytteenottoyhteyksille. Sekä pääkierron annostelupumpun että näytteenottopumpun tekniset tiedot on esitetty taulukossa 3.1.

***Taulukko 3.1.*** *TT10-järjestelmän letkupumppujen tekniset tiedot [22]*

| Pumppu | Teho [kW] | Letkukoko [mm] | Käyttöpaine/max. paine [bar] | Max. tuotto [$m^3$/h] |
|---|---|---|---|---|
| Annostelupumppu | 4 | 50 | 3/8 | 6 (käyttö 4) |
| Näytteenottopumppu | 0,55 | 15 | 6/8 | 0,24 |

Näytteenottoputkisto on pääosin DN15-kokoista, lukuun ottamatta pumpun imupuolta, jossa käytetään DN32-putkea. DN15-putken sisähalkaisija on vain 17,3 mm, eli huomattavasti pienempi kuin IAEA:n hartsijätteen siirtoputkille suosittelema 40 mm:n vähimmäiskoko [3]. Vain pääkierron DN50-putki vastaa tätä suositusta. Pienempi putkihalkaisija kasvattaa virtausnopeutta, minkä alun perin arvioitiin mahdollistavan sujuvan virtauksen myös kapeassa putkessa.

IAEA suosittelee myös minimoimaan putkimutkien määrän, ja mutkien säteen tulisi olla vähintään viisinkertainen putken halkaisijaan nähden. Tämä toteutuu suurimmaksi osaksi näytteenottojärjestelmässä, jossa putkimutkien säde on 100 mm. Näytteenottoputkistossa on useita venttiileitä, joista suurin osa on täysiaukkoisia palloventtiilejä, mikä on linjassa IAEA:n suositusten kanssa. Näytteenottoyhteyksissä ja ohitushaarassa käytetään kolmitieventtiileitä. Lisäksi järjestelmään on lisätty huuhtelulinjoja putkiston osuuksiin, jotka ovat alttiita tukkeutumiselle. Huuhtelua pyritään kuitenkin välttämään, koska se kasvattaa kiinteytettävän jätteen määrää. [22] [3]

## 3.3 Hartsin virtausongelmat

Tässä työssä keskitytään järjestelmän näytteenottopuoleen, joka on aiheuttanut paljon haasteita. Edustavaa näytettä on vaikea saada heikon virtauksen tai putkiston tukkeutumisen vuoksi. Näytteenoton virtaus heikentyy usein ensimmäisen näytteenoton jälkeen, jolloin seuraavaan näytteeseen ei saada tarpeeksi hartsia. Tämä viittaa tukokseen putkistossa, jolloin vain vettä pääsee kulkemaan tukoksen ohi.

Käytetty hartsi on tahmeaa ja sekoittuu huonosti veteen. Visuaalisen tarkastelun perusteella liikkeelle lähdettyään ja tarpeeksi nopeassa virtauksessa hartsi-vesimassan oletetaan muodostavan homogeenisen seoksen. Liikkeen pysähtyessä hartsi laskeutuu nopeasti painovoiman mukana ja ylimääräinen vesi kerrostuu sen päälle. Kuvassa 3.1 näkyy, miten hartsi jämähtää astian pohjalle ja jää paikoilleen, kun astiaa kallistetaan. Ravistuksen avulla hartsi lähtee liikkeelle, mutta painuu takaisin pohjalle.

***Kuva 3.1.*** *Ioninvaihtohartsinäyte kallistettuna ja ravistuksen jälkeen [23]*

Näytteenottoon on tehty muutoksia jo muutaman kerran, mutta niillä ei ole saavutettu toivottuja parannuksia virtauksen sujuvuuteen. Näytteenottokierron haaraa pääkierrosta on siirretty ja näytteenottopumpun sijaintia on vaihdettu niin, että imupuolen putkisto on mahdollisimman lyhyt ja pumpun kapasiteetti saadaan paremmin hyödynnettyä. Lisäksi pumpun roottorin kokoa on kasvatettu, jolloin pumpun maksimipaine nousi nykyiseen

8 bariin. Myös näytteenottokierron ohituslinja on lisätty osana ongelmanratkaisua, jotta hartsin virtaus ei pysähtyisi näytteenoton aikana. [24] [25] Näytteenoton suunnittelua ja mahdollisia muutoksia rajoittaa kiinteytysluvan edellyttämä vaatimus, että näyte täytyy ottaa sulkemalla putkiston osuus kesken virtauksen ja tyhjentämällä osuus näyteastiaan. Tällä tavalla näytteestä saadaan riittävän edustava. Järjestelmässä on myös näytteenottohaara, josta saadaan otettua näyte suoraan juoksevasta virtauksesta. Tämä näyte kelpaa vain LOKIT:n omiin testeihin, joiden avulla säädetään kiinteytyksen reseptiä. LOKIT:lla on rajallisesti tilaa ja huoneet ovat melko pieniä, minkä vuoksi putkistoista tulee helposti pitkiä ja mutkikkaita.

Hartsin virtaus aiheuttaa haasteita myös järjestelmän pääkierrossa, erityisesti painovoimaisissa putkiosuuksissa. Näytteenoton liian pieni putkikoko ei siis ole ainoa syy virtausongelmiin. Lisäksi pääkierron letkupumppu jumiutuu herkästi, mikäli järjestelmän vastapaine kasvaa liian suureksi. Yhdeksi syyksi on epäilty liian kuivan hartsin kulkeutumista sekoitussäiliöstä pumpulle. Sekoitussäiliö on kartiopohjainen, ja sen sekoittimen lavat ovat pienet ja sijaitsevat keskellä säiliötä eivätkä ulotu säiliön pohjalle saakka. Tämän vuoksi hartsi pääsee laskeutumaan pohjalle sekoittumatta kunnolla. Säiliön näkölasin kautta on havaittu, että suurin osa hartsimassasta pysyy paikallaan sekoittimen pyöriessä. Toisinaan koko säiliön sisältö lähtee kiertämään, jolloin säiliö heiluu massan liikkeen mukana. LOKIT:lla on epäilty, että vesifaasi ei pääse tunkeutumaan tiiviin hartsikerroksen läpi, mikä johtaa siihen, että säiliöstä pumpulle virtaa liian kuivaa hartsia. Tämä voi aiheuttaa pääkiertopumpun jumiutumista ja heikentää hartsin liikkumista koko järjestelmässä.

Hartsin tukkeutumiseen johtavia ilmiöitä ja järjestelmän ongelmakohtia on tutkittu aiemmin toteutetussa diplomityössä Toivasen toimesta [26]. Työssä hartsin virtauksen tarkasteluksi rakennettiin läpinäkyvä koejärjestelmä, joka vastaa tärkeimmiltä osin kiinteytyslaitoksen TT10-järjestelmää. Suoritetuissa testeissä käytettiin puhdasta ioninvaihtohartsia, jolla on samankaltaiset ominaisuudet kuin Loviisassa käytetyillä hartseilla. Tutkimuksessa hartsin virtausongelmien havaittiin pohjautuvan pääasiassa kasautumiseen. Hartsipartikkelit siis erottuvat seoksesta, tarttuvat toisiinsa ja laskeutuvat putken pohjalle muodostaen yhtenäisen massan. Myös muita tukkiintumismekanismeja, holviintumista ja seuloontumista, esiintyi testeissä. Näitä ilmiöitä esiintyi vain järjestelmän pääkierrossa. Näytteenottokierrossa ongelmaksi todettiin liian tiiviin hartsimassan pakkautuminen kapeaan putkeen, jolloin pumpun työntövoima ei riitä liikkeen aikaansaamiseen aiheuttaen tukoksen. [26]

# 4. FLUIDIMALLIT JA SUSPENSIOIDEN REOLOGIA

Tässä luvussa perehdytään epänewtonisten fluidien virtausominaisuuksiin ja niitä kuvaaviin laskennallisiin fluidimalleihin. Lisäksi käsitellään partikkelien vaikutusta suspensioiden reologiaan. Lopuksi tarkastellaan epänewtonisten fluidien ja partikkelisuspensioiden käyttäytymistä putkivirtauksessa.

## 4.1 Epänewtoniset fluidit

Fluidit voidaan jakaa niiden virtausominaisuuksien perusteella newtonisiin ja epänewtonisiin. Newtonisilla fluideilla niihin kohdistuvan leikkausjännityksen suhde leikkausnopeuteen on lineaarinen. Tämä suhde on fluidin dynaaminen viskositeetti, joka kuvaa aineen kykyä vastustaa virtausta. Viskositeetti lasketaan kaavalla 4.1

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \tag{4.1}$$

jossa $\eta$ on dynaaminen viskositeetti (Pa·s), $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus (1/s) ja $\tau$ on leikkausjännitys (Pa). Newtonisilla fluideilla viskositeetti on vakio tietyssä lämpötilassa ja paineessa. Monien nesteiden viskositeetti pienenee lämpötilan kasvaessa ja kasvaa paineen noustessa. Vesi, etanoli ja kaasut ovat tyypillisiä newtonisia fluideja. [27]

Leikkausvirtausta voidaan kuvata fluidin kerrosten liikkumisena eri nopeuksilla suhteessa toisiinsa. Leikkausvirran aikaansaamiseksi fluidiin täytyy kohdistua ulkoinen leikkausvoima. Tämä voima aiheuttaa leikkausjännityksen, joka määritellään voiman ja pinta-alan suhteena kaavan 4.2 mukaan

$$\tau = \frac{F}{A}, \tag{4.2}$$

jossa, *F* on leikkausvoima (N) ja *A* on pinta-ala ($m^2$). [9]

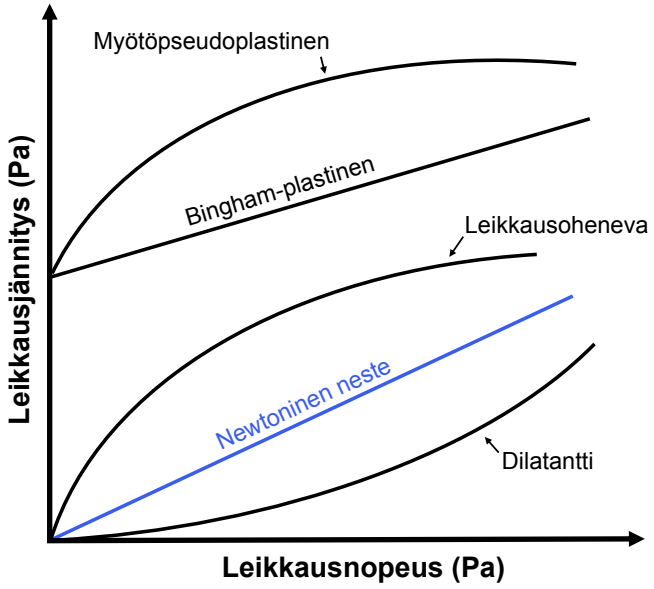
Leikkausvirtausta havainnollistaa yksinkertainen leikkaus, jossa neste on kahden yhdensuuntaisen levyn välissä. Ylempään levyyn kohdistetaan voima *F*, joka liikuttaa levyä nopeudella *u*. Levyjen väliseen nesteeseen muodostuu nopeusjakauma, jossa alemman levyn pinnalla nesteen nopeus on nolla ja ylemmän levyn pinnalla nopeus on yhtä suuri

kuin levyn nopeus $u$. Leikkausnopeus määritetään nopeusgradienttina kaavalla 4.3 [9]

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial y}. \tag{4.3}$$

Epänewtonisiksi luokitellaan kaikki fluidit, jotka eivät käyttäydy täysin newtonisesti, vaan joiden viskositeetti muuttuu leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden funktiona. Nämä aineet voidaan jakaa kolmeen ryhmään. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat ajasta riippumattomat nesteet, joiden leikkausnopeus riippuu ainoastaan senhetkisestä leikkausjännityksestä. Näitä kutsutaan myös aidosti viskoosisiksi tai yleistetysti newtonisiksi fluideiksi. Toiseen ryhmään kuuluvat ajasta riippuvat nesteet, joiden viskositeetti muuttuu leikkausjännityksen keston ja aineen kinemaattisen historian mukaan. Kolmas ryhmä koostuu viskoelastisista aineista, jotka voivat käyttäytyä joko viskoosina nesteenä tai elastisena kiinteänä aineena riippuen leikkausjännityksestä. [27][9]

Ajasta riippumattomat nesteet voivat käyttäytyä leikkausnopeuden kasvaessa leikkausohenevasti, leikkauspaksunevasti tai viskoplastisesti kuvan 4.1 mukaisesti. Aiemmat virtausolosuhteet tai leikkausjännityksen kesto eivät vaikuta aineen ominaisuuksiin. [9]




***Kuva 4.1.*** *Ajasta riippumattomien fluidien virtauskäyrät (perustuu lähteeseen [28])*

Leikkausohenevat eli pseudoplastiset fluidit ovat yleisimpiä ajasta riippumattomia epänewtonisia fluideja, joita esiintyy teollisuudessa. Esimerkiksi useimmat sulat polymeerit, polymeeriliuokset, biologiset nesteet ja monet elintarvikkeet kuten majoneesi ovat leikkausohenevia fluideja. [29] Leikkausohenevan fluidin näennäinen viskositeetti pienenee leikkausnopeuden kasvaessa. Poikkeuksena ovat hyvin pienet tai hyvin suuret leikkausnopeudet, jolloin useimmat leikkausohenevat fluidit käyttäytyvät newtonisesti. Näillä ää-

rialueilla näennäistä viskositeettiä kutsutaan nollaleikkausviskositeetiksi $\eta_0$ ja äärettömäksi viskositeetiksi $\eta_\infty$. [9]

Leikkauspaksunevat fluidit ovat teollisuudessa melko harvinaisia verrattuna muihin ajasta riippumattomiin fluideihin, mutta niitä hyödynnetään esimerkiksi iskunvaimennuksessa. [30] Leikkauspaksunevuus on tyypillistä tiiviille suspensioille. Leikkauspaksunevat fluidit käyttäytyvät päinvastaisesti kuin leikkausohenevat, eli leikkausnopeuden kasvaessa näennäinen viskositeetti kasvaa. Ilmiötä on selitetty materiaalin laajentumisella leikkausnopeuden kasvaessa. Tällöin partikkelien väleihin ei jää tarpeeksi tilaa nesteelle, joka estäisi kiintoainepartikkelien kontaktin ja pienentäisi niiden välistä kitkaa. Seurauksena leikkausjännitys ja näennäinen viskositeetti kasvavat nopeasti. Tämän havainnon vuoksi leikkauspaksunevia fluideja kutsutaan myös dilatanteiksi. [9]

Viskoplastiset fluidit vaativat tietyn leikkausjännityksen, jotta ne lähtevät virtaamaan. [27] Tätä leikkausjännityksen rajaa kutsutaan staattiseksi myötörajaksi [31]. Ilmiö selittyy aineen kolmiulotteisella rakenteella, joka riittää vastustamaan myötörajaa alhaisempia ulkoisia voimia. Kun aineeseen kohdistuva leikkausjännitys on alle myötörajan, voi tapahtua elastisia muodonmuutoksia, jotka palautuvat jännityksen poistuessa. Rakenteet alkavat rikkoutua ja fluidi alkaa virrata viskoosisti, kun leikkausjännitys ylittää myötörajan. Joissain tapauksissa aineen sidokset voivat rakentua uudelleen ja fluidin myötöraja palautuu leikkausjännityksen laskiessa. [27] [9] Leikkausjännitystä, joka vaaditaan pitämään aine virtauksessa, kutsutaan dynaamiseksi myötörajaksi [31].

Myötöraja on kiistanalainen termi, jonka todellisesta olemassaolosta on eriäviä näkemyksiä. Kirjallisuudessa on esitetty, että myötörajan omaavien aineiden leikkausnopeudet alhaisilla leikkausjännityksillä ovat niin pieniä, että niitä on vaikea havaita, mutta todellisuudessa aine on hitaassa liikkeessä. Suuressa osassa tutkimuksia myötörajan arvo on määritetty interpoloimalla rajallista dataa eikä myötörajan olemassaoloa ole varsinaisesti todistettu. Myöhemmin tehdyissä mittauksissa on käytetty reometrejä, joilla voidaan hallita leikkausjännitystä tarkemmin ja tutkia myös hyvin alhaisia arvoja. Näissä tutkimuksissa on havaittu virtausta alle myötörajan, vaikka aineen liike on hyvin hidasta ja näkymätöntä. Kuitenkin leikkausjännityksen vyöhyke, jonka sisällä aineen käytös muuttuu kiinteästä aineesta viskoottiseksi nesteeksi, on hyvin kapea, joten käytännön sovelluksissa myötöraja vastaa hyvin monien aineiden käytöstä ja sitä voidaan hyödyntää prosessisuunnittelussa. [32] [33]

Virratessaan viskoplastinen fluidi voi käyttäytyä leikkausohenevasti tai newtonisesti. Liikkeellelähdön jälkeen leikkausohenevista fluideista käytetään nimitystä myötöpseudoplastinen. Newtonisesti virtaavia fluideja kutsutaan Bingham-plastisiksi fluideiksi, joita karakterisoidaan muuttumattomalla plastisella viskositeetilla. [27] Monet partikkelisuspensiot, ruoka-aineet, veri ja porausnesteet ovat tyypillisiä esimerkkejä viskoplastisesti käyttäytyvistä fluideista. [9] Toivanen arvioi Loviisan ydinvoimalaitoksen käytetyn ioninvaihtohartsin

virtauskäyttäytymisen olevan Bingham-plastista, mutta oletusta ei ole todistettu [26].

Aineet, joiden viskositeetti ei riipu vain kyseisen hetken leikkausnopeudesta ja leikkausjännityksestä, vaan myös aiemmasta virtaushistoriasta, luokitellaan aikariippuvaisiksi. Aika, jonka fluidi on ollut levossa tai tietyssä leikkausjännityksessä, vaikuttaa merkittävästi sen ominaisuuksiin. Kun pitkään levossa olleeseen aineeseen kohdistetaan vakio leikkausnopeus tai leikkausjännitys, näennäinen viskositeetti alkaa ajan myötä muuttua, vaikka jännitys pysyy samana. Ilmiön taustalla on aineen rakenteen hajoaminen, joka pienentää viskositeettia. Samalla rakenteet alkavat palautua nopeammin, ja lopulta saavutetaan dynaaminen tasapaino. [9]

Aikariippuvaiset fluidit jaetaan edelleen tiksotropisiin ja reopektisiin fluideihin. Tiksotropisen fluidin näennäinen viskositeetti pienenee vakioleikkausnopeudella leikkauksen keston myötä. Päinvastoin reopektisen fluidin näennäinen viskositeetti kasvaa vakioleikkauksessa. Tiksotropisia fluideja esiintyy enemmän käytännön sovelluksissa. Esimerkiksi tiheät suspensiot, erilaiset savisuspensiot ja porausnesteet voivat käyttäytyä tiksotropisesti. Reopektiset fluidit ovat käytännössä harvinaisia, mutta kipsilaasti on yksi tunnettu esimerkki. [9][29]

Viskoelastiset aineet voidaan luokitella kiinteiksi aineiksi tai nesteiksi, koska ne käyttäytyvät elastisesti tai viskoosisti riippuen olosuhteista. Jatkuvan leikkausjännityksen alla elastinen materiaali alkaa venyä Hooken lain (kaava 4.4) mukaan

$$\tau_{yx} = -G\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y} = G(\gamma_{yx}), \tag{4.4}$$

jossa *G* on Youngin modulus (Pa) eli suhteellisuuskerroin. [27]

Viskoelastisilla aineilla on karakteristinen rajajännitys, jonka alla aine käyttäytyy kuin elastinen kiinteä aine. Sille voi tapahtua elastista deformaatiota, josta se palautuu alkuperäiseen muotoonsa, kun leikkausjännitys häviää. Rajajännityksen ylittyessä palautumista ei enää tapahdu eli muutokset ovat plastisia ja aine alkaa virrata. Kiinteissä aineissa tätä pysyvää muutosta kutsutaan virumaksi. Aineen käytös riippuu sen rakenteesta ja virtausolosuhteista. Viskoelastisella aineella voi joiltain osin ilmetä viskoosisia ominaisuuksia leikkausjännityksen kasvaessa ja suurilla jännityksillä käyttäytyminen voi olla lähes newtonista. [29][9]

Teollisuudessa epänewtoniset aineet ovat melko yleisiä. Niiden virtausominaisuuksien ja käyttäytymisen ymmärtäminen on tärkeää, jotta voidaan suunnitella toimivia ja tehokkaita prosesseja. Monet aineet käyttäytyvät useamman kuin yhden kategorian mukaisesti olosuhteista riippuen. Yleensä tutkittavan aineen käytöksen perusteella voidaan kuitenkin määrittää yksi vallitseva fluidimalli, jota voidaan hyödyntää prosessisuunnittelussa. Koska epänewtonisten fluidien viskositeetti on muuttuva ominaisuus, usein määritetään näennäinen viskositeetti, joka on leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden suhde kysei-

sellä ajanhetkellä.

## 4.2 Laskennalliset fluidimallit

Erilaisia epänewtonisia virtausmalleja kuvaavia kaavoja on kehitetty lukemattomia määriä ja monista on johdettu monimutkaisemmille virtauksille soveltuvia muunnelmia. Yksinkertaisin laskentamalli, jolla voidaan kuvata ajasta riippumattomien fluidien käyttäytymistä, on potenssilaki tai Ostwald de Waelen yhtälö. Malli on yksinkertaistettu oletuksella, että fluidin ollessa levossa viskositeetti on ääretön ja leikkausnopeuden ollessa ääretön, viskositeetti on nolla. Nollaleikkauksen ja äärettömän leikkauksen välillä leikkausjännitykselle pätee yhtälö 4.5

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n, \tag{4.5}$$

jossa *K* on fluidin konsistenssikerroin ([Pa·s]$^n$) ja *n* on virtausindeksi, joka kuvaa fluidin käyttäytymistä leikkausnopeuden kasvaessa. Leikkausoheneville fluideille n<1, newtonisille fluideille n=1 ja leikkauspaksuneville fluideille n>1. Näennäinen viskositeetti voidaan määrittää edelleen kaavalla 4.6. [9]

$$\eta = K(\dot{\gamma})^{n-1} \tag{4.6}$$

Binghamin malli on yksinkertaisin myötörajan huomioiva malli. Sen mukaan myötörajaa alhaisemmilla jännityksillä virtausta ei tapahdu. Myötörajan ylityttyä fluidin käytös on lineaarista ja näennäinen viskositeetti on vakio. Malli noudattaa kaavaa 4.7

$$\begin{aligned} \tau(\dot{\gamma}) &= \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \qquad & \tau \geq \tau_0, \\ \dot{\gamma} &= 0 & \tau < \tau_0, \end{aligned} \tag{4.7}$$

jossa $\tau_0$ on myötöraja ja $\eta_p$ on plastinen viskositeetti, joka ottaa huomioon myötörajan. [34]

Herschel Bulkley -malli on vakiintunein malli myötörajan omaavien aineiden karakterisoinnissa. Se yhdistää Power Law -mallin ja Bingham-mallin, mutta on usein käyttökelpoisempi, koska monet aineet ovat todellisuudessa vähintään hieman leikkausohenevia, vaikka ne vaikuttavat Bingham-plastisilta. Herschel-Bulkley -mallia kuvaavat kaavat 4.8 ja 4.9

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n, \quad \tau \geq \tau_y \tag{4.8}$$

$$\dot{\gamma} = 0, \quad \tau < \tau_0, \tag{4.9}$$

jossa virtausindeksi *n* ja konsistenssikerroin *K* ovat samat sovitusparametrit kuin potens-

silakimallissa. Mallin mukaan näennäinen viskositeetti noudattaa kaavaa 4.10. [9]

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} + \tau_0\dot{\gamma}^{-1} \tag{4.10}$$

Cassonin malli on suosituin vaihtoehto Herschel-Bulkley -mallille. Se soveltuu myös viskoplastisille ja etenkin myötöpseudoplastisille aineille. Joissain tapauksissa sen on havaittu sopivan Herschel-Bulkley -mallia paremmin reologisen datan sovittamiseen. Cassonin mallia sovelletaan laajasti lietteille, suspensioille ja muille reologisesti monimutkaisille fluideille. [35] Malli esitetään kaavoissa 4.11 ja 4.12

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_{PL} \cdot \dot{\gamma}}, \quad \tau > \tau_0 \tag{4.11}$$

$$\dot{\gamma} = 0, \quad \tau_{\leq}\tau_0, \tag{4.12}$$

joissa $\eta_{PL}$ on Cassonin plastinen viskositeetti, joka on vakio. [9]

Neljän parametrin mallit, kuten Carreaun ja Crossin mallit, soveltuvat parhaiten monimutkaisten fluidien tutkimiseen laajan leikkausnopeusjakauman yli. Niillä voidaan saavuttaa tarkempi sovite kuin Herschel-Bulkley -, tai Casson-mallilla etenkin korkeilla leikkausnopeuden arvoilla. [36] Crossin viskositeettimalli ottaa huomioon nollaleikkauksen ja äärettömän leikkauksen tilanteet käyttämällä vakioarvoja ääritilanteiden viskositeeteille. Malli noudattaa kaavaa 4.13

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + m(\dot{\gamma})^n}, \tag{4.13}$$

jossa *m* on aikavakio ja *n* on käyrän sovitukseen käytettävä säädettävä parametri. [9]

Carreaun mallilla voidaan tarkastella etenkin leikkausohenevia fluideja myös pienillä ja suurilla leikkausnopeuksilla samankaltaisesti kuin Crossin mallilla. [9] Malli on esitetty kaavassa 4.14

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2\right]^{(n-1)/2}. \tag{4.14}$$

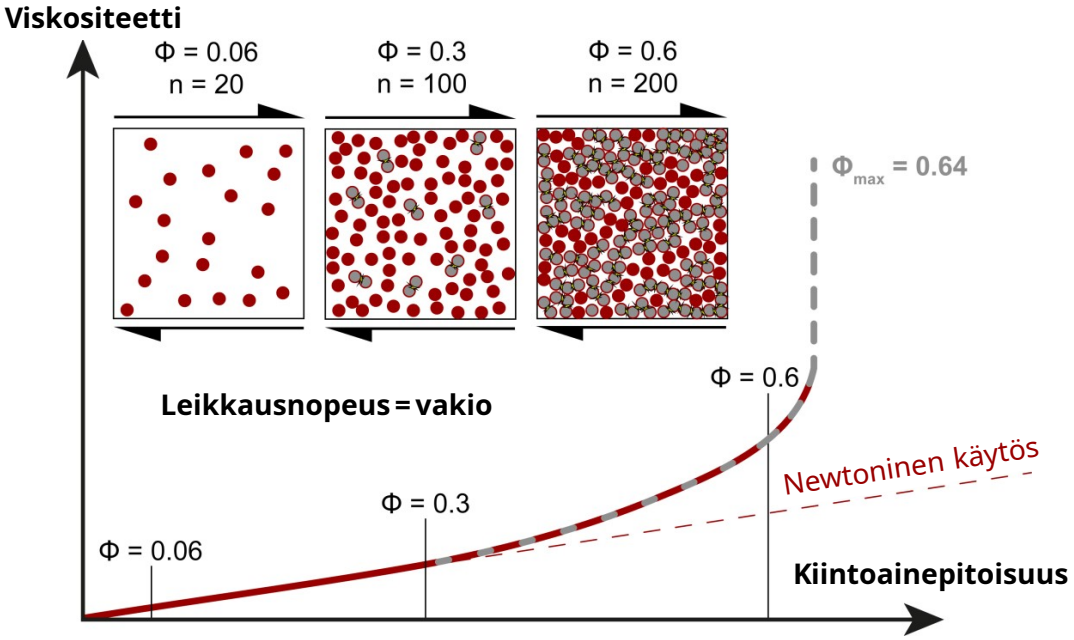
jossa $\lambda$ on aikavakio.

Fluidin käyttäytymistä voidaan tutkia reometrisillä mittauksilla. Määrittämällä leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden arvot eri virtausolosuhteissa voidaan määrittää aineelle virtauskäyrä ja verrata sitä edellä esitettyihin laskentamalleihin.

## 4.3 Partikkelien vaikutus suspension reologiaan

Suspensio on nesteen ja kiinteiden partikkeleiden kaksifaasinen seos, jossa partikkelit eivät ole liuenneet nesteeseen. Reologisesti suspensioita voidaan tarkastella joko homo-

geenisina fluideina tai kaksifaasisina seoksina. Jälkimmäinen tarkastelu on tarpeen, kun neste ja partikkelit liikkuvat eri tavalla, esimerkiksi jos partikkelit sedimentoituvat. Partikkelit muuttavat nesteen fysikaalisia ominaisuuksia, kuten tiheyttä ja viskoelastisuutta, ja hidastavat virtausta toimimalla esteinä. Suspension virtauskäyttäytymiseen vaikuttavat muun muassa partikkelien tilavuusosuus, koko, muoto, kokojakauma sekä niiden välinen vuorovaikutus. [37] Matalilla partikkelikonsentraatioilla suspension viskositeetti on suurempi verrattuna nesteen alkuperäiseen viskositeettiin, mutta partikkeleiden välillä ei tapahdu juurikaan vuorovaikutusta ja virtaus noudattaa newtonista mallia. Partikkelit törmäävät toisiinsa todennäköisemmin aiheuttaen kitkaa ja virtausvastuksen kasvamista, kun partikkelikonsentraatio on korkeampi ja lähestyy $\phi_{max}$ arvoa. Partikkelikonsentraatioilla 0,1–0,5 alkaa usein esiintyä epänewtonisia ominaisuuksia kuvan 4.2 mukaisesti. [38]




***Kuva 4.2.*** *Partikkelikonsentraation vaikutus suspension viskositeettiin ja virtauksen newtonisuuteen [39]*

Suspensioon kohdistuva leikkausnopeus vaikuttaa sen virtauskäyttäytymiseen ja sekä leikkausohenevuus että leikkauspaksuuntuvuus ovat tyypillisiä suspensioille. Usein matalilla ja kohtuullisilla leikkausnopeuksilla suspensio käyttäytyy leikkausohenevasti, koska partikkelit asettuvat leikkauksen avulla tasaisesti, jolloin virtausvastus vähenee. Leikkausnopeuden kasvaessa voi ilmetä newtoninen vaihe, jonka ylitettyään suspensio alkaa leikkauspaksuuntua. Tämä johtuu partikkelien epäjärjestyksen lisääntymisestä, jolloin ne voivat tarrautua toisiinsa ja muodostaa ryppäitä, mikä aiheuttaa leikkauspaksuuntuvuutta ja tukkeutumia. Viskoplastista käyttäytymistä, jolloin suspensio noudattaa myötörajaa, esiintyy tyypillisesti, kun partikkelikonsentraatio on yli 0,5. [38]

Partikkelikonsentraation vaikutusta suspension viskositeettiin voidaan mallintaa lasken-

nallisesti. Einstein kehitti ensimmäisenä mallin, joka kuvaa yksittäisen partikkelin vaikutusta nesteen viskositeettiin. Sitä voidaan soveltaa hyvin laimeille suspensioille, joiden partikkelikonsentraatio on alle 0,05 ja partikkelit eivät ole kosketuksissa toisiinsa. Einsteinin malli noudattaa kaavaa

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\phi\right), \tag{4.15}$$

jossa $\phi$ on suspension partikkelikonsentraatio ja $\eta_0$ on nesteen viskositeetti. [40][41] Myöhemmin Batchelor ja Green ovat muokanneet mallia soveltumaan tiheämmille mutta edelleen laimeille suspensioille, joiden partikkelikonsentraatio on välillä 0,15–0,2 [42]. Mallia vastaava kaava on

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 7,6\phi^2). \tag{4.16}$$

Suspension viskositeetin laskennallinen tarkastelu vaikeutuu partikkelikonsentraation kasvaessa, sillä partikkelien väliset hydrodynaamiset ja mekaaniset vuorovaikutukset muodostavat monimutkaisen kokonaisuuden. Erityisesti partikkelien välisen kitkan merkitys korostuu, kun partikkelikonsentraatio ylittää arvon 0,20. [37] Viskositeettia on kuitenkin yritetty kuvata monilla malleilla, kuten Kriegerin ja Doughertyn kaavalla 4.17, joka pätee laajalle partikkelikonsentraatioalueelle ja eri leikkausjännityksille.

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\cdot\phi_{\max}}, \tag{4.17}$$

jossa $\phi_{max}$ on suurin partikkelikonsentraatio, jolla suspensio virtaa. $[\eta]$ on partikkelin muodolle ominainen viskositeetti, joka on pallomaisille partikkeleille 2,5. [43]

Vaihtoehtoisesti myös Eilersin mallilla pystytään mallintamaan viskositeettiä huolimatta partikkelikonsentraatiosta [44]. Se noudattaa kaavaa 4.18

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{\frac{1}{2}[\eta]\phi}{1 - \phi/\phi_{max}}\right)^2. \tag{4.18}$$

Pyöreät partikkelit voivat jakautua nesteeseen erilaisissa muodostelmissa, jotka vaikuttavat maksimipartikkelikonsentraatioon. Teoreettisesti maksimipartikkelikonsentraatio, jonka jälkeen suspensio ei enää virtaa, on välillä 0,52–0,74. Partikkelien jakautuessa satunnaisesti maksimiarvo on 0,64. Käytännössä suspension virtaus alkaa usein olla haastavaa partikkelikonsentraation saavuttaessa välin 0,55–0,62. [37]

Pienempi partikkelikoko aiheuttaa suuremman viskositeetin, koska partikkelien yhteispintaala ja sen myötä niiden väliset kitkavoimat samassa tilavuudessa ovat huomattavasti korkeampia verrattuna suurempiin partikkeleihin. Tämä ero pienenee suurilla leikkausnopeuksilla, koska silloin partikkelit asettuvat virtauksen suuntauksen mukana suotuisampaan asentoon. Hyvin pienillä partikkeleilla esiintyy Brownin liikettä eli partikkelien lämpöliikkeeseen perustuvaa epäsäännöllistä liikettä, joka vastustaa leikkausjännitystä ja estää

partikkelien kasautumista. Sen seurauksena partikkelit törmäilevät nopeasti toisiinsa ja jakautuvat nesteeseen tasaisesti. Brownin liike on vallitsevaa vain alle 0,1 µm kokoisilla nanopartikkeleilla ja se voidaan usein jättää huomiotta suspensioita tarkastellessa, koska muut voimat ohittavat sen vaikutuksen. [37] Loviisassa käytettävät hartsipartikkelit ovat suhteellisen suuria ja niiden koko vaihtelee välillä 425–1200 µm, jolloin Brownin liike on kokonaiskuvassa mitättömän pieni. Tällaisia yli 50 µm kokoisia tai millimetriluokan partikkeleita kutsutaan karkeiksi partikkeleiksi. [45]

Partikkelit ovat usein keskenään erikokoisia, jolloin suspensiota kutsutaan polydispersiksi. Jos partikkelit ovat yhdenmukaisia, käytetään ilmausta monodisperssi. Polydispersseillä suspensioilla on suurempi maksimipartikkelikonsentraatio kuin monodispersseillä seoksilla, koska lomittain asettuvat erikokoiset partikkelit täyttävät tilan tehokkaammin. [46] Koska viskositeetti kasvaa partikkelikonsentraation kasvaessa suhteessa sen maksimiarvoon, polydisperssien suspensioiden viskositeetti on usein matalampi kuin monodisperssien. Molemmilla suspensiotyypeillä voi esiintyä viskoplastisuutta, mutta suurempi kokojakauma laskee myötörajaa. Polydispersseillä suspensioilla voi kuitenkin esiintyä korkeitakin myötörajan arvoja. [47]

Aiemmat kaavat ovat alunperin kehitetty monodispersseille suspensioille. Polydisperssien suspensioiden viskositeetin ennustaminen on hankalampaa, koska tarkan partikkelikokojakauman määrittäminen on vaikeaa. Muokattuja versioita näistä kaavoista voidaan kuitenkin soveltaa myös polydispersseille suspensioille. [46]

Aiemmat laskentamallit ovat käsitelleet ideaalisia pallonmuotoisia partikkeleita. Todellisuudessa partikkelit ovat lähes aina hieman poikkeavanmuotoisia ja niiden pinta voi olla epätasainen. Ajan myötä myös ioninvaihtohartsin pinta kuluu ja siihen kertyy likaa. Partikkelien pinnan epäsäännöllisyys aiheuttaa korkeamman viskositeetin suspensiolle, koska partikkeleiden väleissä virtaavan nesteen virtauslinjoihin aiheutuu suurempia poikkeamia. Epätasaisuus lisää partikkelin pinta-alaa, jolloin myös todennäköisyys partikkelienväliselle vuorovaikutukselle kasvaa. Vaikutus on suurempi korkeilla partikkelipitoisuuksilla ja leikkausnopeuksilla. Pidentyneet ja ellipsinmuotoiset partikkelit aiheuttavat suspensiolle korkeamman viskositeetin matalilla leikkausnopeuksilla, mutta leikkauksen kasvaessa viskositeetti laskee nopeammin kuin pyöreillä partikkeleilla. Partikkelin muotoa kuvataan muotosuhteella *R*, jonka arvot vaihtelevat välillä 1–1 000 000. Muotosuhdetta käytetään viskositeetin laskemiseen kaavalla [39]

$$\eta = 2.5 + 0.123(R-1)^{0.925}. \tag{4.19}$$

Partikkeleiden sähköiset varaukset aiheuttavat sähköistä potentiaalieroa suspension sisällä. Varauserot luovat puoleensavetäviä sekä luotaantyöntäviä voimia partikkelien välille. Varaukset vaikuttavat myös partikkelien ja nesteen vuorovaikutukseen. Tätä kutsutaan zetapotentiaaliksi, jolla voidaan kuvata dispersion stabiilisuutta. Korkeasti varautuneiden

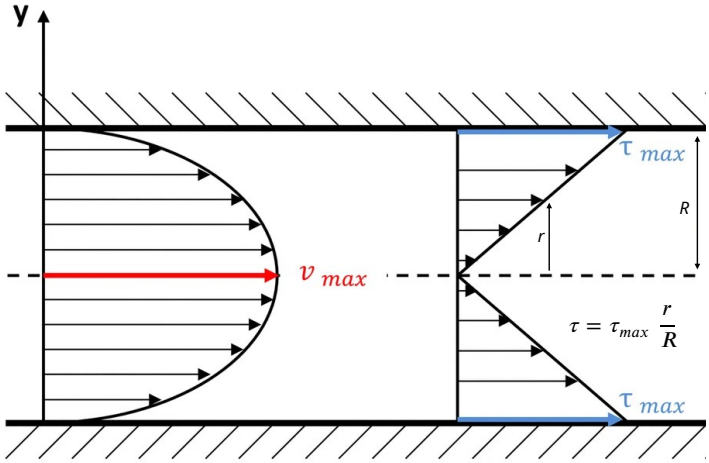
hiukkasten välillä voimat ovat enemmän luotaantyöntäviä kuin hiukkasten toisiaan puoleensa vetävät van der Waalsin voimat. Van der Waalsin voimat tai dispersiovoimat ovat molekyylien dipolivuorovaikutuksesta aiheutuvia heikkoja sidosvoimia, joita ilmenee kaikkien molekyylien välillä. Varautuneiden hiukkasten pinnoille kerääntyy vastakkaisesti varautuneita molekyylejä ja hiukkasia. Yhdessä ne voivat muodostaa varauksettoman partikkelin. Matalan zetapotentiaalin omaavassa suspensiossa ryppäiden muodostuminen ja partikkelien kasaantuminen on todennäköisempää kuin zetapotentiaalin ollessa suuri. [48]

Zetapotentiaalin muutokset vaikuttavat vahvemmin pieniin, alle 100 $\eta m$ partikkeleihin, joiden painovoima ei riitä vastustamaan Brownin liikettä. Tämä aiheuttaa nollaleikkausviskositeetin kasvamisen zetapotentiaalin mukaan. Suuremmat partikkelit tarttuvat helposti toisiinsa, kun zetapotentiaali on matala. Kun partikkelit alkavat muodostaa suurempia ryppäitä ja tulevat raskaammiksi, painovoima alkaa aiheuttaa sedimentaatiota. Tällainen kasautuminen voi aiheuttaa viskoplastista käyttäytymistä, etenkin, jos suspension partikkelikonsentraatio on korkea. Toisaalta korkeassa leikkausnopeudessa suuren zetapotentiaalin omaava suspensio voi käyttäytyä leikkauspaksunevasti, koska partikkelit hylkivät toisiaan, mikä nostaa viskositeettiä. [48]

Suspension käyttäytymisen ennustamisessa on tärkeää tuntea sen ominaisuuksia. Partikkelin ominaisuuksilla on merkittävä vaikutus suspension käyttäytymiseen, joten tieto partikkelikoosta, kokojakaumasta ja muodosta on hyödyllistä suspension karakterisoinnissa. Ioninvaihtohartsille on tiedossa partikkelien kokohaarukka sekä yhdenmukaisuuskerroin, joka kuvaa hartsin kokojakaumaa. Suhteellisen suuri partikkelikoko ja kokojakauma pienentävät teoreettisesti sekä hartsi-vesisuspension viskositeettiä että myötörajaa verrattuna tilanteeseen, jossa hartsipartikkelit olisivat pienempiä ja tasakoosteisia.

## 4.4 Epänewtonisten suspensioiden putkivirtaus

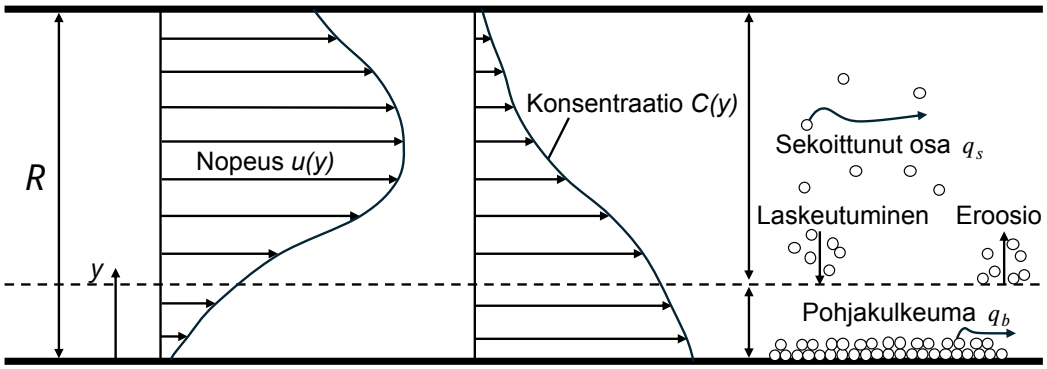
Newtonisen nesteen putkivirtauksessa nesteeseen kohdistuva leikkausjännitys on suurimmillaan putken seinämällä ja olematon keskellä putkea. Täysin kehittyneessä laminaarivirtauksessa virtausnopeus jakautuu päinvastaisesti ja muodostaa kuvan 4.3 mukaisen paraabelin, jolloin nopeus on suurin keskellä putkea.




***Kuva 4.3.*** *Virtausnopeuden ja leikkausjännityksen jakaumat laminaarivirtauksessa (muokattu lähteestä [49])*

Turbulenttivirtauksessa nopeusprofiili on laminaarivirtausta tylpempi ja nopeuden vaihtelut ovat suurempia. Siksi myös leikkausnopeus on suurempi kuin laminaarivirtauksessa, mikä johtaa pienempään viskositeettiin virtaavassa aineessa. Epänewtonisten fluidien tapauksessa virtausprofiili noudattaa samankaltaista tylppää profiilia, mutta on nesteen ominaisuuksista riippuen tasaisempi. [50] Esimerkiksi Herschel-Bulkley -fluidin laminaarivirtauksessa voi esiintyä putken keskellä myötämätön tulppa-alue. Tulpan rikkomiseksi vaaditaan riittävän suuri nopeus, minkä vuoksi epänewtonisten ja etenkin myötörajan omaavien fluidien turbulenttivirtauksen aikaansaamiseksi vaaditaan suurempi virtausnopeus ja Reynoldsin luku kuin newtonisilla aineilla. Newtonisissa nesteissä alkaa esiintyä turbulenssia Reynoldsin luvun ollessa 2 300–4 000. Epänewtonisten fluidien laminaarivirtaus voi jatkua jopa Reynoldsin lukuun 8 000 asti. Nämä virtausominaisuudet vaikuttavat etenkin partikkelisuspensioiden käyttäytymiseen. [51]

Kuten muidenkin karkeiden partikkelisuspensioiden, ioninvaihtohartsin on todettu laskeutuvan ja kasautuvan herkästi putken pohjalle, kun virtaus on laminaarista ja virtausnopeus ei ole riittävä pitämään partikkeleita sekoittuneena veteen. [45] Loviisassa käytettyjen hartsien tiheys on noin 200 kg/m$^3$ suurempi kuin veden, joten hartsipartikkelit laskeutuvat pelkän painovoiman vaikutuksesta. Mitä suurempia partikkelit ovat ja mitä hitaampi virtaus on, sitä nopeammin laskeutuminen tapahtuu. Laskeutuminen muuttaa suspension virtausprofiilia kuvan 4.4 mukaisesti. Kerrokset, joissa konsentraatio on pienempi tai joissa virtaa pelkkää vettä, kulkevat suuremmalla nopeudella kuin pohjan sakeammat kerrokset. [52]




***Kuva 4.4.*** *Suspension konsentraation vaikutus virtauksen nopeusprofiiliin (muokattu lähteestä [52])*

Ajan myötä partikkelit voivat muodostaa putken pohjalle kiinteän kerrostuman, jonka kasvaessa kokonaistilavuusvirta laskee. Partikkelien eroosio eli irtoaminen kiintopedistä ja uudelleensekoittuminen suspensioon on hidasta ja vaatii nopean virtauksen. Kiinteä kerros voi liukua pohjaa pitkin nesteen virratessa sen ohi, jolloin puhutaan pohjakulkeumasta. [53] Tällaisten virtausten dynamiikkaan vaikuttaa olennaisesti putkiston geometria ja mittasuhteet.

Putkikoolla on merkittävä vaikutus suspensioden virtauksessa. Partikkelien on havaittu laskeutuvan ja liikkuvan pohjakulkeumana todennäköisemmin, kun putken halkaisija on suurempi. Pienemmässä putkessa partikkelit pysyvät helpommin sekoittuneena nesteeseen, mutta silloin on suurempi riski, että partikkelit kertyvät keskelle putkea ja muodostavat kiinteän tulppavirtauksen. [54] Nämä ilmiöt havaittiin myös Toivasen työssä, jossa ioninvaihtohartsin todettiin kasautuvan pääkierron isommassa putkessa. Näytteenottokierrossa virtaus pysähtyi, koska hartsi pakkaantui liian tiiviiksi massaksi, jota ei saatu pumpattua [26].

Putkikoon lisäksi virtauskäyttäytymiseen vaikuttaa etenkin partikkelien halkaisijan suhde putken halkaisijaan. Pienet partikkelit, joilla suhde on alle 0,015, viivyttävät transitiota turbulenttivirtaukseen. Suuremmat partikkelit taas edesauttavat transitiota. Karkeiden partikkelien virtaus on harvoin täysin tasaista edes laminaarivirtauksessa, koska partikkelit aiheuttavat paikallisia häiriöitä virtaukseen. [55] Loviisan Puroliten hartsien suhde näytteenottoputken halkaisijaan on välillä 0,025–0,070.

Laskeutumisen ja kerrostumisen estämiseksi on suotuisaa pitää herkästi laskeutuvien suspensioiden virtausnopeus turbulentilla alueella. Hieman kriittisen virtausnopeuden yläpuolella saavutetaan yleensä taloudellinen tasapaino, jossa minimoidaan sekä virtauksen vaatima energia että laskeutuminen. [53] Heikossa turbulenttivirtauksessa, jossa Reynoldsin luku on välillä 4 000–10 000, saattaa edelleen esiintyä partikkelien kerrostumis-

ta. Lisäksi korkea partikkelikonsentraatio voi vaimentaa turbulenssia ja hidastaa uudelleensekoittumista putken pohjan läheisyydessä. [45] Suuremmat partikkelit vaativat tavallisesti korkeamman nopeuden ohi virtaavalta nesteeltä, jotta ne sekoittuvat uudelleen nesteeseen [56]. Nämä ilmiöt on tärkeää ottaa huomioon määritettäessä virtausnopeutta suspensiovirtauksille.

Siirtyminen turbulenttivirtaukseen ei riipu pelkästään virtausnopeudesta. Myös myötöominaisuuksia kuvaavalla Hedstromin luvulla (kaava 4.20) on vaikutus kriittiseen Reynoldsin lukuun. Reed ja Pilehvari [57] havaitsivat Bingham-plastisen aineen turbulenttivirtauksen alkavan vasta Reynoldsin luvulla 100 000, kun Hedstromin luku oli yli 500 000. Erge [58] taas havaitsi päinvastaista käyttäytymistä, jossa korkeampi myötöraja ja vahvempi leikkausohenevuus aiheuttivat Herschel-Bulkley -fluidin siirtymisen turbulenttivirtaukseen aiemmin kuin heikommin epänewtonisesti käyttäytyven fluidien. Epänewtonisten fluidien virtausmalleihin liittyy yleisesti paljon epätietoisuutta ja tutkimattomia osa-alueita. Monissa tutkimuksissa on pyritty välttämään transienttialueen virtausta ja keskitytty joko täysin kehittyneeseen laminaari- tai turbulenttivirtaukseen. [51]

$$He = \frac{\rho D^2 \tau_0}{\eta^2} \tag{4.20}$$

Tavallinen Reynoldsin luvun kaava ei päde suoraan epänewtonisille fluideille. Herschel-Bulkley -malli on yksi käytetyimmistä ja yleispätevimmistä fluidimalleista, jonka vuoksi sille on kehitetty useita Reynoldsin luvun määritelmiä, jotka eroavat hieman toisistaan. Metzner ja Reed [59] kehittivät potenssilakia noudattaville fluideille kaavan 4.21

$$Re_{MR} = \frac{8\rho v^2}{m\left(\frac{8v}{D}\right)^n}, \tag{4.21}$$

jossa *m´* ja *n´* ovat potenssilain konsistenssikerroin ja virtausindeksi. $\rho$ (kg/m$^3$) on tiheys, *v* (m/s) on virtausnopeus putkessa ja *D* (m) on putken sisähalkaisija. Kaavaa 4.21 voidaan käyttää myös Herschel-Bulkley -fluideille, jolloin parametrit log(*m´*) ja *n´* määritetään $log(\tau_w) - log(8v/D)$ kuvaajan ja y-akselin leikkaupisteenä sekä paikallisena kulmakertoimena kohdassa $\tau_w = -\Delta pD/4L$. Kaava ei ota huomioon kaikkia muuttujia, mutta sen kanssa voidaan hyödyntää Moodyn-kaaviota kitkakertoimen määrittämiseen, mikä tekee kaavasta helppokäyttöisen. [51][59]

Madlener [60] kehitti yleistetyn epänewtonisille fluideille soveltuvan Reynoldsin luvun määritelmän, josta Herschel-Bulkley -mallille johdettu versio on esitetty kaavassa 4.22

$$Re_{genHB} = \frac{\rho\, v^{2-n}\, D^n}{\frac{\tau_0}{8}\left(\frac{D}{v}\right)^n + K\left(\frac{3m+1}{4m}\right)^n} 8^{n-1}, \quad \text{jossa} \quad m = \left(\frac{n \cdot K\left(\frac{8v}{D}\right)^n}{\tau_0 + K\left(\frac{8v}{D}\right)^n}\right)^n \tag{4.22}$$

Madlenerin kaavalla voidaan ennustaa erilaisten myötörajan omaavien fluidien virtauksen

painehäviöitä tarkasti Reynoldsin luvun ollessa alle 1 000. [60] Painehäviön tunteminen on tärkeää, kun mitoitetaan tarvittavaa pumppauskapasiteettia optimaalisten virtausolosuhteiden saavuttamiseksi. Ylimitoitettu pumppu voi johtaa ylimääräisiin kustannuksiin sekä energiakulutukseen. Virtauksen kitkahäviöstä johtuva painegradientti voidaan laskea esimerkiksi Darcy-Weisbachin yhtälöllä 4.23. [61]

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{1}{2}\rho f \frac{v^2}{D} \tag{4.23}$$

Kitkahäviö voidaan määrittää vaihtoehtoisesti myös metreinä johtamalla kaava muotoon 4.24

$$h_f = \frac{fLv^2}{2gD}, \tag{4.24}$$

jossa $L$ (m) on putkiston pituus ja $g$ (m/s$^2$) on putoamiskiihtyvyys. Darcyn kitkakerroin $f$ voidaan määrittää Reynoldsin luvusta kaavalla 4.25.

$$f = \frac{64}{Re} \tag{4.25}$$

Kitkahäviöiden lisäksi putkimutkista, venttiileistä ja putken halkaisijan muutoksista syntyy omat kertahäviönsä. Pitkissä monien kilometrien putkistoissa kertahäviöt voivat olla mitättömiä, mutta lyhyissä putkistoissa ne voivat ylittää suorassa putkessa aiheutuvat kitkahäviöt. [62] Newtonisten nesteiden kertahäviöt tunnetaan hyvin, mutta vastaavaa tutkimusta epänewtonisille fluideille ja suspensioille on vähemmän. Aiemmin on arvioitu, että häviöt eivät eroa merkittävästi newtonisten nesteiden häviöistä ja laskennassa voitaisiin hyödyntää samoja arvoja. Sittemmin epänewtonisilla fluideilla on todettu huomattavasti suurempia häviöitä kuin newtonisilla fluideilla. [9] Turian [63] havaitsi, että suspensioiden kertahäviöt ovat käänteisesti verrannollisia yleistettyyn Reynoldsin lukuun.

Etenkin laminaarisilla virtauksilla, joiden Reynoldsin luku on matala, häviöt voivat kasvaa huomattavasti suuremmiksi verrattuna newtonisten aineiden kertahäviöihin. Lisäksi viskoplastisuus ja leikkauspaksunevuus kasvattavat häviöitä [64]. Turbulenttivirtauksessa puolestaan häviöt lähestyvät newtonisten aineiden vakioarvoja. [63] Häviöiden arviointi on haastavaa ja paras käytäntö olisi varmistaa käsiteltävän aineen häviöt tapauskohtaisesti painemittauksilla [9]. Kokeellisesten tutkimusten lisäksi häviöiden mallintamisessa on siirrytty käyttämään edistyneempää laskentaa ja CFD-mallinnusta [65][66][67].

Epänewtonisten suspensioiden virtauksen laskennallinen mallinnus on usein haastavaa. Käytännössä on hyvin vaikeaa selvittää suspensioiden tarkkaa virtausprofiilia, etenkin hartsivesisuspension kaltaiselle aineelle, jonka koostumus ja käyttäytyminen vaihtelevat. Usein epänewtonisia kaksifaasivirtauksia tarkastellaankin homogeenisina seoksina, ja mallinnuksessa käytetään koko seokselle samaa näennäistä tiheyttä ja viskositeettiä. Tällöin voidaan käyttää aiemmin esitettyjä fluidimalleja ja laskentakaavoja. Tästä aiheutuu kuitenkin epätarkkuutta etenkin, jos tarkasteltava suspensio erottuu hyvin herkästi.

[9] Tilanteissa, joissa on tarpeellista tarkastella seosta kaksifaasisena, partikkelien laskeutumista ja virtauksen häviöitä voidaan mallintaa sekä empiiristen että numeeristen laskentamallien avulla. Ne ovat helppokäyttöisiä, mutta sisältävät aina kokeellisia vakioita tai yksinkertaistuksia, mikä asettaa rajoituksia niiden käytölle. CFD-mallinnus (Computational Fluid Dynamics) on monipuolisin ja tarkin tapa mallintaa karkeiden suspensioiden virtausta. CFD-mallinnuksen avulla on onnistuttu mallintamaan luotettavasti suspension konsentraatioprofiilia, nopeutta ja painehäviöitä sekä turbulentti- että laminaarivirtauksille ja niiden väliselle transienttialueelle. Etenkin Eulerin ja Lagrangen menetelmillä on saatu hyviä tuloksia. [45]

# 5. PROSESSILAITTEET JA MITTAUKSET EPÄNEWTONISEN SUSPENSION KÄSITTELYSSÄ

Tässä luvussa perehdytään partikkelisuspensioille soveltuviin pumppu- ja venttiilityyppeihin, joita hyödynnetään tällä hetkellä kiinteytyslaitoksen hartsinkäsittelyjärjestelmässä. Luvussa tutustutaan myös vaihtoehtoisiin prosessilaitteisiin, jotka soveltuvat teoreettisesti ioninvaihtohartsivesisuspension kaltaisten seosten käsittelyyn. Lisäksi tarkastellaan vaihtoehtoisia tilavuusvirran mittausmenetelmiä. Lopuksi käsitellään erilaisia reometrisia mittausmenetelmiä ja niiden soveltuvuutta epänewtonisten suspensioiden viskositeetin ja myötörajan määrittämiseen.

## 5.1 Pumpputyypit

Nykyisen hartsinkäsittelyjärjestelmän molemmat pumput ovat letkupumppuja. Letkupumput ovat syrjäytyspumppuja, jotka toimivat mekaanisen puristuksen ja joustavan letkun avulla. Syrjäytyspumput ovat yleensä parempia viskoosisten aineiden pumppaamisessa kuin esimerkiksi keskipakopumput. Letkupumpussa pyörii roottori, jonka telat puristavat virtausainetta sisältävää letkua. Tämä liike aiheuttaa imun pumpun imupuolelle ja työntää ainetta eteenpäin. Letkupumpun imukapasiteetti vaihtelee laajasti ja tuottokapasiteetti on tyypillisesti välillä 0,001 l/h–50 $m^3$/h. Myös suurempiin tuottoihin kykeneviä erikoissovelluksia on saatavilla. Letkupumput pystyvät tyypillisesti tuottamaan enintään 10 barin paineen, joten ne sopivat parhaiten matalapaineisiin järjestelmiin. On olemassa myös korkeampia paineita tuottavia letkupumppuja, mutta ne ovat harvinaisempia. [68]

Letkupumpun etu verrattuna moniin muihin pumpputyyppeihin on niiden hyvä soveltuvuus korkean viskositeetin aineille sekä tiheille partikkelisuspensioille. Letkupumppu myös tuottaa hyvin matalan leikkausjännityksen virtaavaan aineeseen eikä vahingoita hauraita partikkeleita. Vain letkun sisäpuoli on kosketuksissa virtaavan aineen kanssa, joten se sopii hyvin prosesseihin, joissa halutaan välttää kontaminaatiota ja esimerkiksi radioaktiivisten aineiden käsittelyyn. Letkupumppu on erittäin hyvin tiivis ja vuodon mahdollisuus on pieni, koska ainoa mahdollinen vuototilanne on letkun repeäminen ja irtoaminen. Letkun hajoaminen hallituissa olosuhteissa ja säännöllisesti huollettuna on erittäin epätodennäköistä. Edes hankaavat partikkelit eivät yleensä vaurioita letkua. Lisäksi letkupumppu on itsesyöttävä ja kestää hyvin myös kuivakäyntiä. [68]

Epäkeskoruuvipumppu on myös kiintoainesuspensioiden käsittelyyn soveltuva pumpputyyppi, joka on varteenotettava vaihtoehto ioninvaihtohartsivesisuspension käsittelyyn. Epäkeskoruuvipumppu on letkupumpun tavoin syrjäytyspumppu, joka toimii pakkosyöttöperiaatteella. Pumpussa on korkkiruuvimainen roottori, joka pyörii kumipintaisen staattorin sisällä. Roottori ja staattori asettuvat toisiinsa nähden limittäin, jolloin niiden kierteiden väleihin syntyy suljettuja onteloita. Siirrettävä aine liikkuu onteloissa eteenpäin roottorin pyöriessä ja muodostuu tasainen aksiaalivirtaus. [68] Epäkeskoruuvipumppu ei varsinaisesti tuota painetta niin kuin monet muut pumpputyypit, vaan siirtää ainetta vastusta vastaan. Nesteen viskositeetti sekä roottorin ja staattorin välinen puristus aiheuttavat pumpun paineen. Pumpattavan aineen suurempi viskositeetti vähentää sisäistä vuotoa onteloiden välillä ja siten parantaa pumpun volumetristä hyötysuhdetta. [69]

Epäkeskoruuvipumppu soveltuu monenlaisten aineiden käsittelyyn juoksevista nesteistä erittäin viskoosisiin ja kiintoaineita sisältäviin seoksiin. Isommat pumput voivat kuljettaa 30 mm:n kokoisia kovia partikkeleita tai 100 mm:n pehmeitä partikkeleita. [68] Sillä voidaan pumpata myös leikkausjännitykselle herkkiä tai hankaavia aineita. Pumpun sisäinen kiertonopeus on alhainen, joten se aiheuttaa pumpattavalle aineelle minimaalisen sekoittumisen ja vaahtoutumisen. Epäkeskoruuvipumppuja käytetään paljon vedenkäsittelyssä, sellu- ja paperiteollisuudessa sekä kemianteollisuudessa, koska niillä pystytään pumppaamaan pastoja ja lietteitä tehokkaasti. [69]

Epäkeskoruuvipumpupuja on saatavilla laajalla toiminta-alueella. Ne voivat tuottaa 6–40 barin paine-eron ja tuottaa jopa yli 300 $m^3/h$ virtauksen. Pumpun tuottama paine riippuu suoraan sen pituudesta ja onkaloiden määrästä, koska jokainen onkalo tuottaa yhtä suuren paine-eron ja niiden lukumäärää lisäämällä voidaan kasvattaa myös paine-eroa. Pumpulla on myös hyvä imukorkeus, joka voi olla parhaimmillaan 8 m. Sen vuoksi epäkeskoruuvipumppu sopii pitkiin putkistoihin. [68] Muita epäkeskoruuvipumpun etuja ovat tasainen pulssiton virtaus, hiljainen ääni ja kompakti muotoilu. Se kestää hyvin myös ilmaa ja muita kaasuja pumpattavan nesteen seassa. Epäkeskoruuvipumpun pyörivien osien inertia on pieni, joten se voi toimia huomattavasti muita pyöriviä pumppuja paremmalla suorituskyvyllä myös korkeilla kierrosnopeuksilla. [69]

Epäkeskoruuvipumpun heikkoutena on sen huono kuivakäynnin kestävyys ja suorituskyvyn riippuvaisuus viskositeetista. Operoinnissa on tärkeää varmistaa hyvä täyttö, koska onkalot pitää täyttää kokonaan, jotta pumppu pystyy tuottamaan halutun virtauksen. Epäkeskoruuvipumppu on itsesyöttävä, mutta vaatii hieman painetta tulopuolella, jotta se saa nestettä roottorin kierteisiin. Pumpun nopeuden valinnassa täytyy huomioida pumpattavan aineen viskositeetti. Korkeamman viskositeetin aineilla pumppu täyttyy hitaammin, joten sen pyörimisnopeus täytyy pitää pienempänä. Pumpun nopeus vaikuttaa suoraan sen tuottoon, sillä jokainen kierros tuottaa vakiotilavuusvirran. Epäkeskoruuvipumput soveltuvat myös epänewtonisten aineiden käsittelyyn, ja ne ovatkin yleisiä esimerkiksi erilaisten rasvojen valmistuksessa, jossa tällaiset aineet ovat yleisiä. Epänewtonisten ainei-

den tapauksessa täytyy arvioida aineen näennäinen viskositeetti pumppausolosuhteissa ja suhteuttaa pumpun koko ja toimintapiste siihen. Pumpun staattorin elastomeeripinta kuluu käytössä, ja sen seurauksena staattorin ja roottorin välinen tiiveys pienenee, jolloin myös pumpun tuotto alkaa laskea. [69]

Aiemmin koelaitteistossa on testattu keskipakopumppua näytteenottopumpun tilalla. Se tukkeutui helposti, jos hartsi oli liian paksua. Hartsi kerääntyi pumppuun ja se alkoi käydä tyhjänä. [26] Tämä on tyypillistä keskipakopumpuille, jos pumpattava aine on liian paksua. Usein hyvin viskoosisten ja leikkausherkkien aineiden pumppaamisessa on tehokkaampaa käyttää maltillisia pyörimisnopeuksia tasaisen virtauksen varmistamiseksi. Samaan aikaan on tärkeää ylläpitää tarpeeksi suuri virtausnopeus, jotta aine pysyy liikkeessä, etenkin jos se sisältää kiinteitä partikkeleita, jotka voivat kasautua putken pohjalle. Kannattaa myös välttää liiallista leikkausjännitystä, joka voi vaurioittaa partikkeleita ja aiheuttaa fluidin paksuuntumista. Tämä on helpompi toteuttaa syrjäytyspumpuilla, kuten letku- tai epäkeskoruuvipumpulla. [69]

## 5.2 Venttiilityypit

Tällä hetkellä kiinteytyslaitoksen TT10-järjestelmässä on pallo- ja kalvoventtiilejä. Prosessiteollisuudessa käytetään monenlaisia säätöventtiilejä, mutta tässä luvussa keskitytään pallo-, kalvo- ja letkuventtiileihin, koska niiden arvioitiin olevan parhaat vaihtoehdot ioninvaihtohartsin käsittelyyn.

Palloventtiili on eräänlainen rotaatioventtiili, jossa virtausta hallitaan nimensä mukaisesti pallon- tai puolipallonmuotoisella sulkuelimellä. Pallon läpi kulkee virtauskanava, ja kääntämällä palloa 90 astetta voidaan pysäyttää virtaus. [70] Palloventtiilit voidaan jakaa karkeasti virtauskanavan koon mukaan täysiaukkoisiin tai supistettuaukkoisiin malleihin [71].

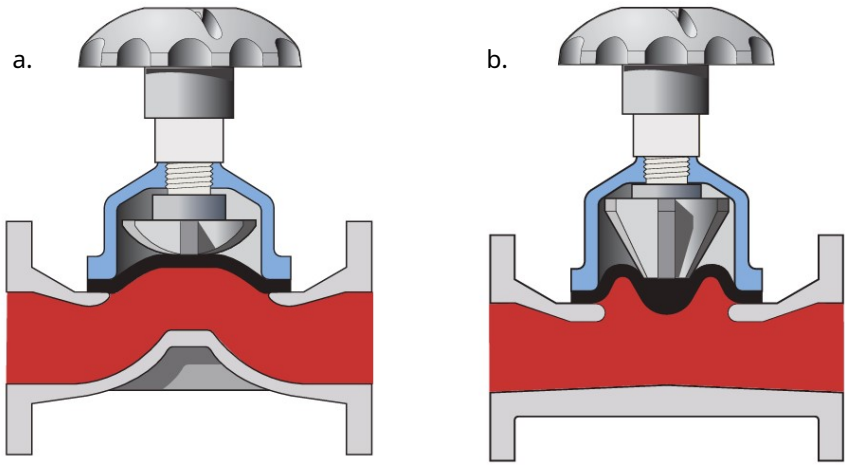
Täysiaukkoisessa venttiilissä pallo on putkistoa suurempi niin, että virtausaukko on yhdenmukainen putkikoon kanssa. Tämä mahdollistaa erinomaisen virtauskapasiteetin sekä hyvin pienen painehäviön. Lisäksi suurempi virtauskapasiteetti pienentää tukkeutumisen todennäköisyyttä. Supistettuaukkoisessa venttiilissä pallo on pienempi kuin täysaukkoisessa ja virtausaukko on usein yhden putkikoon verran putkistoa pienempi. Supistettuaukkoiset venttiilit ovat kompaktimpia ja edullisempia kuin täysiaukkoiset venttiilit, minkä vuoksi niitä myös käytetään paljon. Kuitenkin täysiaukkoinen venttiili on parempi valinta prosesseissa, joissa halutaan saavuttaa mahdollisimman häiriötön virtaus ja pieni painehäviö. Aukko voi olla myös soikion tai V-kirjaimen muotoinen, jolloin puhutaan segmentoidusta palloventtiilistä. Segmentoiduilla venttiileillä pystytään kontrolloimaan virtausta tarkemmin kuin perinteisillä palloventtiileillä. [71]

Palloventtiilit ovat yleisiä sekä säätöventtiileinä että sulkuventtiileinä, ja niitä käytetään monissa teollisissa sovelluksissa niiden kestävyyden, edullisuuden ja helpon asennet-

tavuuden vuoksi. Pyyhkäisymäinen sulkumekanismi sekä suoraviivainen virtauskanava tekevät siitä sopivan lietteille ja kiintoainesuspensioille. Kuitupitoiset seokset voivat aiheuttaa haasteita, jos pitkät kuidut jäävät suljetun venttiilin väliin. Pallomaisten pienten partikkelien tapauksessa tämä ei ole ongelma [72]. Herkästi tukkeutuville aineille tulisi valita venttiili, jossa on mahdollisimman vähän mutkia ja kulmia, joihin partikkelit voivat kerääntyä, eli täysaukkoinen venttiili on sopivin vaihtoehto. [71]

Kalvoventtiili toiminta perustuu kumi- tai muovikalvoon, joka puristetaan venttiilin pintaa vasten. Niitä operoidaan pyörittämällä vertikaalista akselia, josta voima siirtyy kompressoriin, joka vuorostaan painaa kalvoa kiinni. Kalvoventtiileitä käytetään sekä sulkuventtiileinä että virtauksen hallinnassa, sillä niitä voidaan säätää hyvin tarkasti. Jos venttiiliä käytetään paljon kuristuksessa, kalvo voi kulua nopeammin, mikä lisää huoltotarpeita. Etenkin kiintoainepartikkelit voivat kuluttaa kalvoa ja venttiilin pintaa, mutta venttiilin materiaalit voidaan valita virtaavan aineen perusteella tarpeeksi kestäviksi. Kalvoventtiileitä voidaan käyttää kohtuullisissa lämpötiloissa ja paineissa, mutta ne eivät sovi korkeapaineisiin prosesseihin. Ne aiheuttavat suhteellisen pienen painehäviön ja ovat siksi hyvä valinta matalapaineisille prosesseille. Kalvoventtiilit soveltuvat etenkin korroosiota aiheuttaville aineille ja tarkkaa hygieniaa vaativiin prosesseihin. Vain sulkukalvo on kosketuksissa virtaavan aineen kanssa ja toimii tiivisteenä ja vuotoesteenä venttiilin sisäosan ja sulkumekanismin välillä, mikä tekee kalvoventtiilistä erittäin tiiviin. [72]

Yleisimmin käytetyt kalvoventtiilit ovat weir-tyyppisiä. Niiden rungossa on sulkukohdassa korotettu osa, joka lyhentää kalvon sulkuliikerataa ja siten vähentää huoltotarvetta ja pidentää kalvon elinikää. Toisaalta rakenteessa oleva mutka hankaloittaa virtausta venttiilin läpi etenkin, jos virtaava aine on paksua tai sisältää kiinteitä partikkeleita. On olemassa myös kalvoventtiileitä, joissa on suora virtausreitti. Ne aiheuttavat vähemmän häiriötä virtaukseen ja soveltuvat paremmin viskoosisille tai kiintoaineita sisältäville aineille. [70] Weir-tyyppisen ja suoran kalvoventtiilin rakenteet on esitetty kuvassa 5.1.




***Kuva 5.1.*** *a. Weir-tyyppisen ja b. suoran kalvoventtiilin rakenteet [73]*

Suoranmallisilla kalvoventtiileillä on monia etuja, mutta ne eivät kestä yhtä korkeita paineita kuin weir-tyyppiset venttiilit. Suorien kalvoventtiilien maksimikäyttöpaine on noin 60 % weir-tyyppisten venttiilien paineesta. [71] Kiinteytyslaitoksen TT10-järjestelmässä käytössä olevat kalvoventtiilit ovat weir-tyyppiä eivätkä siten sovellu parhaiten tukkeutumiselle alttiin ioninvaihtohartsin käsittelyyn.

Letkuventtiilissä aine virtaa joustavan letkun läpi ja letkun ympärillä on metallinen runko. Letkun ja rungon välissä on joko ilmaa tai nestettä, jonka painetta säätämällä letkua puristetaan kiinni. Vaihtoehtoisesti letku voidaan sulkea mekaanisesti puristamalla se kahden telan väliin. [71] Kun letkun halkaisija on sama kuin ympäröivällä putkistolla, se aiheuttaa täysin auki ollessaan hyvin pienen painehäviön [72]. Yksinkertaisen rakenteen ja esteettömän virtausreitin vuoksi letkuventtiilit soveltuvat erittäin hyvin erilaisille lietteille, kuluttaville aineille sekä kiintoainetta sisältäville nesteille [70]. Noin 60 % letkun pituudesta on puristuksessa venttiilin ollessa kiinni. Siksi letkuventtiilit pystyvät sulkeutumaan täysin tiiviisti kiintoainepartikkelien ympärille, verrattuna moniin muihin venttiilityyppeihin, joissa sulkualue on huomattavasti kapeampi. [71]

Paineilmalla tai nesteellä säädettävät letkuventtiilit soveltuvat parhaiten sulkuventtiileiksi, ja niiden säätäminen kuristuksessa voi olla hankalaa. Rajoittavin tekijä letkuventtiilien käytössä on niiden huono paineenkestävyys. Ilmalla tai nesteellä säädettävät venttiilit kestävät yleensä enintään 10 baarin paineen, kun taas mekaanisesti säädettävät voivat kestää jopa 50 baarin paineen. [71] Myös pulssimaiset virtaukset tai alipaine voivat aiheuttaa ongelmia letkuventtiilin käytössä, jos letku romahtaa paineen vaikutuksesta. Tämä voidaan estää tuetulla rakenteella, jossa letku on kiinni sitä ohjaavassa rungossa. [72]

Samoin kuin kalvoventtiileillä, myös letkuventtiileillä on hyvin pieni vuoto- ja kontaminaatioriski. Ainoastaan letku on kosketuksissa virtaavan aineen kanssa eikä sulkumekanismin kautta ole mahdollista vuotoreittiä. Jos letku rikkoontuu, neste purkautuu metallisen rungon sisään ympäristön sijaan. Lisäksi letkuventtiilit kestävät erittäin hyvin korroosiota ja sopivat erinomaisesti aineille, jotka kuluttavat metallia. Vähäinen painehäviö ja luotettava sulkeutuminen tekevät letkuventtiileistä ideaalisia sulkuventtiileitä. Mekaanisesti toimivina ne soveltuvat myös virtauksen kuristamiseen matalapaineisissa järjestelmissä. [71]

Muut venttiilityypit, kuten luisti-, istukka-, tulppa- ja läppäventtiilit, eivät sovellu ioninvaihtohartsinkaltaisten kiintoainesuspensioiden käsittelyyn joko mutkikkaan virtauskanavan tai huonojen säätömahdollisuuksien vuoksi [71].

## 5.3 Tilavuusvirran mittausmenetelmät

Kaksifaasisten suspensiovirtausten ja epänewtonisten aineiden tilavuusvirran mittaaminen on haastavaa, koska virtausprofiilit, faasien jakaumat ja reologiset ominaisuudet vaih-

televat voimakkaasti. Perinteisten painehäviöön perustuvien menetelmien, eli venturiputki-, kuristuslevy- ja rotametrimittausten, on todettu olevan epäkäytännöllisiä voimakkaasti leikkausohenevien nesteiden virtauksessa, koska niiden painehäviö ei riipu yhtä voimakkaasti tilavuusvirrasta kuin newtonisten nesteiden. Niiden käyttö on mahdollista, mutta vaatii kalibroinnin käytetylle nesteelle, mikä on vaikeaa, jos nesteen reologiset ominaisuudet ovat aikariippuvaisia tai muuttuvat olosuhteiden vaihtuessa. [9]

Usein epänewtonisten nesteiden virtausmittauksessa suositaan sähkömagneettista mittausta, joka soveltuu monenlaisille nesteille ja seoksille kunhan ne ovat sähköä johtavia [9]. Fyrippi et al. totesivat tutkimuksessaan vain 1 % poikkeamia sähkömagneettisilla mittareilla leikkausohenevien nesteiden transienttivirtauksessa. [74]. Toisaalta lietteiden virtausmittauksessa on havaittu jopa 20 % epätarkkuuksia [75]. Sähkömagneettisten mittausten epätarkkuudet korostuvat heterogeenisten seosten transienttivirtauksessa. Täysin kehittyneessä homogeenisessä laminaari- tai turbulenttivirtauksessa mittatarkkuus on yleensä hyvä. [74]

Virtausmittareilla, jotka ovat herkkiä virtausprofiilille, kuten ultraäänimittareilla, on vaikeuksia mitata epänewtonisten nesteiden tilavuusvirtaa tarkasti etenkin transienttivirtauksessa, koska epänewtonisten nesteiden virtausprofiili on erilainen kuin newtonisilla nesteillä. Tulosten poikkeamat voivat olla jopa 15 %. [74] Markkinoilla on myös erityisesti lietteille kehitettyjä sähkömagneettisia ja ultraäänivirtausmittareita.

Coriolis-mittausten on todettu olevan luotettavia sekä lietteiden että epänewtonisten nesteiden virtauksessa, ja niiden mittaustuloksissa ei ole havaittu lainkaan poikkeamaa edes leikkausohenevien nesteiden transienttivirtauksessa. Coriolis-mittaus perustuu suoraan massavirran mittaamiseen, minkä vuoksi virtausprofiilin muutokset eivät vaikuta sen tarkkuuteen. [74] Lietteiden virtauksessa voi kuitenkin esiintyä jopa 10 % epätarkkuuksia, jos virtaus on mitta-alueen alemmassa 40 %:ssa [76].

Tarkimpien tulosten saamiseksi kaksifaasisten seosten virtausmittauksissa on käytetty yhdistelmiä erilaisista mittausmenetelmistä. Mittauksia tuetaan usein numeerisilla malleilla tai CFD-simulaatioilla, jolloin voidaan saavuttaa korkea tarkkuus ja luotettavuus. Zhang et al. esittivät sähköiseen resistiivisyystomografiaan (ERT) perustuvan mittauksen ja ultraääni-Doppler-sensorin yhdistelmän, jolla saavutettiin 6,3 % tarkkuus kvartsihiekan ja veden seoksella [77]. ERT-mittaus on yhdistetty myös sähkömagneettiseen mittaukseen onnistuneesti hiekan ja veden seokselle [78]

## 5.4 Reologiset mittausmenetelmät

Viskositeettia mitataan yksinkertaisimmillaan viskosimetreillä, jotka jakautuvat kapillaari- ja rotaatiotyyppeihin. Kapillaariviskosimetrit perustuvat Poiseuille-virtaukseen, jonka periaatteiden mukaisesti viskositeetti voidaan määrittää kapillaarin päiden välisen paine-eron

ja virtauksen avulla. Tämä menetelmä soveltuu vain newtonisille nesteille, koska leikkausnopeus kapillaarin läpi ei ole vakio. [79]

Rotaatioviskosimetrit toimivat pyörittämällä nesteeseen upotettua instrumenttia ja mittaamalla pyörittämiseen vaadittavan vääntömomentin. Tyypillinen versio koostuu sisäkkäisistä sylintereistä, joista toista pyöritetään ja mitattava neste on sylitnerien välisessä tilassa. [80] Rotaatioviskosimetrit perustuvat Couette-virtaukseen. Couette-virtauksella tarkoitetaan kahden eri nopeudella liikkuvan levyn tai sisäkkäisten sylinterien välissä olevan nesteen virtausta. Couette-analogian mukaan nopeusjakauma raossa on lineaarinen ja leikkausnopeus raon yli on vakio. Monissa käytännön sovelluksissa, kuten viskosimetreissä, tällä analogialla voidaan yhdistää virtaus pyörimisnopeuteen sekä vääntömomenttiin. Analogian avulla voidaan laskea leikkausnopeus tai leikkajännitys eri etäisyyksillä geometrian sisällä. [81][82]

Perinteisillä viskosimetreilla ei pystytä hallitsemaan leikkausnopeutta ja tulokseksi saadaan vain yksi viskositeetin arvo. Ne eivät siis sovellu monimutkaisten epänewtonisten nesteiden mittaamiseen, jos halutaan saada tietoa fluidin käyttäytymisestä eri tilanteissa. Lisäksi useimpien viskosimetrien mittausalue ei riitä hyvin jäykkien aineiden ominaisuuksien mittaamiseen. [79]

Reometrit ovat hyödyllisempiä epänewtonisten fluidien viskositeettimittauksissa, koska niillä voidaan säädellä leikkausnopeutta tarkasti. Tämä on tärkeää etenkin tutkittaessa epänewtonisia fluideja, joiden näennäisen viskositeetin arvo muuttuu leikkausnopeuden mukaan. Säätömahdollisuuden vuoksi reometrilla voidaan mitata myös myötöraja mittaamalla leikkausjännitys, jolla aine lähtee liikkeelle. Rotaatioreometrin toimintaperiaate on samanlainen kuin rotaatioviskosimetrillä. [83]

Rotaatioreometri, jossa käytetään kartio- ja levy -geometriaa, on yksi ainoista instrumenteista, jolla voidaan mitata epänewtonisten fluidien absoluuttisia viskositeettiarvoja ilman korjaustarvetta. [79] Toisaalta kartio- ja levy -geometria ei sovellu kaikille kompleksisille kiinteitä partikkeleita sisältäville seoksille, koska kartion ja levyn välinen rako on todella kapea. Lisäksi laitteen asettelu vaatii tarkkuutta ja sen käytössä tapahtuu helposti virheitä. Näiden vaikeuksien välttämiseksi teollisuudessa suositaan usein muita vaihtoehtoja, kuten Brookfield-viskosimetrejä. [35]

Brookfield-viskosimetri toimii kuin rotaatioreometri tai viskosimetri, jossa sylinterinmuotoiseen näyteastiaan upotettua lapaa pyöritetään mitattavassa nesteessä. Laitteen pyörimisnopeutta voidaan säätää ja tutkia viskositeettia eri olosuhteissa. Viskosimetri mittaa vääntömomentin, joka tarvitaan valitun pyörimisnopeuden saavuttamiseksi ja määrittää niiden avulla viskositeetin. Myös Brookfield-viskosimetrin avulla voidaan määrittää aineen myötöraja käyttämällä hyvin matalaa pyörimisnopeutta. [84][85]

Brookfield-viskosimetri on erittäin yleinen työkalu käytännön sovelluksissa, vaikka sillä

ei voida saavuttaa täysin absoluuttisia tuloksia. Oikeaa geometriaa, kuten kapean raon siiveke-geometriaa, käyttäen Brookfield-viskosimetrillä voidaan saavuttaa hyvä approksimaatio absoluuttisesta viskositeetista. Usein saatu leikkausnopeus- ja viskositeettidata vaatii kuitenkin korjausta. [82][35]

Vaihtoehtoisia mittalaitteita ovat myös palloviskosimetrit, mikrofluidiset viskosimetrit ja ultraääneen tai värähtelyyn perustuvat laitteet. Ne ovat helppokäyttöisiä, mutta niihin liittyy merkittäviä oletuksia, joten niiden luotettavuus epänewtonisten aineiden mittauksissa on kyseenalaista. [79]

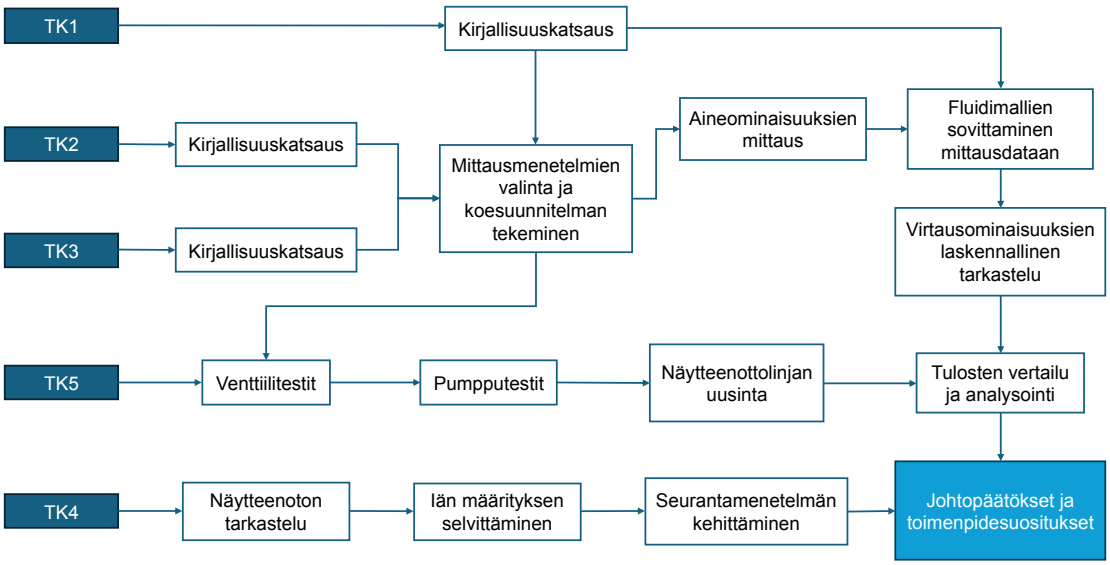
Suspensioden viskositeettia ja myötörajaa voidaan mitata viskometreillä tai reometrillä samalla tavalla kuin muidenkin fluidien. Ongelmaksi voi muodostua seoksen kaksifaasisuus. Lisäksi suuret partikkelit voivat aiheuttaa seinäliukuman, jossa seinämän lähellä aine virtaa eri nopeudella kuin muualla seoksessa. [86] Partikkelien epätasainen sekoittuminen tai niiden aiheuttama seinäliukuma voidaan huomioida sekoittamalla suspensiota ennen mittausta sekä käyttämällä tiettyä mittavälinettä, geometriaa tai karheaa mittavälineen pintaa. [87] [86]

# 6. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tässä luvussa esitellään tutkimuksen strategia sekä käytetyt menetelmät ja koelaitteet. Hartsikoeajoissa käytetty koejärjestelmä ja siihen tehdyt muutokset sekä testien koejärjestelyt käydään myös läpi. Lisäksi perustellaan, miksi tehtyihin muutoksiin ja valintoihin päädyttiin. Myös reologisissa mittauksissa käytetyt laitteet ja menetelmät avataan tässä luvussa. Viimeisenä esitetään mittaustuloksiin sovitetut fluidimallit sekä suoritetussa putkivirtauslaskennasssa käytetyt menetelmät.

## 6.1 Tutkimusstrategia

Työn tutkimusstrategia on esitetty kuvassa 6.1, josta nähdään, miten tutkimuskysymyksiä lähestyttiin tässä työssä ja millä keinoin niihin vastataan.




***Kuva 6.1.*** *Tutkimusstrategia*

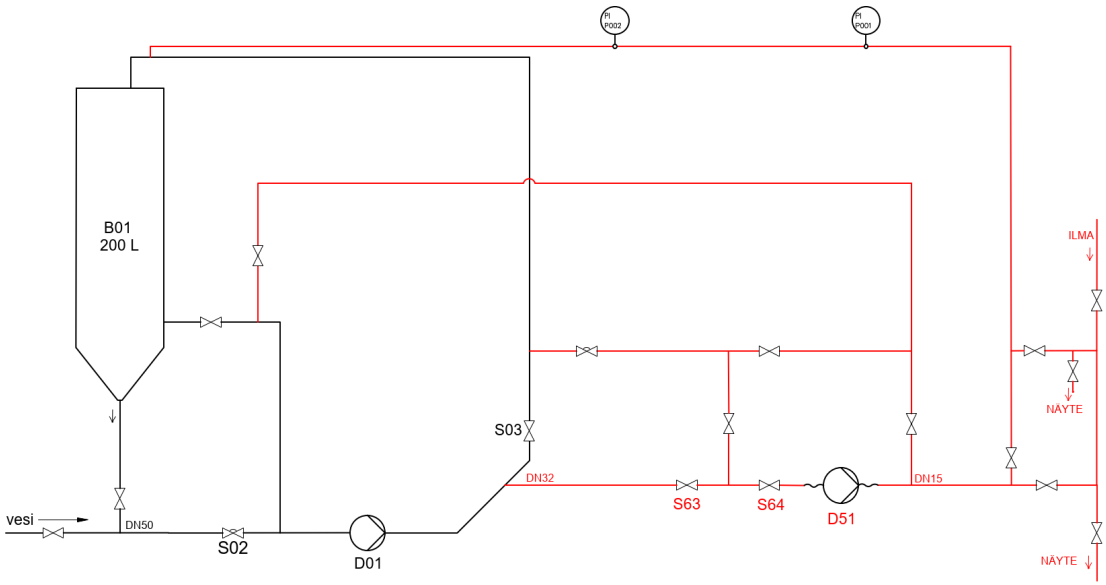
Tutkimuskysymyksiä 1–3 pohjustettiin kirjallisuuskatsauksen muodossa työn aiempien lukujen muodostamassa teoriaosuudessa. Teoriaosuuden pohjalta tehtiin myös valinnat koejärjestelyistä ja mittausmenetelmistä. Tutkimuskysymykseen 4 haettiin vastauksia Loviisan voimalaitoksen asiantuntijoiden ja muun taustatiedon avulla. Varsinaiset vastauk-

set kaikkiin viiteen tutkimuskysymykseen annetaan kokeellisen osuuden ja laskennallisen tarkastelun perusteella työn tuloksissa luvussa 7.

## 6.2 Koejärjestelmä

Aiemmin toteutetun diplomityön yhteydessä rakennettiin Loviisan ydinvoimalan kiinteytyslaitoksen hartsinkäsittely- ja näytteenottojärjestelmää vastaava koelaitteisto, joka mahdollistaa järjestelmämuutosten testauksen edullisemmin ja turvallisemmin. Oikeaan prosessijärjestelmään muutosten tekeminen on haastavampaa hartsin radioaktiivisuuden vuoksi. Laitteiston on todettu vastaavan lähes täysin oikeaa järjestelmää, ja sillä saatiin tuotettua vastaavia ongelmia, kuin kiinteytyslaitoksella esiintyy. [26] Tässä työssä laitteistoon tehtiin muutoksia, joilla pyrittiin parantamaan ioninvaihtohartsin virtausta ja varmistamaan näytteenoton onnistuminen.

Koejärjestelmän alkuperäinen konfiguraatio on kuvattu tarkemmin Toivasen diplomityössä [26] ja esitetty kuvassa 6.2. Järjestelmä vastaa toiminnallisuuden kannalta olennaisimmilta osilta LOKIT:n TT10-järjestelmää. Pääkierto koostuu 200-litraisesta hartsisäiliöstä, letkupumpusta (kuvassa D01) sekä niiden välisestä muovisesta kierrätysputkistosta ja venttiileistä. Tilarajoitusten vuoksi putkisto ei ole kaikilta osin aivan yhtä korkea ja pitkä kuin LOKIT:n järjestelmä.




***Kuva 6.2.*** *Alkuperäisen koejärjestelmän PI-kaavio (näytteenottokierto merkitty punaisella)*

Näytteenottokierto on lähes identtinen kuin LOKIT:lla, mutta hieman lyhyempi. Myös siihen kuuluu letkupumppu (kuvassa D51), näytteenoton ohituslinja sekä useita venttiilejä sisältävä muoviputkisto. Näytteenottoyhteiden ja näytteenoton ohituslinjan haaroituksissa

kolmitieventtiilien tilalla on kaksi tavallista palloventtiiliä. Koelaitteiston putket ovat PVC-muovia, jonka pinnankarheus on pienempi kuin TT10-järjestelmän putkissa, jotka ovat ruostumatonta terästä.

Koejärjestelmässä käytettiin LEWATIT MonoPlus S 108 H kationinvaihtohartsia, joka on ominaisuuksiltaan hyvin samanlainen kuin Loviisassa käytetyt Puroliten hartsit. Niiden ominaisuuksissa on kuitenkin joitain eroja, jotka on esitetty taulukossa 6.1. Merkittävin eroavaisuus on hartsipartikkelien koko ja kokojakauma. Lewatitin hartsi on keskimäärin pienempää sekä lähes monodisperssiä, yhdenmukaisuuskertoimen ollessa 1,05. [88] Mitä lähempänä yhdenmukaisuuskerroin on yhtä, sitä yhdenmuotoisempia hartsipartikkelit ovat. Puroliten hartsien koot vaihtelevat enemmän, ja niiden yhdenmukaisuuskerroin on 1,7. [15][16] Kuitenkin Lewatitin hartsi oli saatavuuden ja tutkimuksen budjetin huomioon ottaen paras vastine Loviisassa kiinteytettävälle hartsille.

***Taulukko 6.1.*** *Ioninvaihtohartsien ominaisuuksia*

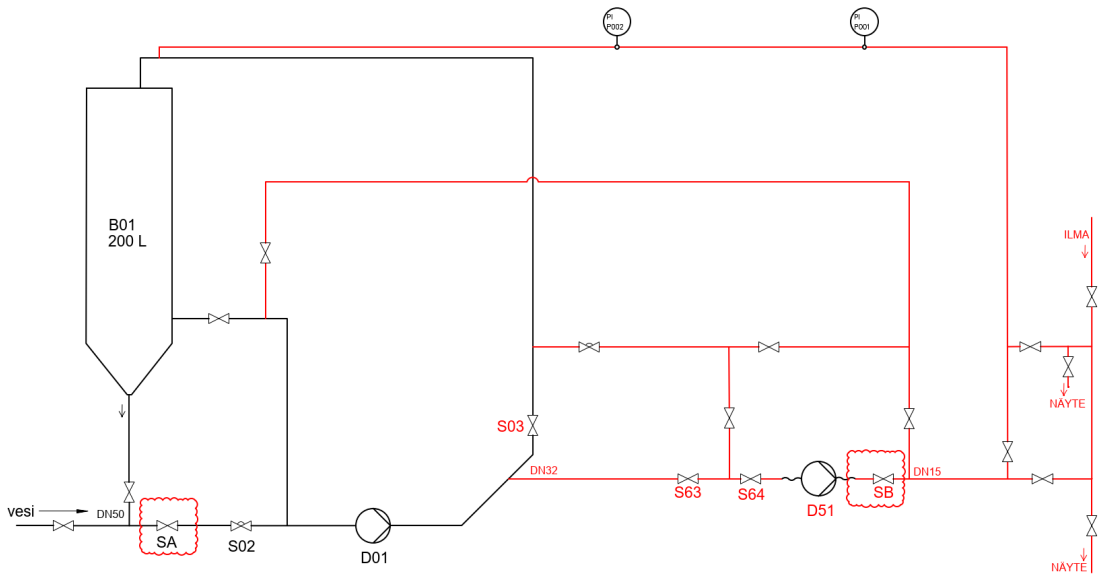
| **Hartsi** | **MonoPlus S 108 H** [88] | **Purolite NRW100** [15] | **Purolite NRW400** [16] |
|---|---|---|---|
| Rakenne | Geelimuotoinen | Geelimuotoinen | Geelimuotoinen |
| Partikkelikoko [µm] | 600-700 | 425-1200 | 425-1200 |
| Yhdenmukaisuuskerroin | 1,05 | 1,7 | 1,7 |
| Kosteusisältö [%] | 47-53 | 51-55 | 48-54 |

Täysin vastaavan hartsin löytäminen olisi mahdotonta, koska kiinteytettävä hartsi on käytettyä ja vähintään 20 vuotta vanhaa. Pelkästään käytön aikana hartsi kuluu, ja sen pinnasta tulee epätasainen, mikä voi vaikuttaa hartsin reologisiin ominaisuuksiin, kuten viskositeettiin ja myötörajaan. Käytön jälkeisen varastoinnin aiheuttamia muutoksia hartsiin on mahdotonta arvioida ilman tarkempaa tutkimusta, mutta käyttökokemusten perusteella ikääntyminen on muuttanut hartsin ominaisuuksia huomattavasti. Edellisissä tutkimuksissa havaittiin LOKIT:n ongelmia vastaavaa testihartsin kasaantumista ja pakkaantumista putkistossa. Havaintojen perusteella voidaan olettaa, että pienistä eroavaisuuksista huolimatta hartsit käyttäytyvät lähes samalla tavalla.

Yksi suurimmista eroista koelaitteiston ja LOKIT:n TT10-järjestelmän välillä on, että koelaitteiston säiliössä ei ole sekoitinta, toisin kuin LOKIT:lla. Se voi aiheuttaa veden kerrostumisen hartsin päälle, jolloin putkistoon virtaa melko kuivaa hartsia. Sekoittimen puute koelaitteistossa voi vastata jopa paremmin todellista tilannetta, koska hartsia ei yleensä saada sekoitettua kunnolla LOKIT:n nykyisellä sekoittimella. Lisäksi koelaitteistossa käytettyjen putkimutkien ja taivutusten säteet ovat pienemmät kuin TT10-järjestelmässä.

## 6.3 Venttiilityyppien ja venttiiliasentojen testaus

Koelaitteistossa testattiin erilaisten venttiilityyppien toimintaa sekä venttiiliasentojen vaikutusta virtaukseen. Aiemmin venttiilien S02 ja S63 (kuva 6.2) asentojen on havaittu olevan kriittisiä hartsin virtauksen sujuvoittamisessa. LOKIT:n järjestelmässä venttiiliä S02 voidaan käyttää ainoastaan sulkuventtiilinä eikä virtauksen säädössä, toisin kuin koejärjestelmässä on tehty. Kiinteytyslaitoksella on suunniteltu säätöventtiilin lisäämistä, mikä mahdollistaisi koelaitteistolla hyväksi havaitun virtauksen säätämisen myös oikeassa järjestelmässä. Tätä testattiin koelaitteistolla lisäämällä kuvan 6.3 mukaisesti palloventtiili SA pääkiertolinjaan ennen venttiiliä S02. Tällä tavalla voitiin myös verrata kalvoventtiilin ja palloventtiilin vaikutusta ioninvaihtohartsin virtaukseen. Samalla lisättiin palloventtiili SB näytteenottopumpun ulostuloon lähelle pumppua. Sillä haluttiin testata pumpun ulostulon rajoittamisen vaikutusta näytteenottokiertoon. Etenkin letkupumpun ulostulovirtauksen säätö saattaa tasata pulssimaista virtausta ja putkiston painetta.




***Kuva 6.3.*** *Venttiilitestien PI-kaavio (näytteenottokierto on merkitty punaisella)*

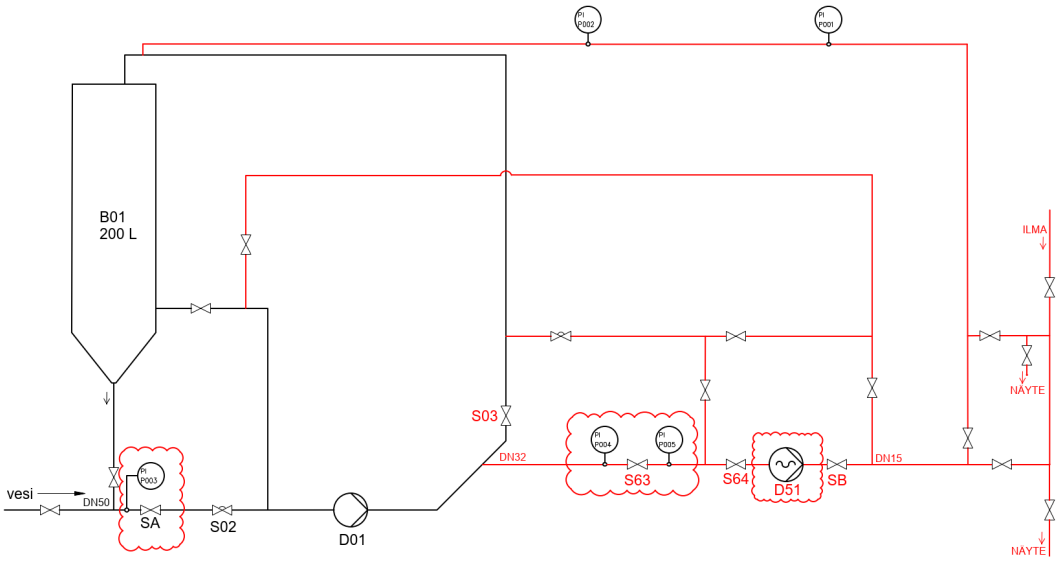
Alkuperäisen suunnitelman mukaan oli tarkoitus testata myös letkuventtiileitä kaikkien säädettävien venttiilien tilalla, jotta niiden toimivuutta ioninvaihtohartsivirtauksessa olisi voitu testata käytännössä. Teoriassa ne soveltuvat erinomaisesti tällaisille aineille. Ajan puutteen vuoksi nämä jätettiin pois koesuunnitelmasta. Lisäksi projektin aikataulun ja budjetin rajoissa oli saatavilla vain paineilmalla ohjattavia letkuventtiileitä, joiden säätömahdollisuudet ovat huonot.

Venttiilitesteissä säädettiin venttiilien SA ja SB asentoja. S63-venttiili pidettiin 50 % auki, koska se on havaittu parhaaksi asennoksi aiemmin [26]. Kaikkien koelaitteistolla suoritettujen virtaustestien kesto oli 10 minuuttia. Putkisto huuhdeltiin vedellä jokaisen testin vä-

lissä, jotta testien aikana putkistoon mahdollisesti kasautuneet hartsit eivät vaikuttaneet seuraaviin testeihin. Testien alussa putkisto oli täytetty vedellä ja venttiilit olivat valmiiksi säädettynä testattavaan asentoon. Kaikkien koejärjestelmällä tehtyjen testien koeohjelmat tuloksineen löytyvät liitteestä A.

## 6.4 Epäkeskoruuvipumpun testaus

Järjestelmän pumput ovat yksi isoimmista tekijöistä hartsinkäsittelyjärjestelmän toiminnassa. Aiemmin sekä pääkierron annostelupumppu että näytteenottokierron pumppu ovat olleet letkupumppuja. Vaikka letkupumppu onkin monilta ominaisuuksiltaan sopiva hartsinkaltaisten viskoosisten ja kiinteitä partikkeleita sisältävien seosten pumppaamiseen, haluttiin testata myös epäkeskoruuvipumppua, joka soveltuu teoriassa hyvin tällaisille aineille. Ruuvipumppua testattiin näytteenottopumpun tilalla. Pumppumuutos ja testeihin lisätyt painemittausten sijainnit ovat korostettuina kuvassa 6.4.




***Kuva 6.4.*** *Epäkeskoruuvipumpputestien PI-kaavio (näytteenottokierto on merkitty punaisella)*

Koejärjestelmässä käytettyjen pumppujen tekniset tiedot verrattuna LOKIT:n pumppuihin on listattu taulukossa 6.2. Pumppujen tuotoissa on eroja järjestelmien välillä. Testatun epäkeskoruuvipumpun maksimituotto on 1300 l/h 2 bar paineella eli yli kaksinkertainen edelliseen letkupumppuun verrattuna. Epäkeskoruuvipumpun tiedot on annettu virtausaineelle, jonka viskositeetti on 100 mPa· s. Muiden pumppujen tiedot ovat vedelle eli 1 mPa· s viskositeetille. Pumpun todellinen tuotto voi pudota reilustikin suunnitteluarvoista, kun käsitellään referenssiainetta korkeamman viskositeetin aineita.

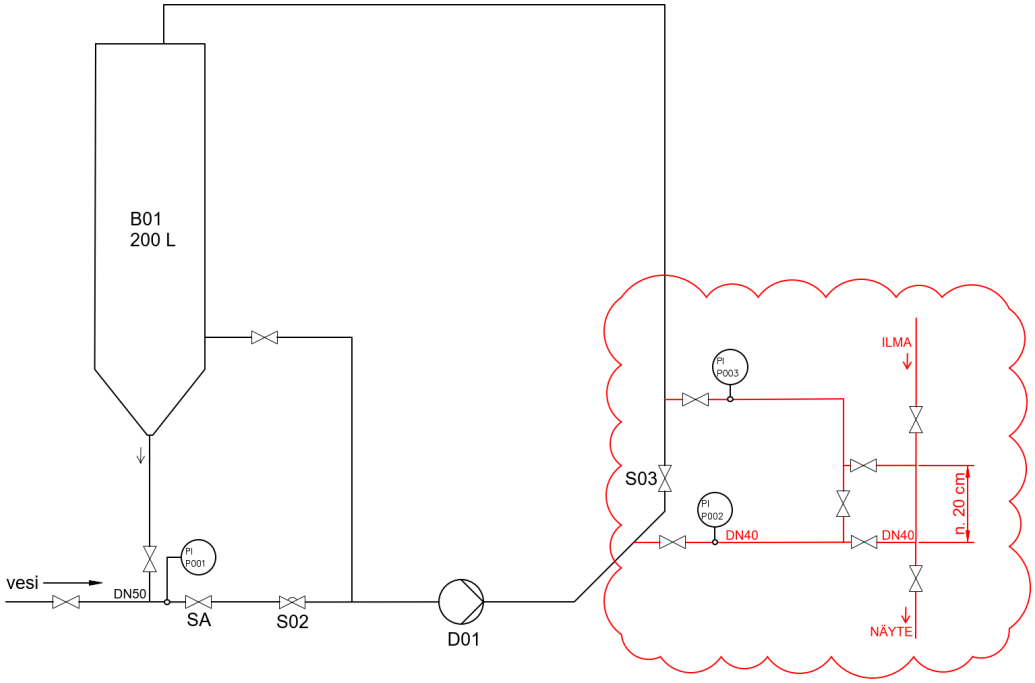
***Taulukko 6.2.*** *Pumppujen tekniset tiedot*

| Pumppu | Teho [kW] | Koko [mm] | Paine [bar] | Max/nom. tuotto [$m^3$/h] |
|---|---|---|---|---|
| TT10 Annostelu letkupumppu | 4 | 50 | 8 | 6 / 4 |
| TT10 Näytteenotto letkupumppu | 0,55 | 15 | 8 | 0,24 |
| Koejärjestelmä Annostelu letkupumppu | 0,37 | 27 | 2 | 2,2 / 1,4 |
| Koejärjestelmä Näytteenotto letkupumppu | 0,37 | 15 | 2 | 0,5 / 0,32 |
| Koejärjestelmä Näytteenotto ruuvipumppu | 1,5 | - | 2 | 1,3 / 0,6 |

Kun epäkeskoruuvipumppua testattiin asentamisen jälkeen, havaittiin, että virtaus toimii aiempaa sujuvammin myös S63-venttiilin ollessa täysin auki. Letkupumpun ollessa käytössä, venttiilin avauman piti olla 50–75%, jotta hartsi saatiin virtaamaan näytteenottokierrossa. Tämän vuoksi palloventtiilien SA ja S63 asentojen vaikutuksen tutkimiseen yhdessä epäkeskoruuvipumpun kanssa. Venttiilitesteissä, joissa kuristettiin näytteenottopumpun jälkeistä virtausta, havaittiin, että virtaus hidastuu merkittävästi tai lähes pysähtyy, jos avauma on 50 % tai pienempi. Tämän vuoksi epäkeskoruuvipumpun ulostuloa ei haluttu rajoittaa enempää kuin 75 % venttiiliavaumaan. Epäkeskoruuvipumppu ja letkupumppu ovat kumpikin syrjäytyspumppuja, joissa vastapaine voi aiheuttaa häiriötä ja ruuvipumpun tapauksessa sisäistä vuotoa, joka pienentää pumpun tuottamaa tilavuusvirtaa. Esimerkiksi keskipakopumpun virtausta ja toimintapistettä on järkevämpää säätää kuristamalla ulostuloa. Syrjäytyspumpuissa on hyödyllisempää säätää virtausta muuttamalla pumpun pyörimisnopeutta. [69]

## 6.5 Näytteenottolinjan uusinta

Viimeisenä muutoksena koejärjestelmään tehtiin kuvan 6.5 mukainen muutos näytteenottokiertoon. Koko näytteenottokierto rakennettiin uudelleen lyhyemmäksi putkistoksi ilman erillistä näytteenottopumppua. Kiinteytyslaitoksella on rajallisesti tilaa ja realistiset vaihtoehdot uudelle putkistolayoutille ovat vähissä ilman suurempaa muutosta myös muihin putkiston osiin. Uusi näytteenottokierto suunniteltiin mahdollisimman lyhyeksi ottaen huomioon, mihin sijaintiin uusi näytteenottopiste mahtuisi kiinteytyslaitoksella.




***Kuva 6.5.*** *Koejärjestelmän PI-kaavio uudistetulla näytteenottokierrolla (näytteenottokierto on merkitty punaisella)*

Haaroitus tehtiin samasta kohdasta, josta aiempi näytteenottolinja oli haaroitettu. Kohta on sopiva, koska putki kulkee vinosti ylöspäin. Silloin myös putkiston pohjalla liikkuvat kiinteät aineet ohjautuvat paremmin näytteenottolinjaan, jos hartsi ei ole täysin sekoittunut veteen. Tämä helpottaa tarpeeksi suuren hartsiosuuden saamista näytteeseen. Hartsijäte sisältää myös krudeja, eli primääripiirin radioaktiivisia korroosiotuotteita, joiden mukaan saaminen on tärkeää näytteen edustavuuden kannalta. Ne ovat raskaita partikkeleita ja painuvat helposti pohjalle. Haaroitus on myös lähellä pumppua, jolloin virtauksen paine ja sekoittuneisuus ovat parhaimmillaan. Lisäksi loiva haaroituskulma aiheuttaa pienemmän virtausvastuksen verrattuna esimerkiksi 90° kulmaan.

Uudessa näytteenottolinjassa käytettiin DN40-kokoista muoviputkea DN15-putken sijaan, sillä pienen putkikoon oletetaan olevan merkittävä tekijä hartsin näytteenoton haasteissa. DN40-putken sisähalkaisija on 36 mm eikä ihan riitä täyttämään IAEA:n suositusta 40 mm halkaisijasta hartsinkäsittelyjärjestelmissä käytettäville putkille [3]. Ero on kuitenkin vain 4 mm, ja halkaisija on yli kaksinkertainen verrattuna DN15-putkeen. Tämä oletettiin riittäväksi parannukseksi, jolla voi olla merkittävä vaikutus järjestelmän toimintaan. Lisäksi putken halkaisijan kasvattaminen suurentaa näytekokoa, kun näyte otetaan sulkemalla putkiosuus kahden venttiilin väliin eikä venttiilien välistä etäisyyttä voida pienentää rajattomasti.

Näytteenottoperiaate säilytettiin lähes alkuperäisenä, eli näyte suljettiin kahden näytteen-

ottoventtiilin väliin, jonka aikana virtausta muussa putkistossa ylläpidettiin ohituslinjan kautta. Näytteenottoa testattiin kahdella tavalla. Ensimmäisessä tavassa hartsia kierrätettiin sekä ohituslinjassa että näytteenottoputkessa samanaikaisesti. Ohituslinjaa ei suljettu missään vaiheessa. Ainoa kohta, jossa virtaus pysähtyy, on lyhyt väli ohituslinjan haaran ja näytteenoton sulkuventtiilin välillä silloin, kun näyteputki suljetaan. Tämä osuus pyrittiin tekemään mahdollisimman lyhyeksi, jotta hartsia ei kerääntyisi venttiiliä vasten eikä syntyisi tukoksia. Toisessa tavassa virtaus kulki vain näytteenottoputken kautta testien alussa, ja ohituslinja avattiin vain näytteenottojen ajaksi. Kaikissa testeissä otettiin kaksi näytettä, jotta voitiin tarkastella näytteenoton vaikutusta virtaukseen.

## 6.6 Virtausnopeuden ja paineen määrittäminen koelaitteistossa

Aiemmissa tutkimuksissa hartsi-vesiseoksen virtausnopeutta on mitattu videon perusteella mittaamalla aika, jossa hartsi kulkee tietyn matkan [26]. Tulosten luotettavuuden parantamiseksi koejärjestelmään lisättiin virtausmittari. Mittariksi valittiin Picomag DMA20 sähkömagneettinen virtausmittari, jolla voidaan mitata 0,1–75 l/min virtauksia. Se oli saatavilla olevista vaihtoehdoista parhaiten hartsille soveltuva, vaikka mittatarkkuus pienillä virtauksilla ja kiinteitä partikkeleita sisältävällä nesteellä oli hieman epävarmaa. Lisäksi sähkömagneettinen virtausmittari oli ainoa realistinen vaihtoehto projektin aikataulun puitteissa. Mittari asennettiin näytteenoton paluulinjaan venttiili- ja pumpputestien ajaksi. Virtausmittarin todettiin näyttävän realistisia arvoja, kun sen toimintaa testattiin sekä vedellä että hartsiseoksella. Letkupumput aiheuttivat arvojen heittelyä niiden pulssimaisen virtauksen vuoksi, mutta mittarista onnistuttiin silti lukemaan keskimääräinen arvo.

Koelaitteistossa oli ennestään kaksi painemittausta näytteenottokierron paluulinjassa (kuva 6.2). Niiden avulla on määritetty virtauksen painehäviö suoralla putkiosuudella virtauksen ollessa sujuvaa. [26] Epäkeskoruuvipumpputesteihin asennettiin kolme uutta painemittaria. Mittarit sijoitettiin venttiilin S63 ympärille, jotta voitaisiin selvittää tarkemmin venttiilin asennon vaikutusta virtaukseen. Lisäksi yksi painemittari asennettiin prosessin alkupäähän ennen tärkeitä venttiilejä. Näytteenottolinjan uusinnassa pääkierron painemittaukset jätettiin ennalleen ja uuden näytteenottolinjan alkuun ja loppuun asennettiin painemittaukset. Vastaavasti kuin virtausmittauksessa, myös painemittareiden lukemat heittelivät etenkin letkupumpulla. Painearvoksi katsottiin lukemien vaihteluväli.

## 6.7 Hartsijätteen iän selvittäminen ja näytteenoton toimintatapojen tarkastelu

Hartsijätteen varastointiaika voi vaikuttaa merkittävästi sen virtauskäyttäytymiseen ja tukkeutumisherkkyyteen. Siksi työssä selvitettiin, onko mahdollista jäljittää, kuinka kauan kiinteytykseen siirrettävät jäte-erät ovat olleet varastosäiliössä. Tällä hetkellä tiedetään

vain, mistä neljästä varastosäiliöstä hartsia otetaan. Säiliöiden täyttöaika on enimmillään 15, joten yhdessä säiliössä hartsin ikä voi vaihdella laajasti. Mahdollisuutta iän määrittämiseen selvitettiin kiinteytyslaitoksen ja nestemäisen jätteen varaston asiantuntijoilta, jotka arvioivat tarkkuuden, jolla tieto on saatavissa.

Näytteenoton toimintatapoja tarkasteltiin tutkimalla kiinteytyslaitoksen operaattoreiden käyttökokemuksia sekä ohjeistusta, jonka mukaan näytteenotto suoritetaan, jotta mahdolliset virtausta heikentävät käytännöt voitaisiin tunnistaa ja kehittää vaihtoehtoisia toimintatapoja. Lisäksi kiinteytyslaitoksen henkilöstö demonstroi, miten näyte otetaan.

## 6.8 Ioninvaihtohartsivesisuspension virtausominaisuuksien määrittäminen

Visuaalisesti tarkasteltuna tasakostea ioninvaihtohartsivesisuspensio on melko jäykkää. Esimerkiksi, jos hartsiin tekee tikulla reiän, se ei mene itsestään umpeen, eli tapahtuu plastinen muutos elastisen sijaan. Lisäksi hartsin on havaittu jämähtävän paikalleen näytteenottoastiassa ja lähtevän liikkeelle ravistettaessa. Tämä viittaa jonkintyyppiseen viskoplastisuuteen, jota haluttiin tutkia mittauksilla tarkemmin.

Mittauksissa määritettiin hartsivesisuspension viskositeetti ja myötöraja, joiden avulla seoksen käyttäytymistä voidaan mallintaa aiempaa tarkemmin virtausteknisillä kaavoilla ja fluidimalleilla. Laskennallisia tuloksia voidaan verrata sekä koejärjestelmässä että kiinteytyslaitoksella havaittuun käyttäytymiseen, ja samalla varmistaa koelaitteiston mittausten luotettavuus. Mittauksista saatavia tietoja voidaan myöhemmin hyödyntää esimerkiksi CFD-mallinnuksessa.

Hartsivesisuspension viskositeettia mitattiin eri hartsipitoisuuksilla, koska tiedetään, että partikkelikonsentraatio on merkittävä tekijä suspension viskositeetissa. Tutkimuksessa keskityttiin hartsin reologisten ominaisuuksien määrittämiseen tasakostean ja fluidisoituvan hartsin välisellä alueella, jolla aiheutuu eniten haasteita kiinteytysprosessissa. Näytteitä valmistaessa havaittiin, että hartsi on tasakosteaa, kun seoksen hartsikonsentraatio on noin 65 V-%. Tällöin seos on hyvin jähmeää. Kun konsentraatio laskee 56 %:iin, hartsi fluidisoituu eli alkaa käyttäytyä nesteen tavoin. Tämä väli vastaa hyvin luvussa 4.3 esitettyä partikkelikonsentraatiojakaumaa, jolla suspensioiden virtaus alkaa tyypillisesti olla haastavaa. Yhteensä tutkittiin kahdeksan näytettä, joiden hartsipitoisuudet jakautuivat välille 54–80 %. Mukaan valittiin kolme tasakosteaa kuivempaa näytettä ja yksi fluidisoituvaa hartsia kosteampi näyte. Näin varmistettiin, että viskositeetin riippuvuutta hartsikonsentraatiosta voitiin tarkastella riittävän laajalla skaalalla etenkin kuivan hartsin osalta, jonka käyttäytymisestä on vähiten tietoa.

Näytevalintaan vaikuttivat myös kiinteytysprosessin käytännön vaatimukset. Kiinteytettävän ja loppusijoitettavan jätteen tilavuus pyritään minimoimaan, joten hartsia käsitellään

tasakosteana tai niin kuivana kuin se saadaan virtaamaan. Myös kiinteytyslupaa varten otettavissa laboratorio-näytteissä hartsin tilavuusosuuden on ideaalisesti oltava vähintään 50 %. On siis tärkeää saada järjestelmä toimimaan mahdollisimman pienellä määrällä lisävettä.

Hartsi-vesisuspensionäytteille määritettiin tiheydet hartsi- ja vesiosuuksien massojen ja näytteen yhteistilavuuden avulla. Taulukkoon 6.3 on koottu näytteiden bulkkitiheydet sekä absoluuttiset tiheydet hartsikonsentraation mukaan. Bulkkitiheyden määrityksessä käytettiin koko näytteen tilavuutta mukaan lukien kuivimpien näytteiden ylinten hartsikerrosten väliin jäävä ilma, kun kaikki hartsi ei ole veden peitossa. Absoluuttinen tiheys laskettiin pelkästään veden ja hartsin massojen ja tilavuuksien avulla olettaen, että hartsi ei ime vettä.

***Taulukko 6.3.*** *Ioninvaihtohartsinäytteiden tiheydet eri vesiosuuksilla*

| Näyte | Hartsin V-% | Bulkkitiheys [g/] | Absoluuttinen tiheys [g/l] |
|---|---|---|---|
| 1 | 80 % | 995 | 1168 |
| 2 | 75 % | 1050 | 1158 |
| 3 | 70 % | 1100 | 1150 |
| 4 (tasakostea) | 65 % | 1153 | 1142 |
| 5 | 62 % | 1144 | 1135 |
| 6 | 59 % | 1138 | 1129 |
| 7 (fluidisoituva) | 56 % | 1131 | 1123 |
| 8 | 54 % | 1125 | 1118 |

Reologiset mittaukset tilattiin ulkopuoliselta laboratoriolta. Mittaukset suoritettiin Brookfield DV3TRV viskosimetrillä, joka soveltuu hyvin suspensioille, jotka sisältävät paljon kiintoaineita ja joiden viskositeetti on korkea. [89] [84] Viskosimetrissä käytettiin nelisiipistä lapageometriaa. Se soveltuu teoriassa hyvin kiintoainesuspensioille, koska se säilyttää partikkelit sekoittuneina nesteeseen testin aikana ja sillä voidaan mitata myötöominaisuuksia myös hyvin pienellä leikkausnopeudella.[85] Brookfield-viskosimetrilla ja siivekegeometrialla mitattu reometrinen data voidaan sovittaa sopivaan fluidimalliin. Tulokset vertautuvat usein erittäin hyvin tarkemmilla reometreillä tuotettuihin tuloksiin. [83]

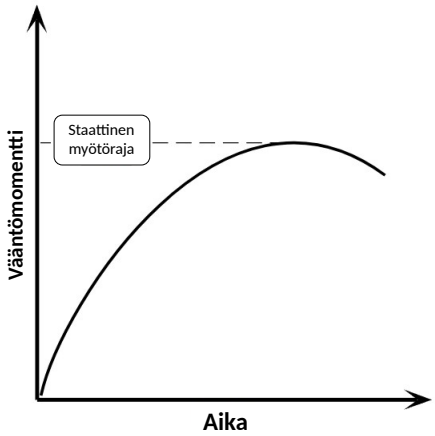
Dynaamisen viskositeetin mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä nopeusramppimenetelmällä käyttäen kymmentä eri pyörimisnopeutta. Jokaista pyörimisnopeutta ylläpidettiin minuutin ajan ennen mittausta ja suurempaan nopeuteen siirtymistä. Lapageometria ja siivekkeen koko valittiin näytteen odotetun viskositeetin mukaan, koska eri siivekekoot sopivat tietyn leikkausjännityksen ja viskositeetin mittaamiseen. Testeissä käytettyjen lapojen mitat ja mittausalueet on koottu taulukkoon 6.4.

***Taulukko 6.4.*** *Mittauksissa käytettyjen lapojen ominaisuudet*

| Lapa | Pituus [mm] | Halkaisija [mm] | Leikkausjännitys [Pa] | Viskositeetti [Pa·s] |
|---|---|---|---|---|
| V-73 | 25,3 | 12,7 | 10–100 | 5,35–53.5 |
| V-74 | 11,8 | 5,9 | 100–1000 | 54,3–543 |

Pienemmällä lavalla voidaan mitata suuremman viskositeetin aineita. Tästä syystä kuivimmat näytteet 1–3 mitattiin pienemmällä V-74-siivekkeellä, ja loput näytteet 4–8 mitattiin hieman suuremmalla V-73-siivekkeellä. Eri kokoisten siivekkeiden käyttö vaikuttaa myös mitattaviin kierrosnopeuksiin: Näytteiden 1–3 viskositeetti mitattiin kierrosnopeuksilla 1–10 RPM, ja näytteiden 4–8 nopeusalueella 10–100 RPM. Kierrosnopeudet valittiin siten, että vääntömomentti pysyi yli 10 prosentissa laitteen maksimista, mikä edesauttaa luotettavan mittaustuloksen saamista. Kaikissa testeissä käytettiin kuitenkin samaa mittaastiaa, jonka halkaisija oli 35 mm. Eri lapoja käytettäessä lavan ja astian välinen rako oli siis erikokoinen, mikä vaikuttaa tuloksiin. Näiden eroavaisuuksien vuoksi on huomattava, että eri kokoisilla siivekkeillä tehdyt mittaukset eivät ole täysin vertailukelpoisia, koska mittausparametrit poikkeavat toisistaan. [84]

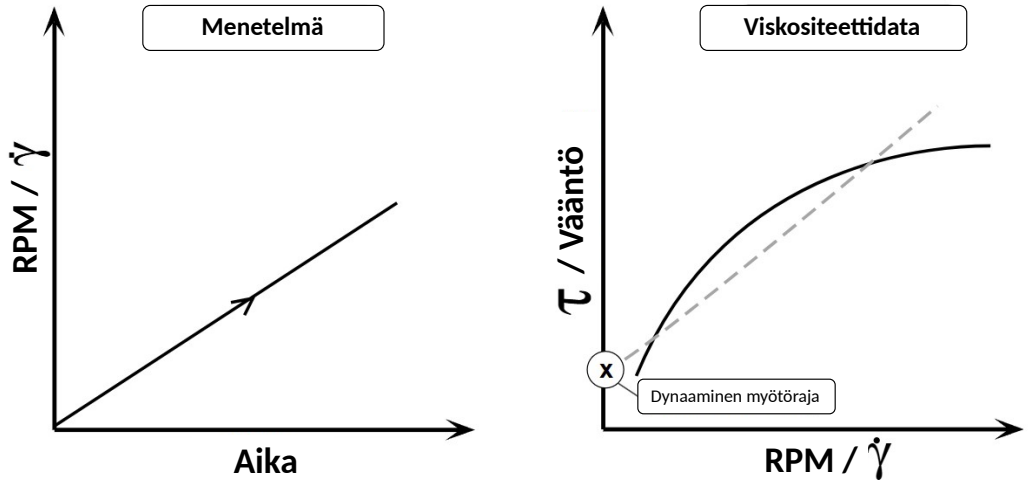
Staattisen myötörajan mittaamiseen käytettiin Brookfieldin kehittämää maksimimomenttimenetelmää, jossa mitataan vääntömomenttia hyvin matalalla vakiopyörimisnopeudella. Korkein saavutettu momentti tulkitaan staattiseksi myötörajaksi ja siitä lasketaan leikkausjännityksen arvo samassa pisteessä. Myötörajan määrittämiseen käytetty menetelmä on esitetty graafisesti kuvassa 6.6. Tällä menetelmällä mitattu myötörajan arvo vaihtelee pyörimisnopeudesta riippuen eikä siis ole aineen absoluuttinen ominaisuus. [84] Ioninvaihtohartsi-vesisuspension myötöraja mitattiin kaikkein kuivimmasta näytteestä 1 sekä hyvin fluidisoituvasta näytteestä 7 pyörimisnopeuksilla 0,1 RPM ja 1 RPM.




***Kuva 6.6.*** *Staattisen myötörajan mittausmenetelmä (muokattu lähteestä [84])*

Dynaamisen myötörajan arvioinnissa käytettiin Brookfieldin suosimaa menetelmää, jos-

sa myötöraja määritetään nopeusramppimittauksilla saadun viskositeettidatan perusteella. Menetelmässä myötöraja määritetään ekstrapoloimalla leikkausjännityksen lineaarinen sovite leikkausnopeuden nollakohtaan kuvan 6.7 osoittamalla tavalla. Sovite voidaan tehdä virtauskäyrään sellaisenaan, jos käyrä on melko suora. Tämä pätee esimerkiksi Bingham-plastisille fluideille, joiden viskositeetti on liikkeellelähdön jälkeen vakio. Leikkausohenevien tai -paksunevien fluidien tapauksessa sovite voidaan tehdä leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden neliöjuurten kuvaajaan. Tällöin käyrä suoristuu ja hajonta pienenee, mikä helpottaa ekstrapolaatiota. Näin tehtiin kaikista hartsi-vesisuspensionäytteen kohdalla, koska datassa esiintyi hajontaa ja viskositeetti muuttui paljonkin leikkausnopeuden funktiona. [84]




***Kuva 6.7.*** *Dynaamisen myötörajan mittausmenetelmä (muokattu lähteestä [84])*

Näytteen homogeenisuus on tärkeää luotettavien reologisten mittaustulosten saavuttamiseksi. Tämä aiheutti haasteita hartsi-vesiseoksen mittaamisessa. Näytteissä 1 ja 2, joissa vesiosuus oli hyvin pieni, vain alimmat hartsikerrokset olivat veden ympäröimänä. Näytteet olivat siis heterogeenisiä eivätkä käyttäytyneet nesteen tavoin. Näytteillä 5–8 ongelma oli päinvastainen. Hartsipartikkelit asettuivat astian pohjalle ja niiden päälle kertyi vesikerros, jolloin näytteet eivät olleet täysin homogeenisia. Paras sekoittuminen saavutettiin näytteillä kolme ja neljä, eli lähes tasakostealla hartsilla.

## 6.9 Reometrisen mittausdatan käsittely ja fluidimallien sovittaminen

Viskositeettimittausten tuloksena saatiin käytettyjä pyörimisnopeuksia vastaavat vääntömomentit ja viskositeetit. Nelisiipisen lapageometrian voidaan olettaa muodostavan näennäinen sylinteri, jolloin sille pätee Couette-analogia ja reometrisen datan käsittelyyn voi-

daan käyttää sisäkkäisille sylintereille tarkoitettuja laskentakaavoja. [84][83] Virtauskäyrien muodostamista sekä fluidimallien sovittamista varten mittaustulokset muutettiin leikkausjännitykseksi ja leikkausnopeudeksi. Leikkausjännityksen arvot laskettiin kaavalla 6.1

$$\tau = \frac{M}{2L\pi R_b^2}, \tag{6.1}$$

jossa *M* (dyn cm) on instrumentin vääntömomentti, $R_b$ (cm) on lavan säde ja *L* (cm) on lavan pituus. [84]

Mitattuja pyörimisnopeuksia vastaavat leikkausnopeudet laskettiin leikkausjännityksestä ja viskositeetista kaavalla 4.1.

Brookfield-viskosimetri laskee viskositeetin arvot pyörimisnopeudesta ja vääntömomentista newtonisen oletuksen mukaisesti. Epänewtonisille aineille leikkausnopeuden ja leikkausjännityksen suhde ei kuitenkaan ole suoraviivainen, mikä johtaa näennäisiin arvoihin absoluuttisten sijaan. [83] Mitä kapeampi rako lavan ja mitta-astian välillä on, sitä tarkempia tuloksia saadaan ja arvot ovat usein lähellä absoluuttisia arvoja.

Leikkausnopeuden ja viskositeetin korjaamiseksi niin sanotusti todellisiksi arvoiksi epänewtonisille aineille on kehitetty useita laskentamenetelmiä, joista Kriegerin menetelmä ja sen variaatiot ovat olleet standardi Couette-geometrialla tehtyjen mittausten käsittelyssä vuosikymmenien ajan. Ne soveltuvat kuitenkin vain mittauksille, joissa mitta-astian ja lavan säteiden suhde on pienempi kuin 2. Tämän työn mittauksissa suhteet olivat 2,76 ja 5,94, joten Kriegerin menetelmä ei ole käyttökelpoinen. [85][90][83][35] Joyen esittämällä korjausmenetelmällä on saatu hyviä tuloksia Casson fluideille myös suuremmalla sädesuhteella. Menetelmä riippuu myötösäteestä, jolla testattava fluidi on virtaavassa muodossa[35]. Menetelmällä korjatut leikkausnopeudet olivat suuria ja arvot epäjohdonmukaisia, mikä voi johtua kaavojen huonosta tarkkuudesta pienillä leikkausnopeuksilla tai huonolaatuisesta datasta. Myös näytteiden kaksifaasisuus vaikuttaa epävarmuuteen merkittävästi. Korjauksen epäonnistumisen vuoksi putkivirtauslaskennassa käytettiin näennäisiä arvoja, mikä heikentää tulosten niiden verrattavuutta putkivirtaukseen. Korjaus ei vaikuta ekstrapolaatiolla määritettyihin dynaamisen myötörajan arvoihin, joita voidaan pitää luotettavina. [35].

Leikkausjännitys ja leikkausnopeus dataan sovitettiin Herschel-Bulkley - ja Casson -mallit, jotka ovat yleisimmin käytettyjä myötörajan omaavien fluidien tarkastelussa. Lisäksi sovitteet tehtiin modifioiduille Carreaun (kaavat 6.2 ja 6.3) ja Crossin malleille (kaavat 6.4 ja 6.5), joiden on kirjallisuudessa havaittu tuottavan edellisiä tarkemmat ennusteet. Ioninvaihtohartsivesisuspensio osoittautui reologisissa mittauksissa selvästi leikkausohenevaksi, ja sille löydettiin myötörajan arvot, joten Bingham-plastinen malli ja potenssilaki jätettiin pois tarkastelusta. Mallien sovitus suoritettiin vain näytteille 4–8, koska näytteiden 1–3 mittausdatasta ei pystytty määrittämään leikkausnopeuden ja leikkausjännityksen ar-

voja.

$$\tau = \left\{ \tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \eta_\infty \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{-n} \right\} \dot{\gamma} \tag{6.2}$$

$$\eta = \tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \eta_\infty \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{-n} \tag{6.3}$$

$$\tau = \tau_0 + \left[ \eta_p (1 + m\dot{\gamma})^{-n} \right] \dot{\gamma} \tag{6.4}$$

$$\eta = \tau_0 \dot{\gamma}^{-1} + \eta_p (1 + m\dot{\gamma})^{-n} \tag{6.5}$$

Herschel-Bulkley -mallin sovitus tehtiin sekä vapaasti optimoimalla myötöraja että käyttämällä kiinteitä mittausten perusteella määritettyjä dynaamisen myötörajan arvoja, jolloin optimoitavia parametreja oli vain kaksi. Esimerkiksi Mustalahden vesikuitususpenion virtausominaisuuksia tutkivassa diplomityössä [91] dynaamisen myötörajan kiinnittämisellä saavutettiin paremmat sovitteet kuin optimoimalla myös myötöraja.

Fluidimallien sovitusparametrit optimoitiin hyödyntäen python-kirjaston scipy sisältämää curve_fit-funktiota, joka perustuu pienimmän neliösumman menetelmään. Sovitusparametreille laskettiin myös virhemarginaalit. Lisäksi sovitteille määritettiin keskineliövirheen neliöjuuret (RMSE engl. root mean square error) ja $R^2$-luvut kuvaamaan mallien istuvuutta mittausdataan.

## 6.10 Putkivirtauslaskut

Koelaitteistosta mitattujen tilavuusvirtojen avulla laskettiin virtausta vastaavat leikkausnopeuden arvot putken seinämällä. Newtonisen fluidin seinämäleikkausnopeuden voi laskea yksinkertaisesti kaavalla $\gamma_w = 8v/D$ , mutta Rabinowitchin ja Mooneyn korjaustermillä *m* kaava voidaan muokata kaavan 6.6 muotoon, joka pätee epänewtonisille fluideille virtausmallista riippumatta.

$$\gamma_w = \frac{3m+1}{4m}\frac{8v}{D}, \quad jossa \quad m = \frac{nK(8v/D)^n}{\tau_0 + K(8v/D)^n}, \tag{6.6}$$

jossa *K* ja *n* ovat Herschel-Bulkley -mallin sovitusparametrit ja $\tau_0$ on mallissa käytetty dynaamisen myötörajan arvo. [65][60]

Laskettujen seinämäleikkausnopeuksien avulla määritettiin koelaitteiston virtauksia vastaavat leikkausjännityksen ja viskositeetin arvot sovitettujen fluidimallien mukaan. Staattisen myötörajan ylittämiseksi vaadittava paine-ero laskettiin kaavalla 6.7 [92].

$$\tau_w = \frac{D\Delta p}{4L} \tag{6.7}$$

Lisäksi virtaukselle määritettiin Reynoldsin luku kaavalla 4.22, jotta voitiin varmistaa virtauksen laminaarisuus tai turbulenttisuus. Reynoldsin luvun avulla määritettiin Darcyn kitkakerroin kaavan 4.25 mukaisesti. Lopulta saatiin laskettua ioninvaihtohartsivesisuspension virtauksen kitkahäviöt Darcy-Weisbachin yhtälöllä 4.23. Painehäviöön lisättiin putkimutkista ja venttiileistä aiheutuvat kertavastukset, joille käytettiin kirjallisuudesta löytyviä vakioarvoja laminaarivirtaukselle. Arvot on listattu taulukossa 6.5.

***Taulukko 6.5.*** *Epänewtonisten fluidien laminaarivirtauksen kertahäviöt*

| **Putkiliitos** | **Kertahäviökerroin** | **Lähde** |
|---|---|---|
| 90 ° putkimutka | 0,3–1 | [63] |
| Palloventtiili | 0,5–2,0 | [93] |
| Kalvoventtiili | 2,0–6,0 | [63] |

Kaikkien koejärjestelmän putkimutkien ja venttiilien häviöt laskettiin yhteen kaavalla 6.8.

$$\Delta p = \sum K \rho \frac{v^2}{2} \tag{6.8}$$

Täysin ioninvaihtohartsia vastaavalle aineelle määritettyjä vakioita samanlaisissa putkistogeometrioissa ei löytynyt, joten häviöt määritettiin taulukkoarvojen ääripäille. Näin saatiin laskettua häviöiden mahdollinen vaihteluväli.

# 7. TULOKSET JA ANALYSOINTI

Tässä luvussa esitellään hartsikoeajojen sekä reometristen mittausten tulokset ja tarkastellaan, miten reometriseen mittausdataan sovitetut laskentamallit vertautuvat käytännön havaintoihin. Käytettyjen menetelmien luotettavuutta arvioidaan kattavasti ja tuloksia verrataan kirjallisuudesta löytyviin tutkimuksiin. Tulosten perusteella esitetään ehdotuksia toimenpiteistä, joita Loviisan kiinteytyslaitoksella voi toteuttaa hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuuden parantamiseksi sekä näytteenoton helpottamiseksi.

## 7.1 Hartsikoeajojen tulokset

Kaikkien hartsikoeajojen tulostaulukot on koottu liitteeseen A. Luvussa 6.3 esiteltyjen venttiilitestien tulokset olivat hyvin samansuuntaisia kuin Toivasen diplomityössä saadut tulokset [26]. Näissäkin testeissä havaittiin, että virtauksen rajoittaminen ennen pääkiertopumppua parantaa virtausta. Vastaavasti kaikkien säädettävien venttiilien ollessa auki pääkiertopumppu jumiintui, kuten aiemminkin. Virtausnopeus vaihteli letkupumpun aiheuttaman pulssimaisen virtauksen vuoksi, mutta keskimäärin mitattu tilavuusvirta vaihteli välillä 4,0–4,6 l/min, kun virtaus oli sujuvaa. Paras tulos saatiin, kun venttiiliavauma ennen pääkiertopumppua oli 50 tai 75 %. Tällöin tilavuusvirta pysyi koko testin ajan välillä 4,0–4,5 l/min. 25 %:n avauma venttiilissä ennen pääkiertopumppua aiheutti hitaan alle 0,5 l/min virtauksen. Tämä johtui kuristuksen myötä liian pienestä määrästä virtaavaa ainetta, jotta pumput pystyisivät tuottamaan kapasiteettinsa mukaisen virtauksen. Näytteenottopumpun jälkeen virtauksen rajoittaminen ei parantanut tilannetta, mutta 75 %:n avaumalla saavutettiin silti hyvä yli 4,0 l/min virtaus. 50 tai 25 %:n avauma taas rajoitti näytteenottokierron virtausta liikaa, mikä johti erittäin hitaaseen virtaukseen ja lähes pysähtymiseen. Seos ei ehtinyt testien aikana edes näytteenottoyhteille asti.

Palloventtiiliä säätämällä saavutettiin hyvin samanlaiset tulokset kuin pelkän kalvoventtiilin säädöllä. Venttiilityyppien välillä ei voida tulkita olevan merkittävää eroa venttiilistä aiheutuvassa virtausvastuksessa tai kyvyssä säätää ioninvaihtohartsi-vesisuspension virtausta. Teorian perusteella täysaukkoinen palloventtiili on parempi vaihtoehto ioninvaihtohartsin käsittelyyn kuin weir-tyyppinen kalvoventtiili, joita järjestelmästä tällä hetkellä löytyy. Venttiilien yhteydessä ei ollut tässä vaiheessa painemittauksia, joten konkreettista eroa esimerkiksi painehäviössä ei voitu määrittää. Testeissä ei myöskään vaihdettu pallovent-

tiiliä kalvoventtiilin tilalle vaan ne sijoitettiin peräkkäin. Etenkin kalvoventtiilistä aiheutuu oletettavasti virtausvastusta myös sen ollessa täysin auki, joten pelkästään palloventtiilin vaikutusta virtaukseen oli mahdoton määrittää tarkasti. Kalvoventtiilin epäsuotuisa virtausreitti ei välttämättä aiheuta suuria ongelmia pääkierrossa ennen pumppua, jossa pumpun imu pystyy pitämään hartsin liikkeellä. Kalvoventtiileitä on TT10-järjestelmässä paljon ja ne voivat kuitenkin vaikuttaa negatiivisesti virtaukseen putkiosuuksissa, joissa virtaus on heikompaa. Esimerkiksi painovoimaisella osuudella hartsin annostelusäiliöstä takaisin sekoitussäiliöön hartsi virtaa heikosti ja sen sujuvoittamiseksi on jouduttu käyttämään huuhteluvettä. Tässä kohdassa olevan kalvoventtiilin vaihtaminen täysaukkoiseen palloventtiiliin voisi helpottaa ongelmaa, kuten on aiemmin suunniteltukin.

Luvussa 6.4 kuvatuissa epäkeskoruuvipumpputesteissä virtaus oli sujuvinta, kun kaikki säädettävät venttiilit olivat auki tai vain vähän kuristettuina. Kun kaikki venttiilit olivat auki, näytteenottokierron tilavuusvirta pysyi koko testin ajan hyvällä tasolla vaihdellen välillä 3,5–4,1 l/min. 75 % avauma ennen näytteenottopumppua aiheutti saman tuloksen. 75 % avauma venttiilissä ennen pääkiertopumppua aiheutti myös sujuvan virtauksen ja hieman suuremman tilavuusvirran, joka vaihteli välillä 3,5–4,4 l/min. Tämä oli ainoa testi, jossa kaikki mitatut paineet pysyivät positiivisina. Myös 50 %:n avaumalla saavutettiin 3,7–4,0 l/min virtaus. Pääasiassa sujuvasta virtauksesta huolimatta epäkeskoruuvipumpulla esiintyi haasteita.

Venttiilien A ja S63 ollessa 75 % auki epäkeskoruuvipumppu meni jumiin. Kesken testin virtaus lakkasi, vaikka pumppu vielä pyöri. Myöhemmin pumppu lakkasi kokonaan pyörimästä, ja se jouduttiin avaamaan. Pumppu oli jauhanut ioninvaihtohartsipartikkelit kuivaksi tahnaksi ja pumpannut massaa kahden metrin matkalle. Tämä voi johtua siitä, että kaikki neste oli lähtenyt pumpulta, ja se jäi pyörimään kuivana. Epäkeskoruuvipumput eivät kestä kuivakäyntiä kovin hyvin. Pumppu on voinut alkaa jauhaa partikkeleita, jos pelkkää hartsia on jäänyt pumpulle ja seoksessa ei ole ollut vettä voitelemassa liikkuvia osia. Testissä ei ehditty mitata paineita ennen pumpun pysähtymistä, mutta myös alipaine pumpun imupuolella voi vetää massaa pois päin pumpulta ja aiheuttaa vuotoa pumpun onteloiden välillä. Pääkiertopumppu jumiutui kaikissa testeissä, joissa venttiilikuristuksen oli 50 % ennen näytteenottopumppua. Jumiutuminen johtui luultavasti liian suuresta vastapaineesta, jolloin pumppu ei enää jaksanut pyörittää viskoosista ioninvaihtohartsia.

Kaikissa testeissä painemittareiden lukemat olivat todella pieniä ja liikkuivat myös alipaineen puolella riippuen venttiiliasennoista. Kun kaikki venttiilit olivat auki, paine ennen pääkierron venttiileitä oli -0,05 bar. Ennen venttiiliä S63 paine oli 0,08–0,13 bar ja sen jälkeen -0,03–0,08 bar. Pääkierron virtauksen rajoittaminen 25 %:iin aiheutti suuremman alipaineen etenkin pääkierron alkuun, mutta paineet olivat negatiiviset myös venttiilin S63 ympärillä. Etenkin, kun virtausta kuristettiin 25 % avaumaan myös ennen näytteenottopumppua. Testien alussa virtaus oli hyvä ja tilavuusvirrat ylsivät hetkellisesti yli 10 l/min. Kuitenkin testien aikana pääkierto tyhjeni, koska epäkeskoruuvipumpun imukyky oli voi-

makkaampi kuin letkupumpun. Voimakkaan pääkierron rajoittamisen vuoksi hartsiseosta oli vähemmän järjestelmässä, joten pumppu imi kaiken saatavilla olevan ioninvaihtohartsin näytteenottokiertoon.

Testeissä, joissa näytteenottopumpun jälkeistä virtausta rajoitettiin 75 % venttiiliavaumalla, virtaus oli vaihtelevaa ja hieman normaalia hitaampaa. Tilavuusvirta vaihteli välillä 1,8–3,5 l/min ja paineet olivat hieman alipaineen puolella. Venttiilikuristus pumpun jälkeen vaikutti siis enemmän negatiivisesti epäkeskoruuvipumppuun kuin letkupumppuun.

Pumpputestien tuloksista voidaan tulkita, että epäkeskoruuvipumpun imupuolen virtaus kannattaa maksimoida, jotta se pystyy tuottamaan suuremman virtauksen. Tämä havainto on yhtenäinen pumpun toimintaperiaatteen kanssa. Hyvällä pumpun täytöllä myös minimoidaan kuivakäynnin ja pumpun vaurioitumisen riski. Havainto on vastakkainen kuin letkupumpulla, jolla pumpun täyttyminen ei ole yhtä kriittistä, ja imupuolen virtauksen kuristamisen on havaittu parantavan pumpun toimintakykyä. Tämän pumpputyyppien välisen eron vuoksi pääkierron letkupumpun imupuolen rajoittaminen aiheutti positiivisen vaikutuksen myös pumpputesteissä. Maltillinen 75 %:n kuristus parantaa pääkierron virtausta, joka edesauttaa, että näytteenottopumppu saa riittävästi pumpattavaa seosta.

Luvussa 6.5 kuvattu uusi versio näytteenottoputkistosta rakennettiin onnistuneesti ja järjestelmä saatiin toimimaan suunnitelmien mukaan. Näytteenottoputkisto täyttyi hartsista riippumatta pääkierron venttiiliasetuksista. Näytteitä otettiin joka testissä kaksi, eikä virtauksessa havaittu heikkenemistä näytteenottojen välillä. Näytteenottoputki täyttyi myös näytteenoton jälkeen, joten järjestelmässä saatiin aikaan oikeanlainen virtaus. Poikkeuksena yhdessä testissä hartsi vaikutti liikkuvan näytteenottokiertoon väärästä suunnasta. Laitteistossa ei ollut virtausmittaria, mutta silmämääräisesti hartsin kulku oli erittäin hidasta. Putkistossa ei kuitenkaan syntynyt näkyviä tukkeumia ja hartsi pysyi liikkeessä. Virtauksen nopeutta ja sujuvuutta oli hankala arvioida läpinäkyvistä muoviputkista huolimatta, koska hartsi on väriltään mustaa ja putkisto tärisi voimakkaasti. Lisäksi virtaus oli pulssimaista letkupumpun vuoksi.

Testissä, jossa venttiilin A avauma oli 100 % ja venttiilin S03 avauma oli 25 %, aiheutui pumpun jumiutuminen. Tämä johtui oletettavasti tiukan virtauksen rajoituksen aiheuttamasta liian suuresta vastapaineesta. Ennen jumiutumista hartsi oli erittäin jäykkää ja otettu hartsinäyte oli tavallista kuivempaa. Näytteenottoputkea ei saatu täytettyä uudelleen ilman huuhteluveden kierrätystä pääkierrossa. Jäykkää hartsia esiintyi myös toisessa testissä, jossa rajoitettiin venttiiliä S03 samalla avaumalla. Tämä voi johtua siitä, että venttiilin S03 ollessa lähes kiinni, sen läpi virtaa pääosin vettä, jolloin näytteenottokiertoon ohjautuvan seoksen hartsikonsentraatio on suurempi. Seitsemässä koko koesarjan 19:stä kokeesta ensimmäisen näytteen hartsi oli jäykkää eikä valunut painovoimaisesti ulos näyteputkesta. Näistä kuusi tapahtui testeissä, joissa ohituslinja avattiin vain näytteenoton ajaksi. Kaikissa testeissä toinen näytteenotto sujui hyvin eikä näytteenotolla

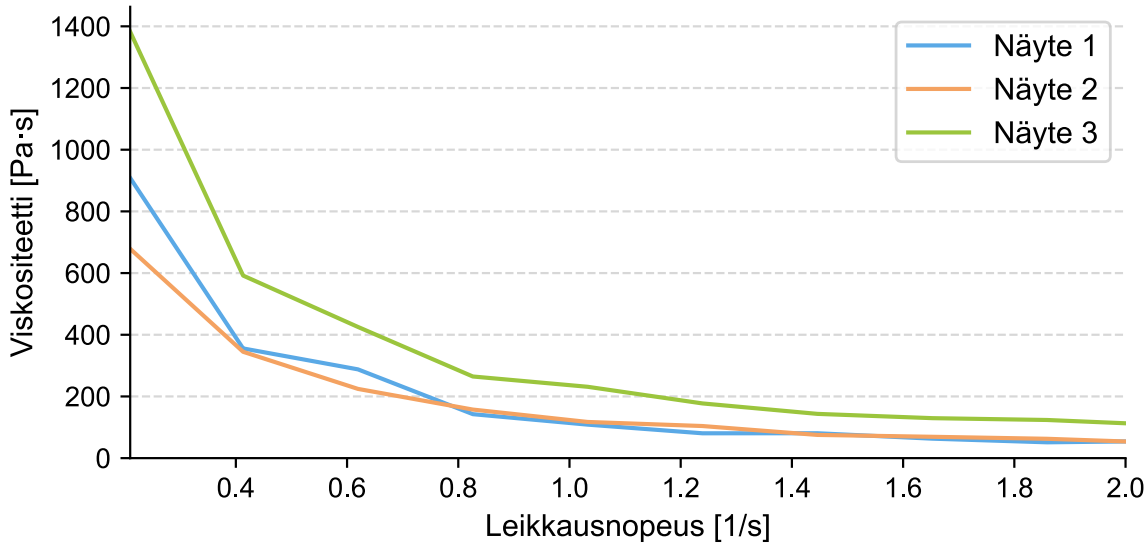
havaittu olevan virtausta heikentävää vaikutusta. Koelaitteistossa ei ollut käytössä paineilmaa putken tyhjentämiseen, kuten LOKIT:lla, vaan näytteen poistamiseen käytettiin tarvittaessa pienimäärä vettä. Paineilma oletettavasti riittää kuivemmankin näytteen saamiseen ulos putkesta.

Näytteenottoputkiston paineet olivat pieniä tai alipaineisia, mutta vaihtelivat pulssimaisen virtauksen vuoksi, mikä vaikeutti mittausten tulkintaa. Painemittausten tulokset on listattu liitteessä A. Paine ennen pääkiertopumppua vaihteli välillä -0,36–0,10 bar eli samalla alueella kuin pumpputesteissä. Näytteenottokierron alkupään paine vaihteli välillä 0,153–0,894 bar ja loppupään paineet olivat -0,62–0,457 bar. Näytteenottokierron alku- ja loppupään välinen paine-ero oli keskimäärin 0,3 bar. Paine-erossa ei ollut huomattavaa eroa ohituslinjan ollessa auki tai kiinni. Pääkierron venttiiliasentojen vaikutus oli myös pieni.

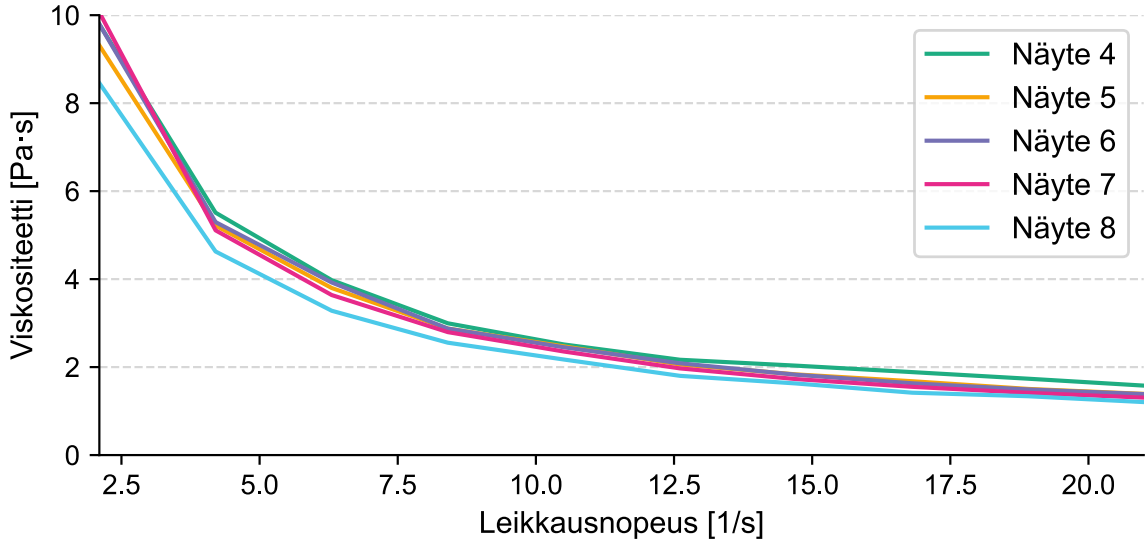
Tulosten perusteella venttiilin S03 optimaalinen avauma on 50 tai 75 %, Näillä asetuksilla hartsi ohjautuu oikeaa reittiä näytteenottokiertoon ja virtaa siellä sujuvasti. Samalla ehkäistään pumpun vastapaineen kasvamista ja jumiutumista. Venttiilin A avaumalla ei tulosten perusteella ollut merkittävää vaikutusta.

## 7.2 Reologiset mittaustulokset

Viskositeettimittausten tuloksena saatiin kaikille näytteille leikkausnopeuden kasvaessa pienentyvät viskositeetin arvot eli hartsi käyttäytyi leikkausohenevasti. Näytteiden 1–3, joiden hartsikonsentraatio oli 70–80 %, viskositeetit on esitetty leikkausnopeuden funktiona kuvassa 7.1 ja konsentraatioita 54–65 % vastaavien näytteiden 4–8 viskositeetit kuvassa 7.2. Viskositeettikäyrät ovat hyvin samanmuotoiset kaikille näytteille ja järjestäytyvät suurimmaksi osaksi hartsikonsentraation mukaan. Poikkeuksena on näyte 3, jonka viskositeetti oli koko mittausten ajan näytteitä 1 ja 2 korkeampi. Myös näytteiden 4–8 järjestyksessä oli vaihtelua ensimmäisessä mittapisteessä.




***Kuva 7.1.*** *Näytteiden 1–3 viskositeetit pyörimisnopeuden funktiona (Pa·s)*




***Kuva 7.2.*** *Näytteiden 4–8 viskositeetit pyörimisnopeuden funktiona (Pa·s)*

Viskositeetti laski kaikilla näytteillä jyrkimmin koesarjan alussa. Ensimmäisen ja toisen mittapisteen välillä oli keskimäärin 50 % pudotus. Viskositeetin lasku hidastui, mutta jatkui kuitenkin loppuun asti huomattavana. Toisen ja kolmannen pisteen välillä ero oli 28 % ja viimeisten pisteiden välillä vain 11 %. Näytteiden 1–3 viskositeettimittauksia vastaavat leikkausnopeudet ovat välillä 0,2–2,1 1/s ja näytteiden 4–8 mitatut leikkausnopeudet olivat 2,1–21,0 1/s. Tämä vaikuttaa osittain siihen, että eri koeparametreilla ja siivekkeillä mitattujen viskositeettien suuruudet ovat täysin eri kokoluokassa. Siitä huolimatta, esimerkiksi näytteen 3 viskositeetti leikkausnopeudella 2,1 1/s on 11-kertainen verrattuna näytteen 4 viskositeettiin leikkausnopeudella 2,1 1/s. Merkittävämpi syy eroavaisuuteen täytyy siis olla koeparametrien muutoksessa.

Staattinen myötöraja määritettiin hartsi-vesisuspensiolle kahdella eri konsentraatiolla ja

kahdella eri viskosimetrin pyörimisnopeudella. Staattisen myötörajan mittaustulokset on esitetty taulukossa 7.1. Eri pyörimisnopeuksilla saatujen tulosten välillä on suuri ero, mikä on tyypillistä. Kummankaan ei voi sanoa olevan enemmän paikkansa pitävä arvo, mutta Brookfieldin ohjeissa suositellaan käyttämään alle 0,5 RPM pyörimisnopeutta, joten pienempiä arvoja voidaan pitää ensisijaisina tuloksina. 80 %:sen hartsiseoksen myötöraja on mittausten perusteella todella korkea ja yli 14-kertainen fluidisoituvaan hartsiin verrattuna. Teoreettisesti tiedetään, että suspension partikkelikonsentraatiolla on merkittävä vaikutus sekä viskositeettiin että myötörajaan. Tulokset ovat johdonmukaisia tämän tiedon kanssa.

***Taulukko 7.1.*** *Staattisen myötörajan mittaustulokset*

| Näyte | V-% hartsi | Pyörimisnopeus [RPM] | Staattinen myötöraja [Pa] |
|---|---|---|---|
| 1 | 80 % | 0,1 | 215 |
| | | 1 | 373 |
| 7 | 56 % | 0,1 | 15,1 |
| | | 1 | 24,5 |

Myös myötörajamittausten kohdalla täytyy huomioida, että ne tehtiin erikokoisilla lavoilla, eivätkä siksi ole täysin verrattavissa. Tämä selittää osittain suuren eron myötörajatuloksissa, koska vastaavasti viskositeettimittauksissa suuremmalla lavalla tehdyistä mittauksista saatiin huomattavasti matalampia viskositeetin ja leikkausjännityksen arvoja kuin pienemmällä lavalla. Hartsikonsentraatio on varmasti merkittävä osasyy, mutta syiden vaikutussuhteen tarkempi määrittäminen on hankalaa.

Virtauskäyrien avulla määritetyt dynaamisen myötörajan arvot kaikille näytteille on esitetty taulukossa 7.2. Näytteiden 1–3 leikkausjännitysdata oli huonolaatuista, mikä johti laskevaan virtauskäyrään, joka ei ole käytännössä mahdollinen. Tästä syystä näytteille 1–3 määritetyt dynaamisen myötörajan arvot ovat vain suuntaa antavia ja todennäköisesti todellista korkeampia. Kaikkien näytteiden dynaamisen myötörajan arvot ovat kuitenkin uskottavia suhteessa mitattuihin staattisen myötörajan arvoihin, koska dynaaminen myötöraja on tyypillisesti hieman matalampi kuin staattinen myötöraja. Tämä toteutuu kaikkien näytteiden kohdalla, jos verrataan nopeudella 1 RPM mitattuihin korkeampiin staattisen myötörajan arvoihin. 0,1 RPM nopeudella mitatut staattisen myötörajan arvot ovat hieman dynaamista myötörajaa matalammat. Näytteiden 4–8 dynaamisen myötörajan arvot eivät järjestäydy täysin johdonmukaisesti suhteessa hartsikonsentraatioon, mikä voi selittyä mittausdatassa esiintyvällä hajonnalla ja näytteiden epätasaisella sekoittumisella.

***Taulukko 7.2.*** *Dynaamisen myötörajan mittaustulokset*

| Näyte | V-% hartsi | Dynaaminen myötöraja [Pa] |
|---|---|---|
| 1 | 80 % | 223,4 |
| 2 | 75 % | 168,0 |
| 3 | 70 % | 303,7 |
| 4 (tasakostea) | 65 % | 15,6 |
| 5 | 62 % | 16,5 |
| 6 | 59 % | 17,7 |
| 7 (fluidisoituva) | 56 % | 18,1 |
| 8 | 54 % | 15,1 |

Reologisten mittaustulosten perusteella ioninvaihtohartsi-vesisuspensio käyttäytyy viskoplastisesti, eli sillä on myötöraja, jota alemmalla leikkausjännityksellä se ei virtaa. Täysin varmaa myötörajaa on hankala todeta ilman absoluuttisen tarkkaa reometriä. Vähintään voidaan todeta, että seoksen viskositeetti on huomattavasti korkeampi liikkeellelähdössä, kun leikkausnopeus on hyvin pieni, verrattuna esimerkiksi putkivirtauksessa esiintyviin leikkausnopeuksiin. Kun näennäinen myötöraja on ylittynyt, viskositeetti laskee leikkausjännityksen kasvaessa, eli hartsi käyttäytyy myös leikkausohenevasti. Viskositeetti laskee aluksi jyrkästi, mutta tasaantuu suuremmilla leikkausnopeuksilla. Näiden ominaisuuksien yhdistelmän perusteella hartsivesisuspensio voidaan luokitella myötöpseudoplastiseksi.

Seoksen aikariippuvaisuutta ei testattu reologisilla mittauksilla, mutta näytteitä käsitellessä havaittiin, että hartsi laskeutuu nopeasti astian pohjalle ja ylimääräinen vesi kerrostuu sen päälle, kun seosta ei sekoiteta. Vastaavasti vesi valuu pois hartsin seasta hyvin herkästi, kun hartsia esimerkiksi nostetaan lusikalla. Hartsi ei siis pysy lähes lainkaan sekoittuneena veteen ilman jatkuvaa liikettä. Rakenteen muutoksen voitaisiin tulkita olevan aikariippuvaa käytöstä, mutta hartsilla muutos on lähes välitön eikä niinkään ajan myötä tapahtuva. Suspension ominaisuuksien muutokseen nollasta poikkeavassa vakioleikkauksessa ei voida ottaa kantaa, joten aikariipuvaisuus jää epäselväksi. Eniten erottuminen perustuu eroon hartsin ja veden tiheyksissä ja veden matalaan viskositeettiin, jotka aiheuttavat seoksen muuttumisen kaksifaasiseksi hyvin nopeasti. Hartsiseosta täytyykin tarkastella myös karkeana suspensiona pelkän epänewtonisuuden sijaan.

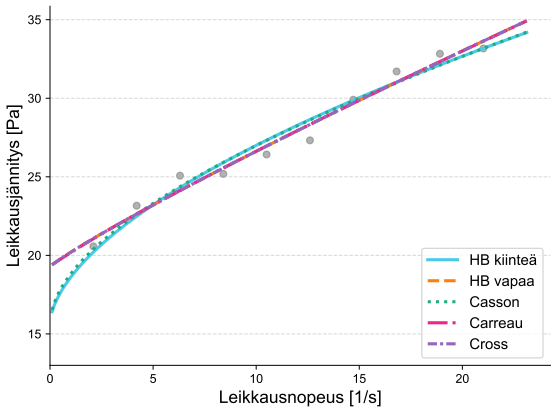
Kun hartsi on ehtinyt asettua paikalleen, se ei lähde enää virtaamaan ilman sekoittamista tai astian ravistamista. Esimerkiksi näyteastiaa kallistaessa vain vesi lähtee virtaamaan ja hartsi jää astian pohjalle liikkumattomana. Tämä ilmiö on luultavasti yksi syy tukkeutumiseen ja virtauksen heikkenemiseen järjestelmässä. Näytteiden käyttäytymisen perusteella voidaan olettaa, että hartsi laskeutuu lähes välittömästi putken pohjalle, jos virtaus hidastuu voimakkaasti tai pysähtyy putkistossa. Kun virtaus lähtee liikkeelle, pelkkä vesi voi alkaa virrata hartsin ohi eikä uudelleensekoittumista tapahdu, jos nopeus on liian pieni.

Hartsiseoksen homogenisoinnilla voi siis olla hyvin lyhytkestoiset vaikutukset ja matalan sekä pulssimaisen virtauksen vuoksi seos muuttuu herkästi kaksifaasiseksi.

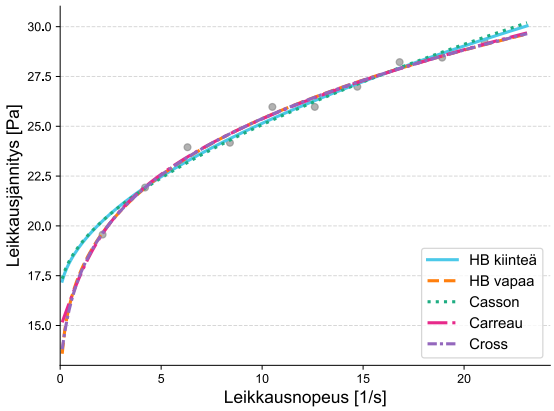
## 7.3 Fluidimallien soveltuvuus mittausdataan

Leikkausjännitys-leikkausnopeus dataan sovitettujen fluidimallien kuvaajat erikseen kullekin näytteelle 4–8 on esitetty kuvassa 7.3. Kunkin mallin sovitusparametrit ja virhearvot on koottu taulukoihin 7.4–7.5. Visuaalisesti tarkasteltuna Casson-malli ja Herscel-Bulkley-malli, jossa myötöraja oli kiinnitetty mittaustulokseen, antavat todella yhdenmukaiset sovitteet koko mitatun leikkausnopeusjakauman yli. Casson-malli perustuu neliöjuureen, minkä vuoksi se tuottaa myös lähes samat myötörajan arvot kuin mittausdatan neliöjuurista ekstrapoloimalla määritettiin. Muut mallit, optimoidun myötörajan Herschel-Bulkley-, Carreau- ja Cross-mallit ovat myös todella yhdenmukaisia keskenään. Ainoastaan Carreaun mallin myötöraja eroaa toisista, lukuun ottamatta näytettä 4, mutta sovite yhtenee muiden kanssa jo ensimmäiseen mittapisteeseen mennessä. Eri näytteille sovitettujen mallien keskinäiset suhteet hahmottuvat paremmin kuvasta 7.4, josta nähdään, että kaikki näytteen 4 sovitteet ovat jyrkempiä verrattuna muihin näytteisiin, mikä kertoo korkeammasta viskositeetista.

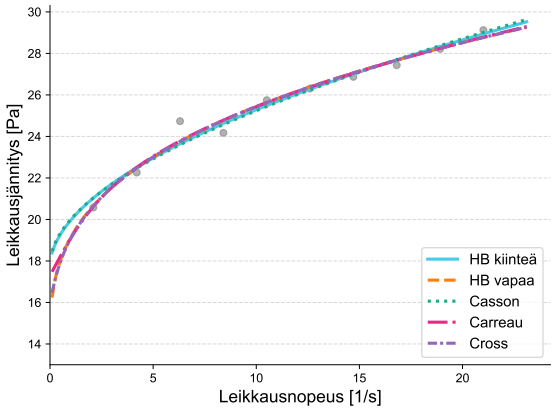
Optimoidut Herschel-Bulkley myötörajan arvot eroavat kaikkien näytteiden kohdalla mitatusta, minkä seurauksena sovitteet eroavat etenkin pienillä leikkausnopeuksilla kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley - ja Casson -mallien sovitteista. Erot ovat selkeitä alle 4 1/s ja yli 19 1/s leikkausnopeuksilla. Näytteiden 4 ja 7 sovitteet tuottivat 7–24 % mitattuja arvoja korkeammat myötörajat sekä muita näytteitä suoremmat virtauskäyrät. Muiden näytteiden sovitetut myötörajat olivat 22–46 % pienemmät kuin mitatut myötörajat. Etenkin näytteen 4 sovite muistuttaa Bingham-plastista mallia virtausindeksillä 0,903. Näytteen 7 erot muihin näytteisiin olivat maltillisemmat ja virtausindeksi vain 0,709. Muilla näytteillä virtausindeksit asettuivat välille 0,274–0,354, mikä viittaa voimakkaaseen leikkausohenevuuteen. Virtausindeksin virhearvot olivat kaikilla näytteillä enintään 0,210. Konsistenssikertoimen arvot olivat näytteillä 4 ja 7 alle 1 $Pa \cdot s^n$ ja muilla 4,633–8,772 $Pa \cdot s^n$. Konsistenssikerroin viittaa fluidin paksuuteen ja viskoosisuuteen. Näytteiden 4 ja 7 virhearvot olivat sekä konsistenssikertoimen että myötörajan osalta merkittävästi pienemmät kuin muilla näytteillä.



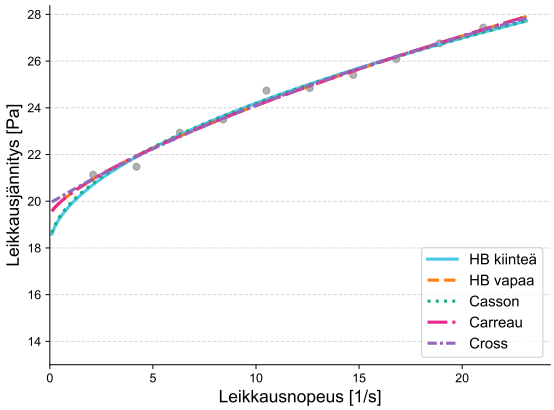

***(a)*** *Näyte 4*



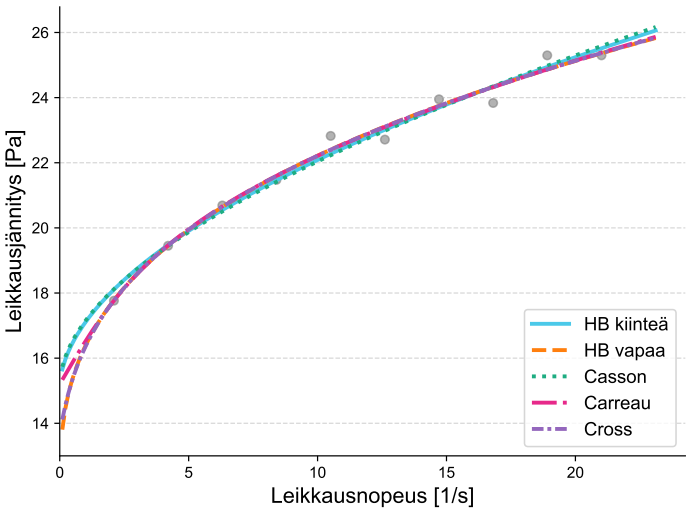

***(b)*** *Näyte 5*




***(c)*** *Näyte 6*

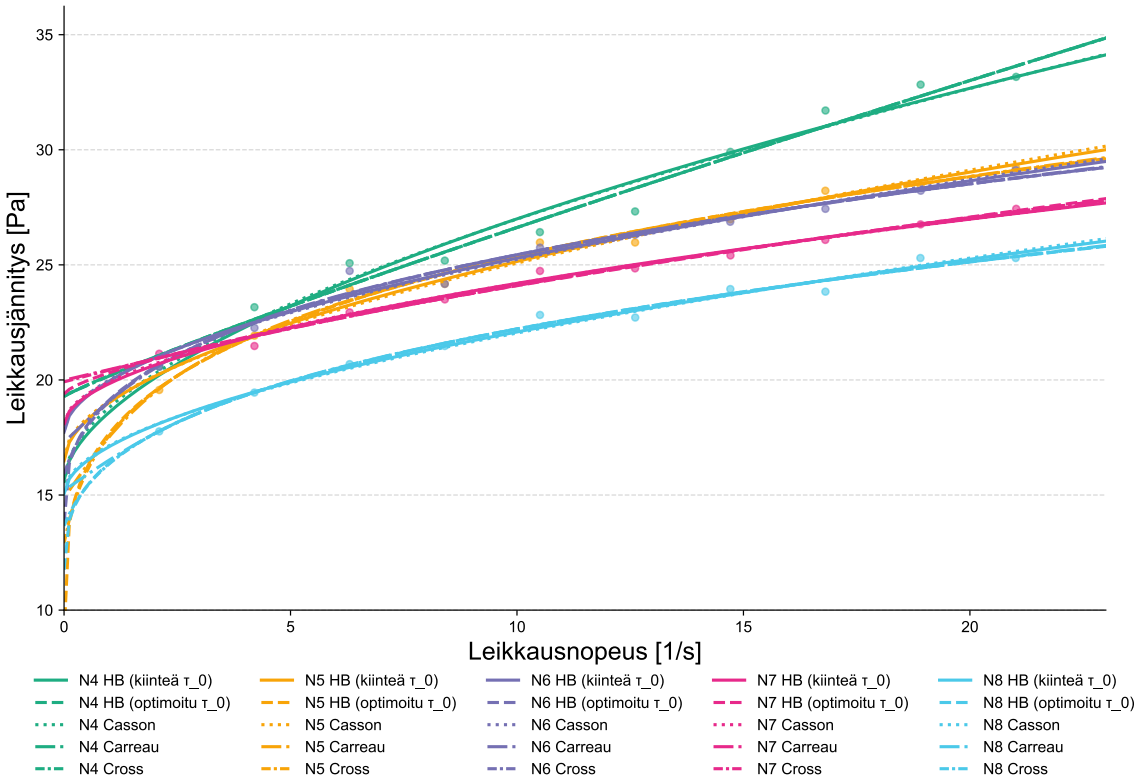



***(d)*** *Näyte 7*




***(e)*** *Näyte 8*

***Kuva 7.3.*** *Herschel-Bulkley- ja Casson-, Carreau- ja Cross-mallien sovitteet näytteiden 4–8 reologiseen mittausdataan*




***Kuva 7.4.*** *Kooste Herschel-Bulkley- ja Casson -, Carreau- ja Cross-mallien sovitteista näytteiden 4–8 reologiseen mittausdataan*

Kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley -sovitteiden virtausindeksin arvot olivat maltillisemmat ja erittäin yhdenmukaiset välillä 0,531–0,585. Myös konsistenssikertoimen vaihtelu oli pienempää välillä 1,746–2,955 Pa·$s^n$. Virhemarginaalit olivat molemmilla parametreilla pienempiä kuin optimoidun myötörajan sovitteessa. Cassonin mallissa plastinen viskositeetti laski tasaisesti hartsikonsentraation myötä. Poikkeuksena näyte 7, jonka plastinen viskositeetti oli matalampi kuin näytteen 8. Tämä johtuu jo viskositeettimittausdatassa nähdystä eroavaisuudesta. Cassonin plastisen viskositeetin virhemarginaalit olivat erittäin matalat.

Modifioitujen Carreaun ja Crossin malleilla määritetyt myötörajat olivat samaa kokoluokkaa mitattujen arvojen kanssa. Niiden virhearvoissa esiintyi hajontaa ja Crossin mallissa virhearvot olivat jopa yli 10 Pa. Carreaun mallin viskositeetin arvot olivat johdonmukaisia ja virhemarginaalit enintään 0,3. Poikkeuksena oli jälleen näyte 7, jonka viskositeetti sai hyvin pienen arvon. Crossin mallissa viskositeeteissa oli enemmän hajontaa ja virhemarginaalit ylsivät 0,669:n. Aikavakioiden $\lambda$ ja $m$ sekä sovitusindeksien n arvot vaihtelevat reilusti. Virhemarginaalit olivat samaa kokoluokkaa tai jopa suurempia kuin itse arvot. Arvojen vaihtelu ja epävarmuus madaltavat huomattavasti mallien luotettavuutta, vaikka niillä saavutettiinkin hyvä sovite mittausalueella.

***Taulukko 7.3.*** *Herschel–Bulkley-mallin sovitusparametrit ja virhearvot optimoidulla myötörajalla*

| Näyte | K [(Pa·s)$^n$] | n | Myötöraja [Pa] | RMSE | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 0,918 ± 0,662 | 0,903 ± 0,210 | 19,278 ± 1,564 | 0,622 | 0,976 |
| 5 | 8,772 ± 6,333 | 0,274 ± 0,126 | 8,911 ± 7,010 | 0,321 | 0,988 |
| 6 | 5,358 ± 5,021 | 0,338 ± 0,185 | 13,775 ± 5,833 | 0,402 | 0,975 |
| 7 | 0,920 ± 0,497 | 0,709 ± 0,147 | 19,394 ± 0,875 | 0,235 | 0,987 |
| 8 | 4,633 ± 3,253 | 0,354 ± 0,142 | 11,754 ± 3,829 | 0,288 | 0,985 |

***Taulukko 7.4.*** *Herschel–Bulkley-mallin sovitusparametrit ja virhearvot kiinteällä myötörajalla*

| Näyte | K[(Pa·s)$^n$] | n | Myötöraja [Pa] | RMSE | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 2,955 ± 0,360 | 0,585 ± 0,046 | 15,644 | 0,723 | 0,968 |
| 5 | 2,532 ± 0,219 | 0,534 ± 0,033 | 16,488 | 0,403 | 0,981 |
| 6 | 2,224 ± 0,234 | 0,531 ± 0,040 | 17,733 | 0,430 | 0,971 |
| 7 | 1,746 ± 0,138 | 0,543 ± 0,030 | 18,097 | 0,258 | 0,984 |
| 8 | 2,054 ± 0,173 | 0,535 ± 0,032 | 15,053 | 0,319 | 0,982 |

***Taulukko 7.5.*** *Casson-mallin sovitusparametrit ja virhearvot*

| Näyte | $\eta_{PL}$ [Pa·s] | Myötöraja [Pa] | RMSE | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 4 | 0,158 ± 0,020 | 15,524 ± 0,698 | 0,699 | 0,970 |
| 5 | 0,088 ± 0,009 | 16,578 ± 0,450 | 0,427 | 0,979 |
| 6 | 0,065 ± 0,008 | 17,784 ± 0,474 | 0,439 | 0,970 |
| 7 | 0,044 ± 0,004 | 18,078 ± 0,279 | 0,253 | 0,984 |
| 8 | 0,065 ± 0,007 | 15,101 ± 0,355 | 0,332 | 0,980 |

***Taulukko 7.6.*** *Modifioidun Carreau-mallin sovitusparametrit ja virhearvot*

| Näyte | $\eta_0$ [Pa·s] | $\eta_\infty$ [Pa·s] | $\lambda$ | n | RMSE | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 19,323 ± 0,858 | 0,521 ± 0,048 | 30,213 ± 27,932 | 142,471 ± 0,911 | 0,621 | 0,976 |
| 5 | 14,873 ± 2,863 | 0,524 ± 0,300 | 32,229 ± 30,176 | 5,468 ± 0,434 | 0,312 | 0,988 |
| 6 | 17,290 ± 1,891 | 0,452 ± 0,275 | 18,872 ± 15,732 | 4,352 ± 0,323 | 0,395 | 0,976 |
| 7 | 19,987 ± 0,468 | 0,108 ± 0,163 | 0,652 ± 0,217 | 0,288 ± 0,227 | 0,228 | 0,987 |
| 8 | 15,199 ± 1,363 | 0,345 ± 0,260 | 4,967 ± 3,416 | 1,191 ± 0,078 | 0,287 | 0,985 |

***Taulukko 7.7.*** *Modifioidun Crossin mallin sovitusparametrit ja virhearvot*

| Näyte | $\tau_0$ [Pa] | $\eta_p$ [Pa·s] | m | n | RMSE | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 19,288 ± 1,125 | 8,116 ± 0,097 | 474,352 ± 5105,293 | 377185,243 ± 4,121 | 0,622 | 0,976 |
| 5 | 12,909 ± 10,275 | 2,238 ± 0,669 | 261,192 ± 1261,947 | 314,052 ± 3,810 | 0,319 | 0,988 |
| 6 | 15,915 ± 6,182 | 1,963 ± 0,618 | 175,122 ± 736,451 | 302,953 ± 3,317 | 0,400 | 0,975 |
| 7 | 19,917 ± 0,528 | 0,055 ± 0,529 | 0,891 ± 0,468 | 0,532 ± 2,640 | 0,231 | 0,987 |
| 8 | 13,663 ± 4,980 | 1,780 ± 0,600 | 80,615 ± 307,826 | 149,291 ± 1,617 | 0,288 | 0,985 |

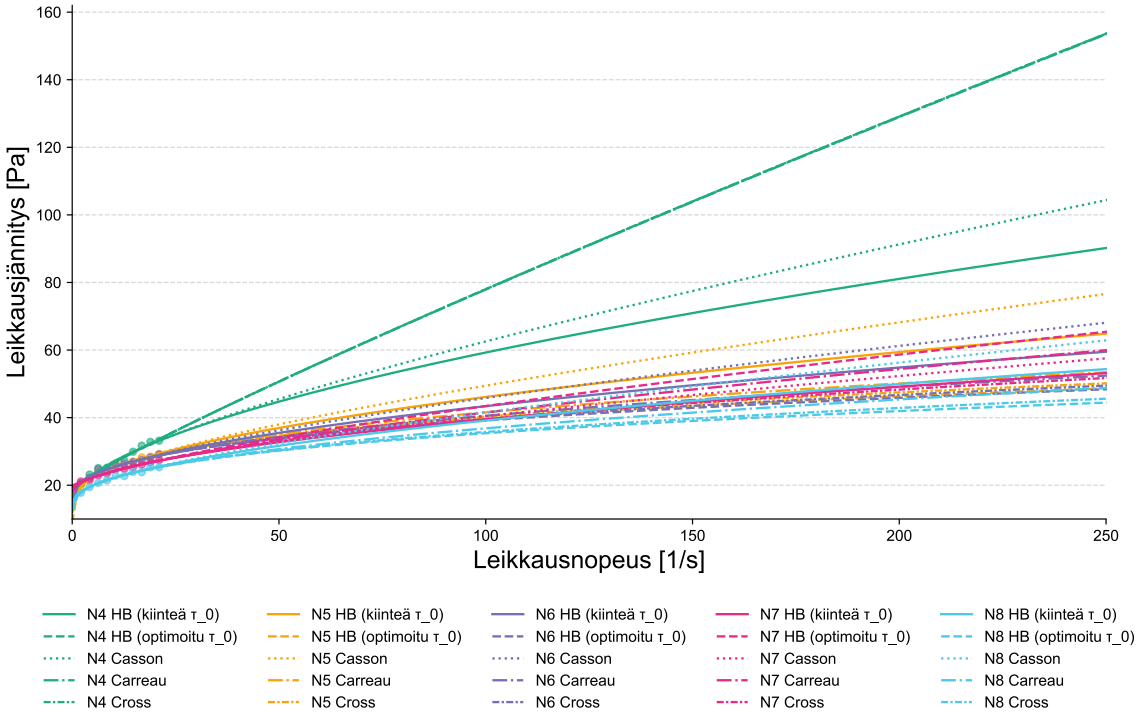
$R^2$-arvo kertoo, kuinka suuren osan selitettävästä vaihtelusta regressiomalli selittää eli kuinka hyvin mallin tuottamat ennustearvot vastaavat mittausarvoja. Suurempi arvo välillä 0–1 tarkoittaa siis parempaa istuvuutta. [94] RMSE-arvo kuvaa keskimääräistä eroa mallin arvojen ja mittausdatan välillä. RMSE-arvot voivat vaihdella nollan ja äärettömän välillä, ja pienempi arvo tarkoittaa pienempää virhettä. RMSE:n yksikkö on sama kuin mitattavan suureen. [95]

Kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley - ja Casson -sovitteiden RMSE ja $R^2$-arvot asettuivat todella lähelle toisiaan. Tulosten perusteella niiden voidaan tulkita olevan keskenään yhtä sopivia. Modifioidut Carreaun ja Crossin mallit antoivat hyvin samansuuruiset RMSE- ja $R^2$-arvot kuin optimoidun myötörajan Herschel-Bulkley -malli. Virhearvojen perusteella mallit istuvat mittausdataan paremmin kuin Casson- ja kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley -mallit. Erot olivat kuitenkin molempien RMSE-arvojen osalta enintään luokkaa 0,1 Pa ja $R^2$-arvoissa suurimmillaan 0,008. Yksittäisten sovitusparametrien virhearvoissa erot olivat huomattavasti suurempia ja päinvastaisesti Casson- ja kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley -malleilla parempia. Lisäksi muiden mallien eri näytteiden sovitteiden välillä oli eniten epäjohdonmukaisuutta.

Optimoidun myötörajan Herschel-Bulkley -suoremmat sovitteet näytteille 4 ja 7 verrattuna muihin näytteisiin ovat ristiriidassa viskositeettimittausten kanssa. Viskositeettimittausten perusteella näytteet 4 ja 7 olivat keskimäärin yhtä leikkausohenevia kuin muutkin. Tämän perusteella myötörajan kokeellinen määrittäminen oli kannattavaa ja kiinteän arvon käyttäminen mallin sovituksessa paransi huomattavasti Herschel-Bulkley -mallin käytettävyyttä.

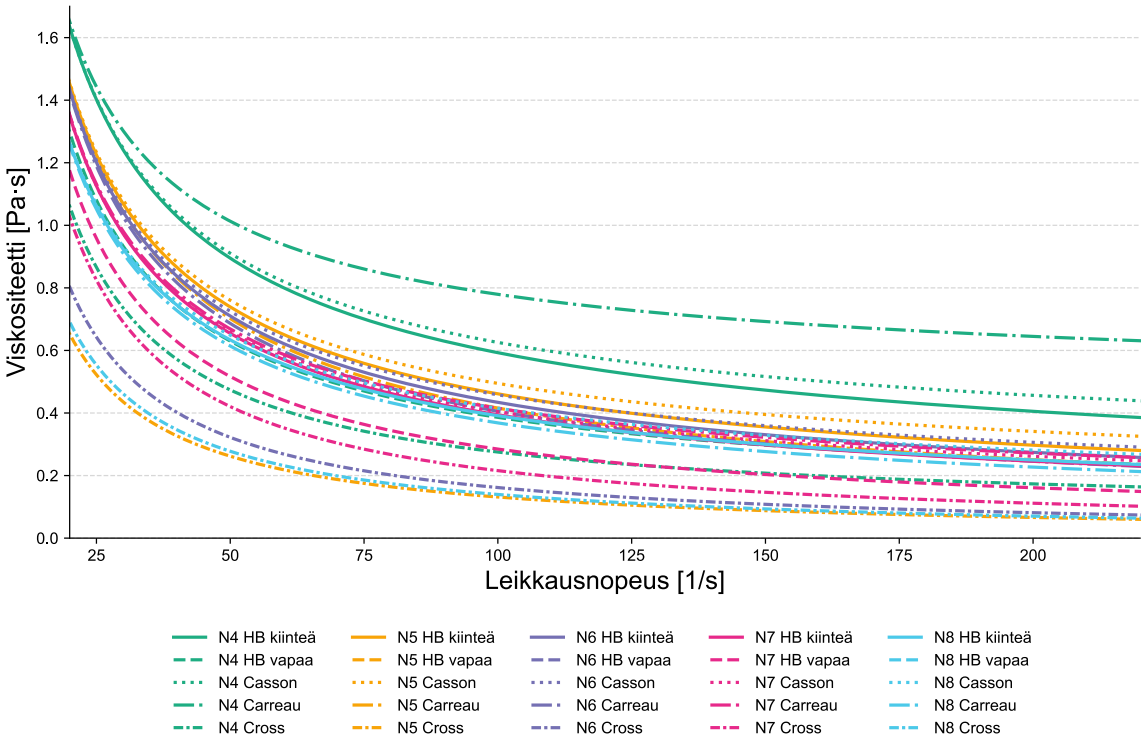
Kaikkien mallien $R^2$-arvot olivat yli 0,96, mitä pidetään jo erittäin hyvänä sovitteena. Myös RMSE-arvot olivat suurimmillaan 0,723 Pa, joka on suhteellisen pieni virhe leikkausjännityksen arvoihin nähden. Mikään malleista ei osoittautunut soveltuvan erityisen huonosti kuvaamaan ioninvaihtohartsivesisuspension virtausta mitatulla leikkausnopeusskaalalla. Kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley- ja Casson-mallit kuitenkin esittivät tasalaatuisimpia tuloksia ja kuvasivat parhaiten leikkausohenevuutta, joka todettiin kaikilla näytteillä viskositeettimittausten perusteella. Kaikkien näytteiden 4–8 leikkausjännitys ja leikkausnopeus datassa esiintyi hajontaa, mikä hankaloitti mallien sovittamista, mutta mallien vastaavuus puoltaa niiden luotettavuutta vähintään mittausalueella.

Reologiset mittaukset suoritettiin vain matalilla leikkausnopeuden arvoilla, koska haluttiin keskittyä hartsivesisuspension myötöominaisuuksiin ja käyttäytymiseen heikossa virtauksessa. Kun sovitteita jatkettiin mittausväliä suuremmille leikkausnopeuksille, mallien väliset erot kasvoivat huomattavasti (kuva 7.5). Optimoidun myötörajan Herschel-Bulkley -malli erosi odotetusti muista näytteillä 4 ja 7, joiden suoremmat virtauskäyrät aiheuttivat jyrkimmän nousun ja muita malleja korkeamman leikkausjännityksen. Muiden näytteiden osalta käyrät jäivät matalimmiksi, mikä johtui matalasta virtausindeksistä. Crossin mallin käyrät olivat lähimpänä optimoidun myötörajan Herschel-Bulkley -sovitteita näytettä 7 lukuun ottamatta. Carreaun malli antoi hieman Crossia korkeammat leikkausjännityksen arvot. Casson-malli tuotti kaikilla paitsi näytteellä 4 korkeimmat leikkausjännityksen arvot sekä hieman kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley -mallia jyrkemmän käyrän, mikä viittaa korkeampaan viskositeettiin ja alempaan leikkausohenevuuteen.




***Kuva 7.5.*** *Sovitteiden ennusteet korkeammilla leikkausnopeuksilla*

Virtauskäyrän muodon ja siten sopivimman fluidimallin tunnistamisen lisäksi sovitetuilla malleilla haluttiin arvioida viskositeetin muutoksia eri leikkausnopeuksilla. Eri mallien sovitteiden avulla määritetyt ennusteet näytteiden 4–8 viskositeetille on esitetty kuvassa 7.6.




***Kuva 7.6.*** *Eri fluidimallien viskositeettiennusteet mittausvälin ylittäville leikkausnopeuksille näytteille 4–8*

Crossin malli antoi kaikkien näytteiden viskositeetille matalimmat ennusteet. Muiden mallien viskositeettiarvot ovat lähempänä toisiaan. Poikkeuksena on näyte 4, jolla Carreau-mallin viskositeettiarvot ovat noin 0,2 Pa·s suurempia kuin kiinteän myötörajan Herschel-Bulkley - ja Casson-malleilla. Erot kaikkien mallien välillä kasvavat luonnollisesti, kun ennustetta jatketaan ja sovitteiden tarkkuus pienenee. Leikkausnopeuden ollessa 200 1/s, erot ovat enimmillään 0,5 Pa·s, joka on merkittävä suhteellinen ero. Casson-malli ennusti hieman korkeampaa viskositeettia mittausalueen jälkeen Herschel-Bulkley - tai Carreau-malleihin verrattuna, joten sen arvoja voidaan käyttää konservatiivisimman tuloksen saavuttamiseksi.

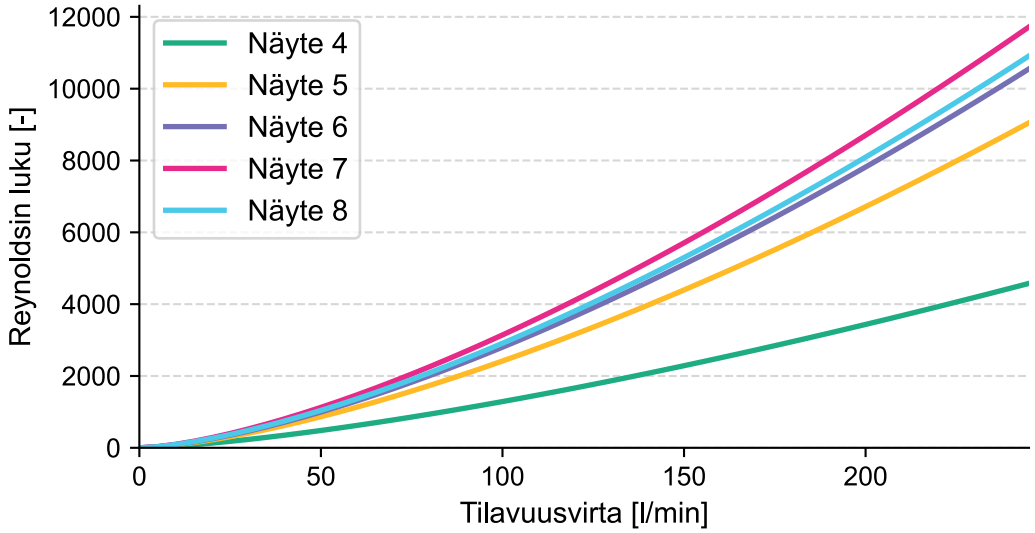
## 7.4 Putkivirtauslaskut

Edellisessä alaluvussa esitettyjä kiinteällä myötörajalla sovitetun Herschel-Bulkley -mallin viskositeetin ennustearvoja käytettiin koelaitteiston putkivirtausta kuvaavissa laskuissa. Herschel-Bulkley -mallia on tutkittu paljon ja sille on kehitetty useita laskentamenetelmiä putkivirtaukseen liittyen, jonka vuoksi se valittiin Casson-mallin sijasta, vaikka niiden korrelaatio mittausdatan kanssa oli lähes yhtä hyvä.

Koelaitteistossa mitattuja tilavuusvirtoja vastaavat leikkausnopeudet putken seinämällä laskettiin näytteille 4–8 käyttäen kiinteän Herschel-Bulkley -mallin virtausindeksin $n$ arvoja. Koska virtausindeksin arvot olivat hyvin lähellä toisiaan kaikille näytteille, saatiin su-

juvan putkivirtauksen leikkausnopeudeksi kaikilla näytteillä 159–236 1/s. Koelaitteistossa sujuvaksi virtaukseksi tulkittiin 3,5–4,5 l/min. Arvot ovat siis huomattavasti suurempia kuin reologisissa mittauksissa käytetyt leikkausnopeudet. Laskenta suoritettiin myös heikommille virtauksille välillä 1–3 l/min ja leikkausnopeuksiksi saatiin 51–165 1/s. Vertailun vuoksi laskettiin myös newtoniselle laminaarivirtaukselle samoja 1–4,5 l/min tilavuusvirtoja vastaavat seinämäleikkausnopeuden arvot ja tulokseksi saatiin 35–156 1/s. Virtaavan aineen leikkausohenevuudella on siis merkittävä vaikutus todelliseen leikkausnopeuteen. Tuloksia tarkastellessa täytyy huomioida virtauksen nopeusprofiili ja se, että seinämäleikkausnopeudet ovat leikkausnopeuden maksimiarvoja ja keskimääräinen leikkausnopeus on noin puolet tästä.

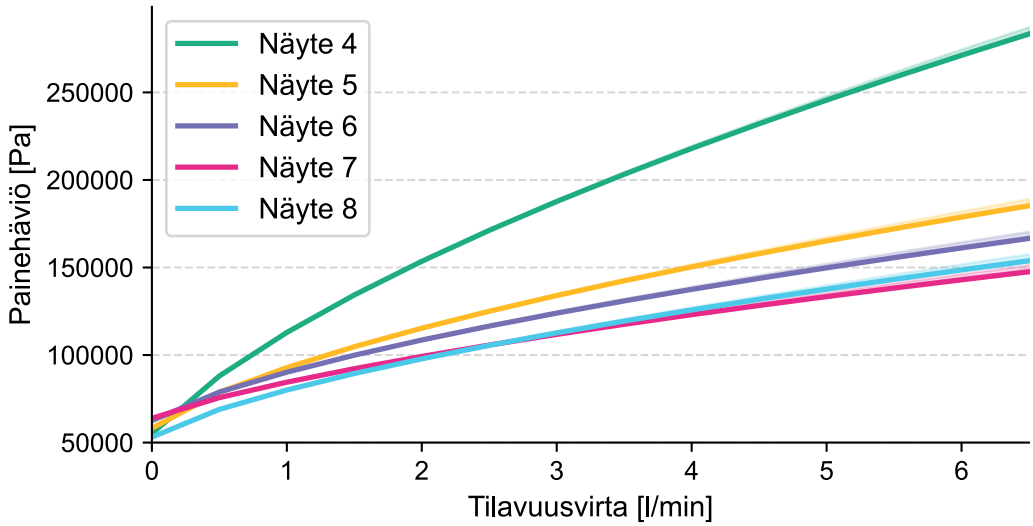
Luvussa 4.4 todettiin, että turbulenttivirtaus helpottaa herkästi erottuvien suspensioiden siirtämistä ja ehkäisee partikkelien laskeutumista, joten tutkituille näytteille 4–8 määritettiin Reynoldsin luvut eri tilavuusvirroilla DN15-putkessa (kuva 7.7). Koelaitteiston sujuvalla virtauksella näytteiden 4–8 Reynoldsin luvut olivat 10–27, joten virtaus on parhaimmillaankin täysin laminaarista. Näyte neljä saavuttaa kriittisen Reynoldsin luvun 2 300 vasta tilavuusvirran ollessa 151 l/min. Näytteillä 5–8 tämä saavutetaan välillä 81-97 l/min. Nämä luvut vastaavat 5–9 $m^3$/h virtausta eli pumppujen pitäisi pystyä tuottamaan 17–32-kertainen virtaus, jotta saavutettaisiin turbulenttivirtaus. Lisäksi tiedetään, että epänewtonisilla fluideilla kriittisen Reynoldsin luvun alue voi olla paljonkin suurempi kuin 2 300–4 000, joten vaadittava virtaus voi olla suurempi. Tämän perusteella voidaan sanoa, että turbulenttivirtauksen aikaansaaminen näytteenottoputkistossa on lähes mahdotonta.




***Kuva 7.7.*** *Näytteiden 4–8 Reynoldsin luvut näytteenottoputkistossa tilavuusvirran funktiona*

Näytteille 4–8 laskettiin virtauksen painehäviöt näytteenottoputkiston matkalta. Tulokset koejärjestelmässä mitattujen tilavuusvirtojen alueella on esitetty kuvassa 7.8. Kiinteät viivat kuvaavat virtauksen kitkahäviöitä suorilla putkiosuuksilla ja täytetyt alueet kuvaavat

mahdollisia kertahäviöitä.




***Kuva 7.8.*** *Näytteenottoputkiston painehäviöt tilavuusvirran funktiona*

Todelliset kertahäviöt ovat todennäköisesti vaihteluvälin yläpäässä, koska virtauksen Reynoldsin luku on erittäin matala. Kuitenkin kuvasta nähdään, että kertahäviöt ovat joka tapauksessa hyvin pieni osa kokonaispainehäviöistä. Osuus on suhteessa hyvin pieni suhteessa kertahäviöiden lukumäärään, koska kitkahäviöt ovat odotettua suuremmat. Kokonaisainehäviöksi metriä kohden saatiin 8,2–14,5 kPa. Toivasen työssä [26] mitattiin sujuvan virtauksen painehäviöksi suorassa putkessa 0,96 kPa/m. Mittausten ja laskennan välinen ero on suuri, mikä voi selittyä sillä, että reologisten mittausten leikkausnopeusjakauma oli pienempi kuin putkivirtauksessa ja arvot ovat näennäisiä. Lisäksi painemittausten tarkkuudesta ei ole varmuutta eikä koejärjestelmässä kiertävän suspension hartsipitoisuus välttämättä vastaa laskennassa käytettyä arvoa, jos seos on sekoittunut epätasaisesti.

Epäkeskoruuvipumpun testauksen yhteydessä mitattiin paine-eroa palloventtiilin S63 yli. Paineet vaihtelivat paljon virtauksen määrän mukaan, ja tarkkoja arvoja oli hankala määrittää. Keskimäärin paine-ero oli 0,05 baaria, kun venttiili oli auki. Palloventtiilin kertahäviön arvolla kaksi saatiin yhden palloventtiilin painehäviöksi fluidisoituvalla hartsilla ja 4 l/min virtauksella vain 0,98 mbar. Eron perusteella voidaan epäillä laskettujen kertahäviöiden olevan matalampia kuin todelliset arvot.

Painehäviötulosten perusteella näytteenottopumpun tulisi pystyä tuottamaan 0,55–0,64 baaria vastaava voima, jotta dynaaminen myötöraja ylittyy ja hartsiseos pysyy liikkeessä. Tasakostean hartsin sujuvassa virtauksessa syntyvät painehäviöt ovat yli 2,0 bar. Fluidisoituvalla hartsilla painehäviö on vain 1,2 bar. Häviöiden lisäksi pumpun kapasiteettivaatimuksiin vaikuttaa putkiston korkeusero, koska pumppu nostaa hartsin takaisin sekoitussäiliöön.

Fluidisoituvan hartsin staattista myötörajaa 15 Pa vastaavaksi paine-eroksi eli voimaksi, jolla hartsin pitäisi alkaa virrata, laskettiin 3,5 kPa/m. Kuten aiemmin on todettu, myötöraja nousee hartsikonsentraation myötä. Jos hartsi pääsee laskeutumaan putken pohjalle muodostaen kuivempia kasautumia, niiden uudelleen liikkeelle saaminen vaatii paljon suuremman voiman. Myös sujuvan virtauksen ylläpitämiseksi vaadittava pumppausteho kasvaa hartsikonsentraation myötä.

Kasautuneiden partikkelien uudelleensekoittuminen suspensioon edellyttää riittävän nopeaa, usein turbulenttista virtausta ohi virtaavalta nesteeltä [56]. Näytteenottokierron letkupumpun pelkällä vedellä tuottama virtaus vastaa Reynoldsin lukua 597, ja epäkeskoruuvipumpulla vastaava luku on 1617. Molemmat arvot viittaavat selkeästi laminaariseen virtaukseen, joka ei riitä liikuttamaan jo erottunutta hartsia. Sekoittumiseen vaadittavan virtausnopeuden tarkempi määrittäminen olisi hyödyllistä tulevia tutkimuksia varten.

## 7.5 Hartsikoeajojen ja koejärjestelmän arviointi

Tulosten luotettavuuden arvioimiseksi on tarkasteltava käytettyjen mittausmenetelmien rajoituksia ja koejärjestelyjen eroavaisuuksia todellisiin prosessiolosuhteisiin. Kokeellisiin menetelmiin liittyy aina epävarmuustekijöitä, jotka täytyy ottaa huomioon, jotta työn tuloksia voidaan ymmärtää ja tulkita paremmin.

Toivasen diplomityössä virtausnopeus määritettiin videolta hartsin liikkuman etäisyyden perusteella ja tulokseksi saatiin 0,3 m/s, kun virtaus oli sujuvaa [26]. Tilavuusvirtana tämä vastaa 4,3 l/min. Sähkömagneettisella virtausmittarilla saatiin tilavuusvirraksi 4,0–4,5 l/min samoilla venttiiliasetuksilla. Tämä yhtäläisyys vahvistaa kummankin menetelmän luotettavuutta.

Koejärjestelmän annostelupumpun kapasiteetti on noin puolet Loviisan pumpun kapasiteetista, mikä voi osaltaan selittää, miksi virtaus paranee koejärjestelmässä, kun putkistoon lisätään kuristus ennen pumppua. Ilman kuristusta pumppu saattaa saada liikaa hartsiseosta, jolloin sen toiminta heikkenee. Kuristus pienentää hartsin määrää pumpun imupuolella ja voi siten parantaa virtausolosuhteita. Tämä aiheuttaa ylimääräistä vastusta imupuolella, ja siksi virtauksen rajoittaminen voi helpottaa pumpun toimintaa. Loviisassa annostelupumpun letkukoko on 50 mm, joten siellä vastaavaa supistusta ei ole. On kuitenkin mahdollista, että kuristus parantaa annostelupumpun toimintaa myös varsinaisessa järjestelmässä. Samankaltainen vaikutus on havaittu näytteenottokierron letkupumpulla sekä koe- että prosessijärjestelmässä, joissa vastaavaa supistusta ei ole.

Näytteenottoletkupumpun imupuolen kuristamisen aiheuttamat parannukset virtaukseen johtuvat todennäköisesti siitä, että näytteenottokierron putkikoko on liian pieni ioninvaihtohartsivesisuspensiolle, jolla on korkea viskositeetti. Kuristaminen rajoittaa venttiilin läpi virtaavien hartsipartikkelien määrää, jolloin kiintoainepitoisuus suspensiossa laskee ja

viskositeetti näytteenottokierrossa voi hieman pienentyä. Tämä ei ole optimaalista, koska tavoitteena on saada näytteeseen mahdollisimman suuri pitoisuus hartsia. Kuitenkin 50 % tilavuusosuus on riittävä, ja siihen on päästy myös venttiilin ollessa kuristettu lähes kiinni. Kuristus voi lisäksi tasata virtausta ja hartsin jakautumista vedessä ja siten auttaa pumppua täyttymään paremmin, mikä sujuvoittaa hartsin liikkumista. Pienen putkikoon lisäksi ilmiö voi johtua liian pienestä pumpusta suhteessa tarvittavaan virtaukseen. Myös aiemmissa tutkimuksissa on saatu tuloksia, jotka viittaavat pumppujen tehon riittämättömyyteen venttiilien ollessa täysin auki [26].

Epäkeskoruuvipumpulla saavutetut tilavuusvirrat vastasivat parhaimmillaan 45 % pumpun nimellistuotosta. Pelkkää vettä kierrätettäessä tilavuusvirraksi saatiin 60 % epäkeskoruuvipumpun maksimituotosta. Hartsin virtaukset olivat samansuuruisia letkupumpulla, jonka nimelliskapasiteetti on alle puolet ruuvipumpun kapasiteetista. Letkupumpulla hartsin virtaus oli 84 % nimellistuotosta, eli suhteessa huomattavasti parempi kuin ruuvipumpulla. Letkupumpun tuottama virtaus pelkällä vedellä oli 58 % maksimista, joten hartsin lisääminen vaikutti letkupumppuun vähemmän kuin ruuvipumppuun. Epäkeskoruuvipumpun matalaan tuottoon voi vaikuttaa pumpun ikä, koska pumppu oli käytetty. Mahdollisesti kuluneet staattorin pinnat lisäävät pumpun sisäistä vuotoa. Hartsin jauhoontuminen ja suuri ero tuotossa hartsin ja veden välillä viittaa merkittävään vuotoon ja hartsin kerääntymiseen pumppuun. Myös alipaine pumpun imupuolella voi heikentää pumpun toimintaa.

Loviisan hartsien ja testihartsien väliset erot aiheuttavat myös epävarmuutta järjestelmien verrattavuuteen. Loviisassa käytetyt hartsit vastaavat uutena melko hyvin testihartsia, mutta todellisuudessa niiden käytöksessä on joitain eroja. Loviisan hartsi vaikuttaa tahmeammalta ja saattaa virrata jäte-erästä riippuen heikommin kuin koelaitteistossa käytettävä hartsi, vaikka se sisältäisi enemmän vettä. Kiinteytettävä hartsi on vähintään 20 vuotta vanhaa, ja sen ikä vaihtelee eri jäte-erissä. Käytön ja ikääntymisen aiheuttamat muutokset hartsin koostumuksessa ovat todennäköisesti syynä sen viskoosisuuteen ja poikkeavaan virtauskäyttäytymiseen. Muutoksista johtuen Loviisan hartsin viskositeetti ja myötöraja voivat olla reilustikin korkeammat kuin koejärjestelmässä käytettävän hartsin. Tämä selittäisi, miksi hartsi ei lähde yhtä helposti uudelleen liikkeelle oltuaan pysähdyksissä. Tätä tukee myös havainto, että vähemmän aikaa varastossa ollut hartsi virtaa LOKIT:n hartsinkäsittelyjärjestelmässä ongelmitta.

Koelaitteistossa käytettävä hartsi virtaa hyvin myös lähes kuivana, kun virtaus saadaan sujuvaksi. Esimerkiksi epäkeskoruuvipumppua testatessa virtaus oli ongelmatonta, vaikka siitä otetussa näytteessä ei ollut juuri lainkaan näkyvää vesifaasia. Vaikka kuiva hartsi virtaa koelaitteistossa, kiinteytyslaitoksella yhtä kuivalla hartsilla syntyisi käyttökokemusten perusteella hyvin todennäköisesti tukos.

Näytteenoton heikentävää vaikutusta virtaukseen ei onnistuttu toistamaan koejärjestelmällä, mikä voi johtua pelkästään hartsien erilaisista ominaisuuksista tai putkiston yksi-

tyiskohdista. Oikeassa järjestelmässä on ohituslinjan sekä näytteenottoputken haaroissa kolmitieventtiilit. Koejärjestelmässä näissä kohdissa on tavalliset palloventtiilit. On mahdollista, että hartsi kasautuu kolmitieventtiiliin enemmän kuin palloventtiileihin eikä lähde enää liikkeelle, kun virtaussuunta venttiilissä vaihtuu. Jos hartsia kasautuu haaran kohdalle tai muualle putkistoon, pelkkä vesi voi alkaa virrata sen ohi, jolloin myös hartsin osuus näytteessä pienenee. Lisäksi LOKIT:ssa ja koejärjestelmässä käytettyjen näytteenottoletkupumppujen ominaisuuksissa on eroa. Prosessijärjestelmän letkupumpun maksimituotto on puolet koepumpun tuotosta, mutta sen maksimipaine ja teho ovat suuremmat. Korkeampi tuotto on kuitenkin oleellinen ominaisuus, jotta hartsi saadaan virtaamaan riittävän nopeasti. On myös mahdollista, että yleiset parannukset, joita tehtiin virtauksen toimivuuteen, vähentävät myös näytteenottovirtauksen heikkenemistä huolimatta siitä, ettei vaikutusta voitu todistaa. Muilta osin koejärjestelmällä saatiin aikaiseksi samankaltaisia ongelmia kuin varsinaisessa prosessissa. Siksi prosessijärjestelmän muutoksilla saavutettujen parannusten voidaan riittävällä luotettavuudella olettaa siirtyvän myös oikeaan järjestelmään.

## 7.6 Reologisten menetelmien arviointi

Reometrisiin mittauksiin liittyy epävarmuuksia hartsin herkän erottuvuuden vuoksi. Näytteiden 4–8 mittaukset tuottivat johdonmukaisia tuloksia, joissa viskositeetti kasvoi hartsikonsentraation kasvaessa. Näiden näytteiden osalta viskositeettimittaukset voidaan tulkita onnistuneiksi. Tasakosteaa kuivempien näytteiden 1–3 osalta viskositeettidata ei noudattanut yhtä realistista kaavaa, mikä voi johtua hartsin epätasaisesta sekoittumisesta mittausten aikana. Mittaustulokset tuottivat kuitenkin hyvin samanmuotoiset käyrät, ja tukivat päätelmiä.

Brookfield-viskosimetrillä saatavat tulokset eivät ole täysin absoluuttisia viskositeetin arvoja vaan suhteellisen viskositeetin arvoja, joita voidaan vertailla toisiin samoilla koejärjestelyillä tehtyihin mittauksiin ja tarkastella esimerkiksi kiintoainepitoisuuden vaikutusta viskositeettiin. Absoluuttiset arvot ovat kuitenkin usein lähellä Brookfield-viskosimetrilla saatuja tuloksia, jos mittaukset ovat onnistuneet. Mittaustulosten käyttötarkoitukseen nähden käyttökelpoisempien ja helpommin vertailtavien tulosten saamiseksi olisi ollut parempi menetelmä käyttää rotaatioreometriä kartio ja levy -geometrialla. Näin olisi saatu absoluuttiset mittaustulokset suoraan ilman ylimääräisiä korjauksia, jotka osoittautuivat odotettua haastavemmiksi ja aiheuttavat epävarmuutta tulosten luotettavuudessa. Brookfield-viskosimetrit ovat kuitenkin hyvin laajasti käytettyjä ja niitä on aiemmin pidetty luotettavina. Aiemmin kirjallisuudessa on usein jätetty huomioimatta tarve korjata viskosimetrin tuottamaa dataa epänewtonisille aineille, mutta lähivuosina korjaukset ovat yleistyneet [83] [90].

Mittauksissa olisi ollut hyödyllistä mitata viskositeettia myös suuremmilla leikkausnopeuk-

silla, jotta oltaisiin saatu varmempaa tietoa hartsin käyttäytymisestä myös sujuvassa putkivirtauksessa. Tällöin myös fluidimallien soveltuvuutta olisi voitu arvioida kattavammin. Käytetyn viskosimetrin maksimipyörimisnopeus vastasi 60 1/s leikkausnopeutta, joten putkivirtausta vastaaviin arvoihin ei olisi kuitenkaan päästy samalla laitteistolla.

## 7.7 Tulosten vertailu kirjallisuuteen

Kirjallisuudesta ei löydy juurikaan tietoa ioninvaihtohartsiseoksille tehdyistä aineominaisuuksien mittauksista tai muista hartsien virtausominaisuuksiin keskittyvistä tutkimuksista. Ainoa aihetta käsittelevä tutkimus on Teollisuuden Voimalla (TVO) toteutettu opinnäytetyö, jossa mitattiin ioninvaihtohartsin viskositeettia. Tutkimuksen taustalla oli samankaltainen tukkeutumisongelma käytöstä poistetun hartsin pumppaamisessa kuin Loviisan kiinteytyslaitoksella. Käsittelemättömän hartsiseoksen viskositeetiksi mitattiin 88–131 mPa·s, joka on huomattavasti matalampi kuin tässä työssä mitatut viskositeetit. TVO:n käyttämä ioninvaihtohartsi oli jauhemaista ja mitatun hartsiseoksen hartsipitoisuus oli vain 10 m-%. Seoksen koostumus oli siis hyvin erilainen, eivätkä tulokset ole täysin verrattavissa. [18]

Epänewtonisten suspensioiden viskositeetti ja myötöraja riippuvat monista tekijöistä ja ovat hyvin tapauskohtaisia, mikä vaikeuttaa ominaisuuksien vertailua. Karkeille suspensioille, joissa partikkelit ovat yhtä suuria kuin Loviisan ydinvoimalaitoksella tai tämän työn koejärjestelmässä käytetyt hartsit, löytyy hyvin vähän mittaustuloksia kirjallisuudesta. Teollisuudessa käsitellään toki kaiken kokoisia kiintoaineseoksia, mutta usein mitataan vain yksittäisiä arvoja tarvittavilla olosuhteilla. Useissa tutkimuksissa tuloksena on todettu vain kasvavan kiintoainekonsentraation viskositeettia nostava vaikutus, joka havaittiin myös tässä työssä [96][97]. Vertailua vaikeuttaa myös tässä työssä käytetty suppea leikkausnopeusjakauma, jonka vuoksi vertailtava skaala on kapea. Tutkimusta ja tarkkoja mittausarvoja löytyy enemmän pienemmän kokoluokan partikkelisuspensioille sekä suspensioille, joissa nesteenä on epänewtoninen fluidi. Tällaisten seosten ominaisuudet voivat olla täysin erilaisia.

Mangesana et al. [96] mittasivat piidioksidihiekkavesisuspension viskositeettia ja myötörajaa putkiviskosimetrillä. Partikkelikoot vaihtelivat välillä 90–300 µm ja konsentraatiot olivat 10–50 %. Myötörajan havaittiin nousevan partikkelikoon ja konsentraation kasvaessa ja myötörajan arvoiksi saatiin 1–9 Pa. 1500 1/s:iin ulottuvalla leikkausnopeusjakaumalla hiekkasuspension viskositeetiksi mitattiin 0,01–0,1 Pa·s. Myötörajan arvot vertautuvat hyvin tämän työn tuloksiin fluidisoituvalle hartsille, kun huomioidaan ero partikkelikoossa ja konsentraatiossa. Myös näytteiden 4–8 viskositeettiarvot osoittautuvat vertailussa realistisiksi. Mangesana et al. totesivat Herschel-Bulkley -mallin kuvaavan parhaiten hiekkasuspension käytöstä, mikä tukee tässä työssä tehtyjä havaintoja. Dataan sovitettiin myös Cassonin, Binghamin ja Ostwald de Waelen mallit. Myös piidioksidihiekan erottuminen ai-

heutti haasteita partikkelikoon lähestyessä 300 µm:ä ja yli 40 % konsentraatiolla mittauksia ei saatu suoritettua korkeilla leikkausnopeuksilla. [96] Tässä työssä mitattujen partikkelien halkaisija on kaksinkertainen ja hartsin konsentraatiot yli 54 %, joten mittausten haasteet olivat odotettavissa.

Saito et al. [97] tutkivat polyeteenipartikkelien suspensioita 0,5 Pa·s silikoniöljyssä konsentraatioon 60 % asti. Mittauksissa käytettiin Brookfield-viskosimetriä samoilla leikkausnopeuksilla kuin tämän työn näytteiden 4–8 mittauksissa. Halkaisijaltaan 340 ja 602 µm kokoisia polyeteenipartikkeleita sisältävien suspensioiden viskositeeteiksi mitattiin 0,5–10 Pa·s eri konsentraatioilla. 602 µm on samaa kokoluokkaa tämän työn testihartsin kanssa ja sen viskositeetiksi 60 % tilavuusosuudella saatiin 3–9 Pa·s leikkausnopeusjakauman 2–21 1/s yli. [97] Mittausmenetelmien ja partikkelikoon yhtäläisyys sekä hyvin samanlaiset viskositeettijakaumat verrattuna tämän työn tuloksiin tukevat viskositeettimittausten onnistumista haasteista huolimatta. Yleisesti teollisuuden vaikeasti käsiteltävillä aineilla viskositeetti vaihtelee muutamista mPa·s useisiin tuhansiin mPa·s, ja myötöraja tyypillisesti muutamasta pascalista satoihin pascaleihin riippuen materiaalista ja olosuhteista. Esimerkiksi Bingham- tai Casson-mallin mukaan käyttäytyvän savimaan myötörajaksi ja plastiseksi viskositeetiksi on mitattu 5–90 Pa ja 7–200 mPa·s. [98] Korkean konsentraation sementillä taas myötöraja ja viskositeetti voivat olla jopa 495 Pa ja 4,6 Pa·s [99]. Näytteiden 1–3 korkeat myötörajat eivät siis ole täysin mahdottomia ja etenkin näytteiden 4–8 mitatut myötörajan ja viskositeetin arvot suhteutuvat hyvin myös muihin teollisuudessa esiintyviin aineisiin.

Zhengin [54] tutkimuksessa mallinnettiin epänewtonisen partikkelisuspension painehäviöitä erikokoisissa putkissa CFD-laskennalla. Heikon turbulenttivirtauksen painegradientiksi 44 mm:n putkessa saatiin 8,1 kPa/m. Tutkimuksessa käytetyt partikkelit olivat raskaampia kuin testihartsit. Lisäksi ero putkikoossa vaikuttaa tulosten vertautuvuuteen. Eesan ja Barigoun [100] mallinnuksessa 44 mm:n putkessa 0,22 m/s nopeudella virtaavan suspension, joka sisälsi 40 % halkaisijaltaan 2 mm:n partikkeleita, painehäviöksi arvioitiin 1,07 kPa/m. Kummassakin tutkimuksessa suspension nesteenä oli epänewtoninen fluidi. Samankaltaisten suspensioiden painehäviöt voivat siis vaihdella paljonkin ja sekä Toivasen diplomityössä mitattu painehäviö että tässä työssä laskennallisesti määritetty arvo ovat realistisia. Suurin osa suspensioiden tai lietteiden virtauksen painehäviöön liittyvästä tutkimuksesta on tehty suuremmille, esimerkiksi 100 tai 200 mm:n putkille, jotka ovat tyypillisempiä käytännön sovelluksissa. Kapeammassa putkessa syntyy aina suuremmat häviöt, joten on luonnollista, että hartsinkäsittelyjärjestelmän näytteenottoputken arvioidut painehäviöt ovat korkeita hitaasta virtausnopeudesta huolimatta.

## 7.8 Näytteenoton toimintatavat ja hartsin iän määritys

Hartsin käyttäytymisen ymmärtämiseksi olisi hyödyllistä tietää, kuinka kauan kiinteytettävä hartsierä on ollut varastoituna. Iän seurannan perusteella voitaisiin vertailla hartsin virtauksen ja näytteenoton sujuvuutta hartsin ikään ja analysoida, onko hartsin iällä suora vaikutus tukkeutumisherkkyyteen. Voitaisiin myös tutkia, missä vaiheessa hartsi alkaa aiheuttaa enemmän haasteita, ja onko jokin selkeä varastointiaika, jonka jälkeen ongelmat kasvavat ja hartsin ominaisuuksissa on oletettavasti tapahtunut suuria muutoksia. Tämän perusteella voitaisiin ennakoida myös tulevien hartsierien tukkeutumisherkkyyttä ja huomioida tieto järjestelmän ja kiinteytysten aikataulun suunnittelussa.

Kiinteytyslaitokselta ja nestemäisen jätteen varastolta saadun tiedon perusteella kiinteytykseen siirrettävien hartsijäte-erien iän selvittäminen osoittautui vaikeaksi. Nestemäisen jätteen varastolla on vuoden 1994 puolivälistä alkaen kuukausikohtaista tietoa varastoidusta hartsijätteestä. Myös tieto säiliösyvyydestä, jolta hartsi pumpataan varastosäiliöstä kiinteytyslaitokselle, kirjataan aina siirron yhteydessä. Kuitenkaan hartsi ei asetu varastosäiliöön tasaisina kerroksina, vaan sekoittuu hieman täytön yhteydessä. Varastointitietojen ja tyhjennyssyvyyden avulla on mahdollista arvioida hartsin ikää, mutta pitkän täyttöja varastointijakson vuoksi tulos on luultavasti hyvin epätarkka ja virhe voi olla jopa kymmenen vuotta. Kiinteytyseräkohtainen seuranta hartsin iästä tarjoaisi hyödyllistä tietoa, mutta käytännössä se on hankala toteuttaa ja vaatisi jokaisen erän kohdalta erillistä selvitystä, jonka tulos on lopultakin vain karkea arvio. Yksi jäljellä olevista täysistä varastosäiliöistä on täytetty suurimmaksi osaksi ennen vuotta 1994, eli sen osalta hartsista ei ole saatavilla tarkempaa tietoa. [101] Joka tapauksessa kyseinen hartsi on jo vähintään 30 vuotta vanhaa, ja sen ominaisuudet ovat oletettavasti muuttuneet samankaltaisesti kuin viime aikoina ongelmia tuottaneen hartsin. Myös tulevaisuudessa kiinteytykseen on tulossa oletettavasti vaikeasti käsiteltävää hartsia, minkä vuoksi järjestelmän toimivuuden varmistaminen on erittäin tärkeää.

## 7.9 Toimenpide-ehdotukset

Reologisten tulosten mukaan hartsi-vesisuspension staattinen myötöraja nousee hyvin suureksi, kun veden määrä pienenee. Kuivan hartsin myötörajan ylittämiseksi ja fluidisaation uudelleen saavuttamiseksi tarvittaisiin suurempi voima kuin nykyisessä järjestelmässä pystytään tuottamaan. Prosessin toiminnan kannalta on siis ehdottoman tärkeää pitää hartsi mahdollisimman hyvin liikkeessä ja sekoittuneena veteen. Tämän varmistamiseksi seokseen kohdistuvan leikkausjännityksen täytyy ylittää hartsin dynaaminen myötöraja koko putkiston matkalla. Sitä vaikeuttaa tämänhetkinen lähes 15 metrin mutkikas matka näytteenottopumpulta näytteenottoyhteille, koska hartsiseoksen viskoosisuus aiheuttaa vettä suuremmat painehäviöt suhteessa pumpun tuottaman virtauksen paineeseen.

Hartsikoeajojen perusteella voidaan suositella säätöventtiilin lisäämistä Loviisan kiinteytyslaitoksellakin pääkiertolinjaan ennen pumppua. Pelkästään säätöventtiilin lisääminen tuskin ratkaisee kaikkia järjestelmän ongelmia. Kuitenkin säätömahdollisuuden positiivinen vaikutus on todettu koelaitteistolla jo useamman kerran, ja sen toteuttaminen olisi yksinkertaista sekä edullista. Venttiilityyppinä palloventtiili olisi suoran virtausreitin vuoksi parempi vaihtoehto kuin kalvoventtiili. Palloventtiilit ovat laitoksella paljon käytettyjä ja käyttöön hyväksyttyjä, mikä helpottaa toteutusta. Myös säädettävä letkuventtiili olisi teoriassa hyvä vaihtoehto, vaikka niiden yhteensopivuutta hartsin kanssa ei ehditty testata.

TT10-järjestelmän ja etenkin näytteenottokierron putkisto on käyttötarkoitukseensa suhteutettuna pitkä ja mutkikas. Pituudesta ja jokaisesta putkimutkasta syntyy oma painehäviönsä, mikä vaikeuttaa hartsin kulkua. Kaikissa tulevissa muutoksissa olisi tärkeää käyttää tarpeeksi suurta putkikokoa ja välttää putkimutkia, kuten IAEA suosittelee.

Näytteenottokierron letkupumpun vaihtaminen epäkeskoruuvipumppuun on potentiaalinen ratkaisuvaihtoehto, mutta siihen liittyy riskejä. Testien tulosten perusteella epäkeskoruuvipumppuun vaihtaminen poistaisi tai ainakin vähentäisi tarvetta kuristaa imupuolen venttiilejä. Myös sen tuottama pulssiton virtaus on etu verrattuna letkupumppuun, koska hartsiin kohdistuva leikkausjännitys pysyy tasaisena. Myös pääkierron letkupumpun jumiutuminen on ollut toistuva ongelma LOKIT:lla, joten senkin tilalle voi harkita epäkeskoruuvipumppua, mikäli ongelmat jatkuvat.

Toisaalta mahdollisen pumpun tukkeutumistilanteen ratkaiseminen on haastavampaa epäkeskoruuvipumpulla kuin letkupumpulla. Molempia pumppuja voidaan ajaa tarvittaessa takaperin tukoksen poistamiseksi, mutta letkupumpun rakenne on yksinkertaisempi ja helpompi puhdistaa huuhtelulla. Koska hartsin virtaus voi olla epätasaista, on myös riski, että epäkeskoruuvipumppu joutuisi kuivakäynnille ja alkaisi jauhaa hartsia samalla tavalla kuin yhdessä testeistä tapahtui. Jos pumppu joudutaan avaamaan kokonaan, siitä aiheutuu ylimääräistä altistusta radioaktiiviselle hartsijätteelle. Tätä voidaan ehkäistä säätämällä pumpun nopeutta sopivaan toimintapisteeseen, jossa sen täyttyminen on optimaalista eikä synny liian suuria alipaineita ja kuivakäynnin riskiä. Pumppuun on mahdollista asentaa myös kuivakäynnin suojausmekanismi. Vaihtoehtoisesti nykyisen näytteenottopumpun roottoria on mahdollista suurentaa vielä 2 mm, jolloin sen teoreettinen maksimipaine nousisi kymmeneen baariin. Ylipäätään näytteenottopumpun tuoton suurentaminen on olennaista, jos näytteenottokierto pysyy yhtä pitkänä ja mutkikkaana kuin aiemmin. Näin saadaan kasvatettua virtausnopeutta, mikä pienentää suspension viskositeettia ja ehkäisee hartsin erottumista ja kasautumista.

Ioninvaihtohartsivesisuspension myötöpseudoplastisuuden vuoksi annostelusäiliön sekoitin kannattaa vaihtaa sellaiseen, joka pystyy sekoittamaan hartsimassaa myös säiliön pohjalta. Paras sekoitinmalli olisi sellainen, jossa on siivekkeet sekä keskellä säiliötä että pohjalla ja ne ulottuvat mahdollisimman isoon osaan säiliötä. Hartsin hyvä sekoittuminen

sekä jatkuva liike jo sekoitussäiliössä parantaisi todennäköisyyttä, että hartsi ei missään vaiheessa pääse laskeutumaan ja kasautumaan putkistossa. Jos hartsiin kohdistuva leikkausjännitys pysyy dynaamisen myötörajan yläpuolella, putkistoon ei pääse valmiiksi toisiinsa tarttuneita hartsikertymiä. Hartsi-vesisuspension todettiin olevan liikkeellelähdön jälkeen leikkausohenevaa, joten tehokas sekoittaminen madaltaa seoksen viskositeettia hetkellisesti. Toimivan sekoituksen myötä pumpun toimintaolosuhteet pysyvät tasaisempina ja parantavat sen kapasiteetin riittävyyttä. Laitoksella on epäilty, että huonon sekoittumisen vuoksi säiliöstä virtaa liian kuivaa hartsia putkistoon. Jos uudella sekoittimella hartsi sekoittuu paremmin veteen, tarvittavan lisäveden määrä luultavasti vähenisi ja pumpun toimintavarmuus paranisi. Tasainen sekoitus parantaisi myös näytteen edustavuutta.

Aikaisemmilla toimenpide-ehdotuksilla voidaan parantaa järjestelmän toimintaa kohtuullisilla investoinneilla, mutta kaikki näytteenoton ongelmat eivät välttämättä ratkea. Jos toimia ei koeta riittäviksi, näytteenottolinja voidaan uudistaa. Onnistuneista testeistä huolimatta tässä työssä toteutettua versiota näytteenotosta ei voida suositella sellaisenaan, koska virtaus putkistossa oli erittäin hidasta. Eteneminen oli ajottain epävarmaa, vaikka putkisto täyttyi aina uudelleen näytteenoton jälkeen. Todennäköisesti parempia tuloksia saavutettaisiin vielä lyhyemmällä ja yksinkertaisemmalla versiolla putkistosta, jossa ei ole erikseen ohituslinjaa vaan virtaus ylläpidetään pääkierrossa näytteenoton aikana. Ongelmaksi voi muodostua pääkiertopumpun jumiutuminen liiasta vastapaineesta, koska pumppu on jo nykyisellä järjestelyllä herkkä jumiutumaan. Ratkaisuvaihtoehtoja kannattaisi harkita vähintään teorian tasolla ennen päätöksiä.

Jos ongelmat jatkuvat, olisi suositeltavaa aloittaa seuranta näytteenoton toimintatavoista ja tuloksista, esimerkiksi taulukon 7.8 mukaisesti. Aiemmin on arveltu, että prosessinhoitajat ovat tehneet näytteenoton hieman eri tavalla ja siksi sen onnistuminen vaihtelee, vaikka näytteenottoprosessille on tarkat ohjeet, esimerkiksi venttiiliasennoista. Seurannalla voitaisiin tunnistaa muuttuvat tekijät ja selvittää, johtuuko ero näytteenottokertojen välillä ainoastaan hartsin ominaisuuksista vai onko suorituksessa vaihtuvia käytäntöjä.

***Taulukko 7.8.*** *Esimerkki näytteenoton seurannasta*

| **Hartsierä** | **Tulos** | **Tukkeumakohta** | **Toimintatavat** |
|---|---|---|---|
| Päivämäärä, hartsisäiliö ja arvioitu varastointiaika | Kuvaus näytteenoton onnistumisesta, ja tieto, missä vaiheessa virtaus heikkeni | Säteilymittauksilla paikannettu tukkeumakohta | Venttiilien säätö tai muut tavat |

Kiinteytyslaitoksella on alettu pitää ennen näytteenottopumppua sijaitsevaa venttiiliä S63 systemaattisesti lähes täysin kuristettuna ja tulokset ovat parantuneet, kuten Toivasen diplomityön [26] tuloksissa havaittiin tapahtuvan koejärjestelmässä. Seurannalla voitaisiin varmistaa, onko muita toimintatapoja, jotka voitaisiin ottaa viralliseksi käytännöksi ja

saada kirjallista tietoa, kuinka usein ongelmia esiintyy. Koelaitteistolla ei havaittu kohtia, johon hartsia kertyisi näytteenottokierrossa, joten tukkeutumistilanteissa olisi hyvä suorittaa säteilymittaukset putkistolle tukkeumakohdan paikantamiseksi. Järjestelmällinen kartoitus siitä, kuinka usein ja missä kohdassa putkistoa tukkeumia esiintyy, olisi erittäin hyödyllistä ongelmanratkaisun kannalta. Tarkempi tieto tukkeutumisongelmasta tukisi lopullisia investointipäätöksiä ja helpottaisi toimenpidevaihtoehtojen vaikuttavuuden arviointia. Ydinvoima-alalla pientenkin prosessimuutosten kustannukset voivat olla korkeita, joten päätöksissä tulee käyttää harkintaa ja ottaa huomioon kaikki saatavilla oleva tieto.

# 8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Ydinvoimalaitosten vedenpuhdistusprosesseista syntyy merkittäviä määriä radioaktiivista ioninvaihtohartsijätettä, joka on käsiteltävä ja loppusijoitettava turvallisesti. Käytöstä poistettujen ioninvaihtohartsien virtausominaisuudet ovat kuitenkin puutteellisesti tunnettuja, ja niiden käsittely etenkin loppusijoitusvaiheessa on osoittautunut haastavaksi. Loviisan ydinvoimalaitoksen kiinteytyslaitoksella hartsivesisuspensiota käsitellään korkeilla pitoisuuksilla, mikä aiheuttaa virtausongelmia, tukkeumia ja pumppujen jumiutumista sekä vaikeuttaa kiinteytyksen edellyttämää näytteenottoa.

Tämän työn tavoitteena oli löytää konkreettisia ratkaisuja hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuuden parantamiseksi ja näytteenoton sujuvoittamiseksi. Erilaisia muutoksia prosessiin testattiin puhtaalla hartsilla ja läpinäkyvällä muovisella koejärjestelmällä, joka on tehty vastaamaan kiinteytyslaitoksen olosuhteita mahdollisimman hyvin. Lisäksi tutkittiin ioninvaihtohartsivesisuspension reologisia ominaisuuksia mittaamalla sen viskositeettiä ja myötörajaa eri konsentraatioilla. Saadun mittaustiedon perusteella pyrittiin tunnistamaan parhaiten hartsin virtauskäyttäytymistä kuvaava fluidimalli. Mallin avulla mittaustieto yhdistettiin koejärjestelmän putkivirtauksen ilmiöihin ja virtausongelmiin, jotta voitiin ymmärtää ilmiöiden taustalla vaikuttavia tekijöitä ja mallintaa hartsin käyttäytymistä eri olosuhteissa.

Hartsin virtauskäyttäytymisessä tunnistettiin kaksifaasiselle ja epänewtoniselle virtaukselle ominaisia ongelmia. Reologiset mittaukset osoittivat, että ioninvaihtohartsivesisuspensio on myötöpseudoplastinen fluidi, joka vaatii virtauksen käynnistymiseen myötörajan ylittävän voiman. Hyvin fluidisoituvan 56 %:n ja kuivan 80 %:n hartsin myötörajoiksi mitattiin vastaavasti 15–24 Pa ja 215–373 Pa. Virtaus oli käynnistymisen jälkeen selvästi leikkausohenevaa eli suspension viskositeetti pieneni leikkausnopeuden kasvaessa. Tämä, yhdessä hartsin taipumuksen kanssa muuttua helposti kaksifaasiseksi, korostaa nopean ja tasaisen virtauksen merkitystä prosessin sujuvuudelle. Järjestelmässä ei tällä hetkellä saavuteta riittävää nopeaa ja tasaista virtausta, mikä johtaa massan pakkautumiseen sekä partikkelien erottumiseen vedestä ja kasautumiseen putkiston pohjalle, aiheuttaen tukkeumia. Pienikin hidastus virtauksessa voi aiheuttaa tukkeutumista, kun hartsia käsitellään lähellä konsentraation rajaa, jolla se ei enää virtaa. Kasautuneen hartsin uudelleensekoittuminen ja virtauksen jatkuminen on hankalaa hartsin myötöominaisuuksien vuoksi. Korkea hartsipitoisuus, johon prosessissa pyritään, kasvattaa ongelmaa entises-

tään, koska sekä viskositeetin että myötörajan todettiin kasvavan hartsikonsentraation myötä.

Hartsin erottumista tapahtui myös reologisten mittausten aikana, mikä vaikeutti virtausominaisuuksien tarkkaa määrittämistä. Konsentraatiojakaumien 54–65 % ja 70–80 % mittauksissa käytettiin erilaisia koeparametreja ja tulosten kokoluokassa ilmeni suuria eroja, mikä vaikeutti tulosten analysointia. Ylipäätään käytetyllä mittausmenetelmällä voidaan saavuttaa vain näennäisiä arvoja, joten saatuja tuloksia ei voida suoraan yleistää ioninvaihtohartseille laajemmin. Kaksifaasisuuden vuoksi myös virtauksen laskennallinen mallintaminen on haastavaa. Laskennassa joudutaan tekemään yksinkertaistuksia ja käsittelemään seosta homogeenisena, vaikka se ei sitä kaikissa tilanteissa ole. CFD-mallinnus tarjoaisi tarkemman analyysin, mutta vaatisi lähtötiedoksi luotettavampia mittaustuloksia.

Viskositeettidataan sovitettiin Herschel-Bulkleyn ja Cassonin mallit sekä modifioidut Carreaun ja Crossin mallit. Fluidimallien sovittamisen tuloksena Herschel-Bulkleyn mallin, jossa kiinnitettiin mitattu myötörajan arvo, ja Cassonin mallin todettiin kuvaavan hartsivesisuspension käytöstä parhaiten pienillä leikkausnopeuksilla, joita käytettiin reologisissa mittauksissa. Herschel-Bulkley -malli on käytännöllisin, koska sitä on tutkittu paljon ja sitä vastaavia putkivirtauksen laskentamenetelmiä löytyy eniten. Kuitenkin ilman kiinnitettyä myötörajan arvoa mallin huomattiin yli- tai aliarvioivan leikkausohenevuuden ja myötörajan. Hartsisuspension reologisia ominaisuuksia pitäisi mitata suuremmalla nopeusjakaumalla, jotta voitaisiin arvioida mallien soveltuvuutta hartsinkäsittelyjärjestelmän virtausta vastaavilla nopeuksilla. Herchel-Bulkley -mallin avulla arvoitiin viskositeetiksi 0,22–0,45 Pa·s koejärjestelmän sujuvaa virtausta vastaavissa olosuhteissa ja 0,84–1,31 Pa·s heikossa virtauksessa, kun hartsikonsentraatio oli 54–65 %. Erot arvojen välillä korostavat suspension leikkausohenevuutta ja konsentraation vaikutusta viskositeettiin.

Koejärjestelmässä tutkittiin eri venttiilien säädön vaikutusta järjestelmän toimintaan sekä letku- pumpun vaihtamista epäkeskoruuvipumppuun. Lopuksi koko näytteenottokierto korvattiin lyhyemmällä versiolla, jossa käytettiin aiempaa suurempaa putkikokoa.

Työn tuloksena suositellaan toimenpiteitä, joilla voidaan sujuvoittaa hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintaa. Yksinkertaisin ja edullisin vaihtoehto on säätöventtiilin lisääminen putkistoon ennen pääkierron annostelupumppua. Venttiilityypiksi suositellaan täysaukkoista palloventtiiliä. Venttiili ei todennäköisesti ratkaise näytteenoton ongelmia, mutta se voi vähentää annostelupumpun jumiutumista. Lisäksi järjestelmän kalvoventtiilit kannattaa vaihtaa esimerkiksi täysiaukkoisiin palloventtiileihin, etenkin järjestelmän osissa, joissa on havaittu heikkoa virtausta. Annostelusäiliön sekoittimen vaihtamista tehokkaampaan, pohjalle ulottuvaan monisiipiseen malliin suositellaan tärkeänä mutta yksinkertaisena parannuksena.

Näytteenottokierrossa on tärkeää saada hartsi virtaamaan nopeammin, mikä tarkoittaa näytteenottopumpun kapasiteetin kasvattamista. Nykyisen letkupumpun maksimipainetta

on varaa nostaa 2 baaria, mitä suositellaan jos suurempiin pumppumuutoksiin ei ryhdytä. Letkupumpun tilalle voi harkita epäkeskoruuvipumppua, jolla saavutettiin osittain hyviä tuloksia. Epäkeskoruuvipumpun käytössä venttiiliasennoilla ei ollut yhtä paljon merkitystä kuin letkupumppua käytettäessä. Myös sen pulssiton virtaus on partikkelien laskeutumisen kannalta suotuisampi vaihtoehto. Kuitenkin epäkeskoruuvipumpun käyttöön liittyy riski hartsin jauhaantumiselle, mistä voi aiheutua tukos ja tarpeettomia huoltotoimenpiteitä sekä säteilyaltistusta, minkä vuoksi sitä ei voida suositella varauksetta.

On todennäköistä, että aiemmat toimenpiteet eivät riitä sujuvoittamaan näytteenottoa täysin ja järjestelmän osittainen uusiminen on tarpeen. Kuitenkaan työssä toteutettua versiota näytteenottokierrosta ei suositella sellaisenaan. Uusi järjestelmä toimi, mutta virtaus oli erittäin hidasta. Vaihtoehtoisia putkistomuutoksia suositellaan tarkasteltavan vähintään teorian tasolla ennen päätöksentekoa. Potentiaalinen vaihtoehto olisi vielä lyhyempi ja yksinkertaisempi näytteenottokierto, jossa erillisen ohituslinjan sijaan virtausta ylläpidettäisiin pääkierrossa. Pieni DN15-kokoinen putkikoko mahdollistaa nopeamman virtauksen verrattuna pääkiertoon, mutta kaikkien käyttökokemusten ja koejärjestelmällä tehtyjen testien perusteella se tukkeutuu liian herkästi etenkin letkupumpulla. Siksi myös putkikoon suurentaminen mahdollisissa järjestelmämuutoksissa on suositeltavaa.

Yksi työn keskeisistä tavoitteista oli ratkaista näytteenoton jälkeinen virtausongelma, jossa ensimmäisen näytteenoton jälkeen hartsikonsentraatio laskee ja edustavan näytteen saaminen estyy. Ilmiötä ei pystytty tutkimaan tarkemmin tässä työssä, koska vastaavaa ilmiötä ei onnistuttu toistamaan koejärjestelmällä. Kuitenkin ongelman pääteltiin johtuvan tukoksesta näytteenottokierrossa. Jatkossa olisi suositeltavaa käyttää säteilymittauksia tukoskohtien tarkkaan paikantamiseen. Ylipäätään jatkossa suositellaan näytteenoton seurantaa, josta ilmenisi onnistumiset, haasteet sekä poikkeavat toimintatavat. Ongelmakohtien tunnistaminen on olennaista, etenkin, jos päädytään uusimaan näytteenottokierto, jotta ongelmat voidaan välttää uudessa järjestelmässä.

Tulokset syventävät ymmärrystä ioninvaihtohartsivesisuspension virtausominaisuuksista ja tuottavat arvokasta uutta tietoa, jota voidaan hyödyntää hartsinkäsittelyjärjestelmien kehittämisessä laajemminkin kuin Loviisan ydinvoimalaitoksella. Työ yhdistää reologisen tutkimuksen ja prosessikokeet käytännön sovellukseen, ja osoittaa, että virtausongelmien ratkaiseminen vaatii useiden tekijöiden yhteisvaikutuksen ymmärtämistä. Yksittäiset toimenpiteet eivät todennäköisesti riitä ratkaisemaan kaikkia haasteita. Lisäksi työ tuo esille haasteita karkeiden partikkelisuspensioiden reologisissa mittauksissa. Mittausmenetelmien rajallisuus sekä Loviisan hartsin ja testihartsin eroavaisuudet vaikeuttavat tulosten suoraa yleistettävyyttä todelliseen prosessiin. Luotettavampien johtopäätösten saavuttaminen edellyttäisi laajempia mittauksia, mieluiten myös Loviisassa käytettävällä hartsilla, mikä on kuitenkin haastavaa kustannusten ja säteilyturvallisuuden vuoksi.

Työn tuloksena ei pystytty antamaan yksiselitteistä ratkaisua hartsin virtausongelmien

korjaamiseksi. Kuitenkin työssä esitettiin realistisia toimenpide-ehdotuksia, joilla on mahdollista edistää hartsinkäsittelyjärjestelmän toimintavarmuutta. Koejärjestelmällä saavutettujen parannusten siirtymistä todelliseen järjestelmään ei voida taata, mutta tulokset antavat perustan investointipäätöksille. Ydinvoima-alalla prosessimuutosten kustannukset voivat nousta korkeiksi, joten kaikkia investointipäätöksiä tehdessä tulee noudattaa harkintaa. Erityisesti pienemmät, helposti toteutettavat muutokset voivat olla vaikuttavia ja kustannustehokkaita askelia kohti sujuvampaa ja luotettavampaa hartsinkäsittelyprosessia Loviisan kiinteytyslaitoksella.

# LÄHTEET


[1] J. Wang ja Z. Wan. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry. *Progress in Nuclear Energy* 78 2015, s. 47–55. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.08.003.

[2] B. Li ja M. Chen. A comprehensive review on treatment technologies of spent ion exchange resins in nuclear power plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12.5 2024, s. 114116. DOI: 10.1016/j.jece.2024.114116.

[3] Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. International Atomic Energy Agency, 2002.

[4] Y. Balashevska ym. Challenges and Progress in Spent Ion-Exchange Resin Management at NPPs. *Nuclear and Radiation Safety* 2(102) 2024, s. 14–24. DOI: 10.32918/nrs.2024.2(102).02.

[5] Ydinenergialaki. 990/1987. 1988.

[6] Matala- ja keskiaktiivisten ydinjätteiden käsittely ja ydinlaitoksen käytöstäpoisto. YVL D.4. Säteilyturvakeskus, 2019.

[7] V. Lauhikari. FSAR 11.10.1 Kiinteytyslaitoksen laitoskuvaus. Fortum (sisäinen), 2022.

[8] Ydinvoimalaitokset. Fortum. 2025. URL: https://www.fortum.fi/tietoa-meista/energiantuotanto/voimalaitoksemme/ydinvoimalaitokset.

[9] R. P. Chhabra ja J. F. Richardson. Non-Newtonian Flow and Applied Rheology. Teoksessa: toim. R. P. Chhabra ja J. F. Richardson. Second Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008. DOI: 10.1016/B978-0-7506-8532-0.00001-9.

[10] S. Basu ja A. K. Debnath. Power Plant Instrumentation and Control Handbook, A Guide to Thermal Power Plants. Toim. S. Basu ja A. K. Debnath. Boston: Academic Press, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-12-800940-6.00002-2.

[11] M. Väänänen. FSAR 9.3.9 Primääriveden puhdistus TC. Fortum (sisäinen), 2022.

[12] M. Väänänen. FSAR 10.4.6 Päälauhteen puhdistus RE. Fortum (sisäinen), 2019.

[13] D. D. Downey ym. Ion Exchange Resin—Pilot and Resin Testing. Teoksessa: The Minerals, Metals & Materials Series. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2018, s. 2093–2106. DOI: 10.1007/978-3-319-95022-8_175.

[14] M. Inamuddin ja M. Luqman. Ion exchange technology I : theory and materials. 1st edition. Dordrecht ; Springer, 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-1700-8.

[15] Product Data Sheet Purolite™ CriticalResin™ NRW100. Ecolab, 2025. URL: https://www.purolite.com/product/nrw100.

[16] Product Data Sheet Purolite™ CriticalResin™ NRW400. Ecolab, 2025. URL: https://www.purolite.com/product/nrw400.

[17] S. İnan. Inorganic ion exchangers for strontium removal from radioactive waste : a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 331 2022, s. 1–18. DOI: 10.1007/s10967-022-08206-3.

[18] A. Toikkanen. Study of Characteristic Improvement of Spent Ion Exchange Resin. Opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu, 2015. URL: https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2014123020716.

[19] Z. Kéki ym. Critical point analysis and biocide treatment in a microbiologically contaminated water purification system of a power plant. Vol. 1. 2019. URL: https://www.researchgate.net/publication/334206001_Critical_point_analysis_and_biocide_treatment_in_a_microbiologically_contaminated_water_purification_system_of_a_power_plant.

[20] F. Galluccio ym. Pre-disposal management of spent ion-exchange resins by Fenton oxidation treatment and conditioning in an alkali-activated matrix. *Nuclear Engineering and Design* 429 2024, s. 113621. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2024.113621.

[21] J. Snellman. FSAR 11.2.1 Nestemäisten jätteiden käsittelyn yleiskuvaus Versio 4.0. 2025.

[22] V. Lauhikari. FSAR 11.10.5 Kiinteytyslaitoksen prosessijärjestelmät Versio 3.0. 2024.

[23] T. Rämä. RESIN, photos, LOKIT. Fortum (sisäinen), 2023.

[24] P. Martin. TT10 näytteenottojärjestelmän muutos. Prosessiselvitys. Fortum (sisäinen), 2019.

[25] S. Lindgren. Kiinteytyslaitos, TT10 näytteenottojärjestelmän putkistomuutoksen rakennesuunnitelma. 2021.

[26] A. Toivanen. Ioninvaihtohartsia sisältävän liuosvirtauksen tukkeumien kohdentaminen. Diplomityö. Aalto-yliopisto, 2024. URL: https://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-202409086234.

[27] J. M. Krishnan ym., toim. Rheology of Complex Fluids. en. New York, NY: Springer New York, 2010. DOI: 10.1007/978-1-4419-6494-6.

[28] H. Nguyen ja D. Nguyen Ngoc. Incompressible Non-Newtonian Fluid Flows. Teoksessa: 2012. DOI: 10.5772/26091.

[29] F. Irgens. Rheology and non-newtonian fluids. Vol. 1. Springer, 2014.

[30] G. F. Serra ym. Shear thickening fluid (STF) in engineering applications and the potential of cork in STF-based composites. *Advances in Colloid and Interface Science* 327 2024, s. 103157. DOI: 10.1016/j.cis.2024.103157.

[31] M. I. Worldwide. Understanding yield stress measurements 2012.

[32] H. Barnes. The 'yield stress myth?' paper - 21 years on. *Applied Rheology* 17 2019, s. 43110–1. DOI: 10.1515/arh-2007-0012.

[33] H. A. Barnes. The yield stress—a review or ‘ ’—everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 1999. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025798000949.

[34] E. Bingham. Fluidity and Plasticity. International chemical series. McGraw-Hill, 1922.

[35] D. D. Joye. Shear rate and viscosity corrections for a Casson fluid in cylindrical (Couette) geometries. *Journal of Colloid and Interface Science* 267.1 2003, s. 204–210. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.07.035.

[36] M. Cvek. Constitutive models that exceed the fitting capabilities of the Herschel-Bulkley model: A case study for shear magnetorheology. *Mechanics of Materials* 173 2022, s. 104445. DOI: 10.1016/j.mechmat.2022.104445.

[37] É. Guazzelli ja O. Pouliquen. Rheology of dense granular suspensions. English. *Journal of Fluid Mechanics* 852 2018. DOI: 10.1017/jfm.2018.548.

[38] J. J. Stickel ja R. L. Powell. FLUID MECHANICS AND RHEOLOGY OF DENSE SUSPENSIONS. English. *Annual Review of Fluid Mechanics* 37 2005, s. 129–149. URL: https://libproxy.tuni.fi/login?qurl=https%3A%2F%2Fwww.proquest.com%2Fscholarly-journals%2Ffluid-mechanics-rheology-dense-suspensions%2Fdocview%2F220820350%2Fse-2%3Faccountid%3D14242.

[39] Anton Paar. The influence of particles on suspension rheology. URL: https://wiki.anton-paar.com/en/the-influence-of-particles-on-suspension-rheology/.

[40] A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik* 324.2 1906, s. 289–306. DOI: 10.1002/andp.19063240204.

[41] A. Einstein. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen”. *Annalen der Physik* 339.3 1911, s. 591–592. DOI: 10.1002/andp.19113390313.

[42] G. K. Batchelor ja J. T. Green. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c2. *Journal of Fluid Mechanics* 56.3 1972, s. 401–427. DOI: 10.1017/S0022112072002435.

[43] I. M. Krieger ja T. J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of The Society of Rheology* 3.1 1959, s. 137–152. DOI: 10.1122/1.548848.

[44] F. Ferrini ym. Shear viscosity of settling suspensions. *Rheologica Acta* 18.2 1979, s. 289–296. DOI: 10.1007/BF01542776.

[45] E. Zheng ym. Turbulent coarse-particle non-Newtonian suspension flow in a pipe. *International Journal of Multiphase Flow* 142 2021, s. 103698. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2021.103698.

[46] S. Pednekar ym. Bidisperse and polydisperse suspension rheology at large solid fraction. *Journal of Rheology* 62.2 2018, s. 513–526. DOI: 10.1122/1.5011353.

[47] C. Ancey ym. Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion. *Journal of Rheology - J RHEOL* 45 2001. DOI: 10.1122/1.1343879.

[48] J. Martins ym. Zeta potential in cementitious systems: A comprehensive overview of influencing factors and implications on material properties. *Journal of Building Engineering* 99 2025, s. 111556. DOI: 10.1016/j.jobe.2024.111556.

[49] T. Ladner ym. CFD Supported Investigation of Shear Induced by Bottom-Mounted Magnetic Stirrer in Monoclonal Antibody Formulation. *Pharmaceutical Research* 35 2018. DOI: 10.1007/s11095-018-2492-4.

[50] J. Peixinho ym. Laminar transitional and turbulent flow of yield stress fluid in a pipe. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 128.2 2005, s. 172–184. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2005.03.008.

[51] B. K. Yusufi ym. Advances in modeling the flow of Herschel–Bulkley fluids in pipes: A review. *Physics of Fluids* 37.2 2025, s. 021302. DOI: 10.1063/5.0252248.

[52] Y. Li ym. Experimental Study on the Characteristics of Sediment Transport and Sorting in Pressurized Pipes. *Water* 13.19 2021. DOI: 10.3390/w13192782.

[53] A. Dash ja C. Poelma. Long-time-scale transients in an industrial-scale slurry pipeline near the laminar–turbulent transition. *Flow* 2 2022, E25. DOI: 10.1017/flo.2022.18.

[54] E. Zheng ym. Dense non-Newtonian suspension flow: Effect of solids properties and pipe size. *AIChE journal* 68.8 2022, n/a. DOI: 10.1002/aic.17690.

[55] M. Leskovec ym. Pipe flow with large particles and their impact on the transition to turbulence. *Physical review fluids* 5.11 2020. DOI: 10.1103/PhysRevFluids.5.112301.

[56] F. B. Soepyan ym. Threshold velocity to initiate particle motion in horizontal and near-horizontal conduits. *Powder Technology* 292 2016, s. 272–289. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.031.

[57] T. D. Reed ja A. A. Pilehvari. ”A New Model for Laminar, Transitional, and Turbulent Flow of Drilling Muds”. Teoksessa: 1993, SPE–25456–MS. DOI: 10.2118/25456-MS.

[58] O. Erge ym. Laminar to turbulent transition of yield power law fluids in annuli. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 128 2015, s. 128–139. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.02.007.

[59] A. B. Metzner ja J. C. Reed. Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AIChE Journal* 1.4 1955, s. 434–440. DOI: 10.1002/aic.690010409.

[60] K. Madlener ym. Generalized Reynolds Number for Non-Newtonian Fluids. Teoksessa: *EUCASS Proceedings Series*. Vol. 1. 2009, s. 237–250. DOI: 10.1051/eucass/200901237.

[61] C. W. Wolgemuth ja J. I. Palos-Chavez. Continuum dynamics of suspensions at low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics* 966 2023, A16. DOI: 10.1017/jfm.2023.418.

[62] V. Fester ym. Resistance Coefficients for Non-Newtonian Flows in Pipe Fittings. Teoksessa: 2012. DOI: 10.5772/34199.

[63] R. M. Turian ym. Flow of concentrated non-newtonian slurries: 2. Friction losses in bends, fittings, valves and Venturi meters. *International journal of multiphase flow* 24.2-7 1998, s. 243–269. DOI: 10.1016/S0301-9322(97)00039-6.

[64] Y. Li ym. Effect of visco-plastic and shear-thickening/thinning characteristics on non-Newtonian flow through a pipe bend. *Physics of Fluids* 33.3 2021, s. 033102. DOI: 10.1063/5.0038366.

[65] E. Sutton ym. Dynamics and friction losses of the flow of yield-stress fluids through 90° pipe bends. *Chemical Engineering Science* 251 2022, s. 117484. DOI: 10.1016/j.ces.2022.117484.

[66] S. Debnath ym. CFD Analysis of Non-Newtonian Pseudo Plastic Liquid Flow through Bends. *Periodica polytechnica. Mechanical engineering - Masinostroenie* 61.3 2017, s. 184–203. DOI: 10.3311/PPme.9494.

[67] M. Bíbok ym. Experimental and Numerical Investigation of the Loss Coefficient of a 90° Pipe Bend for Power-Law Fluid. *Periodica polytechnica. Chemical engineering.* 64.4 2020, s. 469–478. DOI: 10.3311/PPch.14346.

[68] B. Nesbitt. Handbook of Pumps and Pumping: Pumping Manual International. 1. painos. Chantilly: Elsevier Science & Technology, 2006.

[69] I. J. Karassik ym. Pump handbook. 4th edition. McGraw-Hill's AccessEngineering. New York: McGraw-Hill, 2008.

[70] Fisher, Emerson Automation Solutions. Control Valve Handbook. 6th Edition. Emerson, 2023.

[71] B. Nesbitt. Valves manual international: handbook of valves and actuators. Butterworth-Heinemann, 2011.

[72] P. L. Skousen. Valve handbook. 3rd ed. McGraw-Hill's AccessEngineering. New York: McGraw-Hill, 2012.

[73] LVSA Group. Diaphragm Valves. 2021. URL: https://lvsagroup.co.za/diaphragm-valves-manufacturer-and-supplier-in-south-africa/.

[74] I. Fyrippi ym. Flowmetering of non-Newtonian liquids. *Ultrasonic Flowmetering* 15.3 2004, s. 131–138. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2003.12.002.

[75] N. Heywood ym. "Evaluation of seven commercially-available electromagnetic flowmeters with Newtonian and non-Newtonian china clay slurry in pipeflow". Teoksessa: *Proceedings of Hydrotransport*. Vol. 12. 1993, s. 28–30.

[76] K. Mehta. The performance of commercially available coriolis mass flowmeters applied to industrial slurries.

[77] H. Zhang ym. Liquid–Solid Two-Phase Flow Rate Measurement by Electrical and Ultrasound Doppler Sensors. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 71 2022, s. 1–9. DOI: 10.1109/TIM.2022.3204079.

[78] J.-y. Xu ym. Measurement of solid slurry flow via correlation of electromagnetic flow meter, electrical resistance tomography and mechanistic modelling. *Journal of hydrodynamics. Series B* 21.4 2009, s. 557–563. DOI: 10.1016/S1001-6058(08)60184-5.

[79] E. P. Kornaeva ym. A method to measure non-Newtonian fluids viscosity using inertial viscometer with a computer vision system. *International Journal of Mechanical Sciences* 242 2023, s. 107967. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2022.107967.

[80] A. S. Morris ja R. Langari. Measurement and Instrumentation: Theory and Application. Second edition. San Diego: Elsevier Science & Technology, 2015.

[81] A. Aït-Kadi ym. Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80 2002, s. 1166–1174. DOI: 10.1002/cjce.5450800618.

[82] D. Delikesheva ym. Measurement of the Plastic Viscosity and Yield Point of Drilling Fluids. *International Journal of Scientific and Engineering Research* 13 2020, s. 58–65. DOI: 10.37624/IJERT/13.1.2020.58-65.

[83] A. Potanin ja G. Marron. Rheological Characterization of Yield-Stress Fluids with Brookfield Viscometer. Applied Rheology 31.1 2021, s. 1–9. DOI: 10.1515/arh-2021-0001.

[84] More solutions to sticky problems. *Brookfield Engineering Laboratories* 2024. URL: https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/tech%20sheets/more%20solutions%202017.pdf?la=en.

[85] H. A. Barnes ja Q. D. Nguyen. Rotating vane rheometry — a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 98.1 2001, s. 1–14. DOI: 10.1016/S0377-0257(01)00095-7.

[86] H. A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 56.3 1995, s. 221–251. DOI: 10.1016/0377-0257(94)01282-M.

[87] N. Alderman. ”Review of methods for measuring the "viscosity"of settling suspensions”. Teoksessa: *14th International Conference on Transport & Sedimentation of Solid Particles, St. Petersburg, Russia, June*. 2008, s. 23–27.

[88] Product Information LEWATIT® MonoPlus S 108 H. Lanxess, 2024. URL: https://lanxess.com/en-us/products-and-brands/products/l/lewatit--monoplus-s-108-h.

[89] Product catalog. Brookfield Engineering, 2013. URL: https://www.comintec.com.mx/images/catalogos%20y%20manuales/Catalogo%20Brookfield.pdf.

[90] P. Estellé ym. Processing the Vane Shear Flow Data from Couette Analogy. Applied Rheology 2008. DOI: 10.1515/arh-2008-0009.

[91] K. Mustalahti. Vesikuitususpension virtausominaisuuksien mittaus. Tampereen yliopisto, 2015. URL: https://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-201503301187.

[92] J. Sun ym. Investigation on laminar pipe flow of a non-Newtonian Carreau-Extended fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 205 2021, s. 108915. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108915.

[93] J. F. Steffe ym. Pressure Drop Across Valves and Fittings for Pseudoplastic Fluids in Laminar Flow. *Transactions of the ASAE* 27.2 1984, s. 616–619. DOI: 10.13031/2013.32838.

[94] M. Kaakinen ja N. Ellonen. Regressioanalyysi. Teoksessa Kvantitatiivisen tutkimuksen verkkokäsikirja. URL: https://www.fsd.tuni.fi/fi/palvelut/menetelmaopetus/kvanti/regressio/analyysi/.

[95] What are $R^2$ and RMSE? URL: https://click.clarity.io/knowledge/r2-rmse.

[96] N. Mangesana ym. The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 108 2008.

[97] N. Saito ym. Viscosity of Slag Suspensions with a Polar Liquid Matrix. *ISIJ International* 60.12 2020, s. 2807–2818. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-396.

[98] J. Locat ja D. Demers. Viscosity, yield stress, remolded strength, and liquidity index relationships for sensitive clays. *Canadian Geotechnical Journal* 25.4 1988, s. 799–806. DOI: 10.1139/t88-088.

[99] Z. Zheng ym. Experimental Investigation into the Proportion of Cemented Aeolian Sand-Coal Gangue-Fly Ash Backfill on Mechanical and Rheological Properties. *Minerals (Basel)* 13.11 2023, s. 1436. DOI: 10.3390/min13111436.

[100] M. Eesa ja M. Barigou. CFD investigation of the pipe transport of coarse solids in laminar power law fluids. *Chemical Engineering Science* 64.2 2009, s. 322–333. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.004.

[101] K. Hostikka. Sähköpostikeskustelu 14.3.2025. 2025.

# LIITE A: HARTSIKOEAJOJEN KOEOHJELMA JA TULOKSET

**Koesarja 1 Venttiilitestit**

| Koenumero | Venttiili A (DN50, avauma %) | Venttiili B (DN15, avauma %) | S02 avauma (%) | S63 avauma (%) | Tulos | Lisätietoa |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 100 | 100 | 50 | **Jumi** | Näytteenottokierron virtaus 4-4.2l/min. 4min kohdalla pääkierron pumppu meni jumiin, eikä jaksanut enää pyöriä |
| 2 | 100 | 75 | 100 | 50 | **OK** | Näytteenottokierron virtaus 4.1-4.3l/min koko 10min ajan |
| 3 | 100 | 50 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min).1min kohdalla näytteenottokierronvirtaus hidastui lähes pysähdyksiin erittäin nopeasti (0,2-0,4l/min). Massaa oli ehtinyt mennä 4m eteenpäin näytteenottoputkistossa. Kokeen lopussa virtaus noin 0,2l/min |
| 4 | 100 | 25 | 100 | 50 | **Erittäin hidas** | Näytteenottokierron virtaus hidastui heti kun hartsia oli ehtinyt mennä näytteenottopumpun läpi. Virtaus käytännössä pysähtyi (0,0 - 0,1l/min). Pysyi lähes pysähtyneenä testin loppuun |
| 5 | 75 | 100 | 100 | 50 | **OK** | Näytteenottokierron virtaus 4,0-4,5l/min koko 10min ajan |
| 6 | 75 | 75 | 100 | 50 | **OK** | Alussa näytteenottokierron virtaus 4,1-4,6l/min, lopussa 4,0-4,4l/min |
| 7 | 75 | 50 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min). 1min kohdalla näytteenottokierronvirtaus hidastui lähes pysähdyksiin erittäin nopeasti (0,2-0,4l/min). Massaa oli ehtinyt mennä 4m eteenpäin näytteenottoputkistossa. Vritaus pysytteli samana koko loppu testin aikana |
| 8 | 75 | 25 | 100 | 50 | **Erittäin hidas** | Näytteenottokierron virtaus hidastui heti kun hartsia oli ehtinyt mennä näytteenottopumpun läpi. Virtaus käytännössä pysähtyi (0,0 - 0,1l/min). Pysyi lähes pysähtyneenä testin loppuun |
| 9 | 50 | 100 | 100 | 50 | **OK** | Alussa näytteenottokierron virtaus 4,2-4,6l/min, lopussa 4,0-4,5l/min |
| 10 | 50 | 75 | 100 | 50 | **OK** | Alussa näytteenottokierron virtaus 4,2-4,6l/min, lopussa 4,0-4,4l/min |
| 11 | 50 | 50 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min). 1min kohdalla näytteenottokierronvirtaus hidastui lähes pysähdyksiin erittäin nopeasti (0,2-0,4l/min). Massaa oli ehtinyt mennä 4m eteenpäin näytteenottoputkistossa. Virtaus pysytteli samana koko loppu testin aikana |
| 12 | 50 | 25 | 100 | 50 | **Erittäin hidas** | Näytteenottokierron virtaus hidastui heti kun hartsia oli ehtinyt mennä näytteenottopumpun läpi. Virtaus käytännössä pysähtyi (0,0 - 0,2l/min). Pysyi lähes pysähtyneenä testin loppuun. "Aavistuksen" nopeampi virtaus kuin testeissä 4 ja 8 |
| 13 | 25 | 100 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min). 2min kohdalla näytteenottokierron virtaus hidastui 0,5-1,1l/min, josta hidastui lopulta 0,3-0,5l/min. Pääkierron pumppu ei saanut selvästi tavaraa tarpeeksi alussa vaan suurin osa meni näytteenottopumpulle. |
| 14 | 25 | 75 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min). 2,5min kohdalla näytteenottokierron virtaus hidastui 0,3-0,9l/min, massa ehti pidemmälle kuin testissä 13, mutta ei näytteenottokaapille asti. Lopussa virtaus lähes pysähtyi 0,1-0,3l/min |
| 15 | 25 | 50 | 100 | 50 | **Hidas** | Alussa ok (3,5-4,5l/min). 1min kohdalla näytteenottokierron virtaus hidastui 0,2-0,5l/min, Lopussa 0,1-0,3l/min |
| 16 | 25 | 25 | 100 | 50 | **Erittäin hidas** | Näyttteenottokierron virtaus hidastui heti kun hartsia oli ehtinyt mennä näytteenottopumpun läpi ja lähes pysähtyi 0,0-0,2l/min. Hartsi ei käytännössä enää liikkunut |

**Koesarja 2 Epäkeskoruuvipumpputestit**

| Koenumero | Venttiili A (DN50, avauma %) | Venttiili B (DN15, avauma %) | S02 avauma (%) | S63 avauma (%) | Tulos | Lisätietoa (virtausmäärä ja paineet) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 100 | 100 | 100 | **OK** | Näytteenottokierron virtaus alussa 4,1 l/min, Lopussa 10min jälkeen 3,5 - 3,7 l/min. P1=0,08bar - 0,13bar. P2= -0,03bar - 0,08bar, P3 = -0,05bar. Virtaus hyvä koko testin ajan. |
| 2 | 100 | 100 | 100 | 75 | **OK** | Näytteenottokierron virtaus alussa 4,1 l/min, Lopussa 10min jälkeen 3,5 - 3,7 l/min, P1=0,04 - 0,11, P2 = -0,05 - 0,05. Virtaus hyvä koko testin ajan |
| 3 | 100 | 100 | 100 | 50 | **Jumi** | Alussa virtaus 5,5 l/min. Pääkierron pumppu jumiin noin 2min jälkeen. Testi uusittiin ja sama tulos. P1 = -0,03 - 0,04, P2 = -0,02 - 0,01, P3 = -0,07 |
| 4 | 75 | 100 | 100 | 50 | **Jumi** | Alussa virtaus 5,1l/min, Pääkierronpumppu jumiin noin 1,5min jälkeen. Testi uusittiin ja sama tulos. P1 noin -0,2bar, P2 noin -0,3bar. |
| 5 | 50 | 100 | 100 | 50 | **Jumi** | Alussa virtaus 5,3l/min, Pääkierronpumppu jumiin noin 1,5min jälkeen. Paineet samat kuin testissä 4. Ei ehditty ottaa P3 painetta |
| 6 | 50 | 100 | 100 | 75 | **Hidas** | Alussa virtaus 3.5l/min, 2min jälkeen 1,5l/min. Lopussa 1,6l/min. P1 = 0,16 - 0,3, P2 = 0,13 - 0,22, P3 = -0,13 |
| 7 | 75 | 100 | 100 | 75 | **Ei virtausta** | Alussa virtaus 3,0l/min, 2min jälkeen 1,3l/min, Virtaus lakkasi 5min kohdalla. Painemittauksia ei keretty ottaamaan. Näytteenottopumppu pyöri, mutta virtausta ei ollut. Tauon jälkeen pumppu ei enää jaksanut pyöriä lainkaan. Pumppu jouduttiin avaamaan ja hartsi oli rikkoontunut hienoksi mönjäksi joka oli kuivaa. Mönjää oli ehtinyt menne näytteenottokiertoon noin 2 metrin matkalle. |
| 8 | 75 | 100 | 100 | 100 | **OK** | Alussa 4,4l/min, 2min jälkeen 3,5l/min, Lopussa 4,2l/min. P1 = 0,0 - 0,08, P2 = 0,0 - 0,1, P3 = 0,08 |
| 9 | 50 | 100 | 100 | 100 | **OK** | Alussa 3,9 l/min, 2min jälkeen 3,7 l/min, Lopussa 4,0l/min, P1 = -0,02 - 0,06, P2 = -0,11 - -0,02, P3 = -0,15 |
| 10 | 50 | 100 | 100 | 25 | **Jumi** | Pääkierron pumppu jumiin heti 1min jälkeen, P1=P2= -0,75 |
| 11 | 75 | 100 | 100 | 25 | **Jumi** | Pääkierron pumppu jumiin heti 1min jälkeen, P1=P2= -0,75 |
| 12 | 100 | 100 | 100 | 25 | **Jumi** | Pääkierron pumppu jumiin 3min jälkeen. Alussa virtaus 1,5 - 2l/min, 2min jälkeen 4l/min. P1=P2= -0,75, |
| 13 | 25 | 100 | 100 | 25 | **(OK)** | Alussa virtaus 4,0l/min, Lopussa 4,1l/min. P1=P2= -0,74, P3 = -0,58. Näytteenottokierron virtaus OK, mutta korkeat alipaineet pääkierrossa ja ennen pumppuja. |
| 14 | 25 | 100 | 100 | 50 | **((OK))** | Alussa virtaus 9,5l/min. Pääkierto tyhjeni hartsista ja nesteestä noin 5min kohdalla, koska pääkierron pumppu ei jaksanut pumpata tarpeeksi tavaraa pääkiertoon. P1=P2= -0,05 - 0,11, P3 = -0,54 |
| 15 | 25 | 100 | 100 | 75 | **((OK))** | Alussa virtaus 10,2l/min.4min jälkeen 9,4l/min. Pääkierto tyhjeni hartsista ja nesteestä noin 5min kohdalla, koska pääkierron pumppu ei jaksanut pumpata tarpeeksi tavaraa pääkiertoon. P1=P2= -0,05 - 0,3, P3 = -0,57 |
| 16 | 25 | 100 | 100 | 100 | **OK** | Alussa virtaus 3,1l/min, Lopussa 3,0l/min. P1 = -0,11 - -0,15, P2 = -0,2 - -0,34, P3 = -0,56. Näytteenottokierto saa paljon hartsia, joten virtaus on pienempi eikä pääkierto tyhjene ennen testin loppua. |
| 17 | 100 | 75 | 100 | 100 | **OK** | Alussa 3,2l/min, 2min jälkeen, 2,4l/min, Lopussa 3,0l/min. P1 = -0,06 - 0,06, P2 = -0,14 - 0,0, P3 = -0,14. Virtaus hieman "normaalia" hitaampi |
| 18 | 75 | 75 | 100 | 75 | **Hidas** | 2min jälkeen 3,2l/min, 5min jälkeen 1,8l/min, Lopussa 2,9l/min. Virtaus vaihteli testin aikana. P1=P2= -0,07 - 0,0, P3 = -0,12. Paineet mitattu lopussa. Paineet vaihteli riippuen virtauksen määrästä. |
| 19 | 50 | 75 | 100 | 50 | **OK /Hidas** | 2min jälkeen 3,5l/min, 5min jälkeen 2l/min, Lopussa 3,1l/min, Virtaus vaihteli testin aikana. P1=P2= -0,05 - 0,05, P3 = -0,34. Paineet mitattu lopussa. Paineet vaihteli riippuen virtauksen määrästä. |

**Koesarja 3 Uusittu näytteenottokierto**

| Koenumero | Venttiili A (DN50, avauma %) | S02 avauma (%) | S03 avauma (%) | Muu ohje | Tulos | Lisätietoa (paineet, täyttyykö näytteenottolinja, vaikuttaako näytteenotto virtaukseen ja palautuuko virtaus normaaliksi sen jälkeen) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 100 | 100 | 2 näytteenottoa. Virtaus sekä ohituslinjassa että näyteputkessa | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 2 | 75 | 100 | 100 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 3 | 50 | 100 | 100 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Venttili S03 unohtui kiinni testin alussa, avattiin vasta 1. näytteen jälkeen. 2. näytteen jälkeen suljettiin venttiili N01 ja katsottiin vaikuttiko virtaukseen. Ei olennaista vaikutusta. |
| 4 | 100 | 100 | 75 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 5 | 75 | 100 | 75 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 6 | 50 | 100 | 75 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 7 | 100 | 100 | 50 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 8 | 75 | 100 | 50 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 9 | 50 | 100 | 50 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 10 | 100 | 100 | 25 | | **Jumi** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1 hartsi oli kuivempaa kuin edellisissä eikä tullut painovoimaisesti ulos putkesta. Jouduttiin vedellä avittamaan. Isompumppu meni noin 4min jälkeen jumiin ensimmäisestä näytteenotosta. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 11 | 75 | 100 | 25 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki |
| 12 | 50 | 100 | 25 | | **OK** | Näytteenottolinja täyttyi massasta. Näyte 1. OK, näyte 2 OK. Näytelinjan venttiili N01 auki. Näyte 1 oli jäykkää, tuli hitaampaa ulos kuin normaalisti. |
| 13 | 100 | 100 | 100 | 2 näytteenottoa. Aluksi N01 kiinni, sitten näytteenotto, jonka ajaksi ohituslinja auki, sen jälkeen taas N01 kiinnni | **Jäykkää** | 1.näyte tuli hitaasti ulos ja näytteenottoputki täyttyi hitaasti kun N01 suljettiin. 2.näyte ei tullut ulos painovoimaisesti ja jouduttiin vedellä avittamaan näyte ulos. Tämän jälkeen näytteenottoputki ei täyttynyt hartsilla kun venttiili N01 suljettiin. Hartsi oli erittäin paksua. Näytteenottoputki täyttyi vasta laitettiin huuhteluvesi ensin kiertämään pääkierrossa ja suljettiin sitten venttiili S03. Tällöin paineet nousi P002 mittarissa noin 1,0bar ja tällöin hartsi lähti liikkeelle näytteenottoputkessa |
| 14 | 100 | 100 | 50 | | **OK** | 1. näytettä jouduttiin avustamaan hieman vedellä, näytteenottoputki täyttyi kuitenkin OK. 2.näyte tuli hyvin ulos ja täyttyi hyvin ja nopeasti. |
| 15 | 50 | 100 | 50 | | **OK** | 1. näyte tuli hieman hitaasti ulos, mutta kuitenkin painovoimaisesti. Täyttyi hyvin näytteenoton jälkeen. 2. näyte tuli hyvin ulos ja täyttyi hyvin ja nopeasti |
| 16 | 50 | 100 | 100 | | **OK** | Sama tulos kuin kokeessa 14 |
| 17 | 100 | 100 | 75 | | **OK** | Sama tulos kuin kokeessa 14 |
| 18 | 75 | 100 | 75 | | **OK** | Sama tulos kuin kokeessa 14 |
| 19 | 75 | 100 | 100 | | **Jäykkää** | 1.näyte tuli hieman hitaasti ulos ja lopussa avitettiin hieman vedellä. Täyttyminen hidasta ja vaikuttaisi, että hartsia tuli lopulta ylhäältä näytteenottokiertoon. 2. näyte tuli ulos OK, mutta näytteenottoputki ei täyttynyt kunnolla hartsista ja vaikutti siltä, että hartsia tulisi myös ylhäältä näytteenottokiertoon. Laitettiin huuhteluvesi kiertämään pääkierrossa ja suljettiin venttiili S03, jolloin P002 paine nousi noin 1,5bariin ja jäykkä hartsi lähti näytteenottokierrosta pois. |

**Koesarjan 3 painemittausten tulokset**

| | | | | | | | N01 kiinni | | | N01 kiinni | | | N01 kiinni | | | N01 kiinni | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ennen N01 sulkua | | | N01 sulun jälkeen | | | ennen 1. näytettä | | | 1.näytteen jälkeen | | | ennen 2. näytettä | | | 2.näytteen jälkeen | | |
| **Koesarja 3** | **P001** | **P002** | **P003** | **P001** | **P002** | **P003** | **P001** | **P002** | **P003** | **P001** | **P002** | **P003** | **P001** | **P002** | **P003** | **P001** | **P002** | **P003** |
| Koe 13 | | -0.09-0.838 | | | -0.153-0.894 | -0.08-0.345 | 0.10 | -0.092-0.818 | | | 0.015-0.445 | 0.044-0.312 | -0.08 | 0.045-0.418 | -0.019-0.403 | | 0.014-0.285 | -0.018-0.31 |
| Koe 14 | | 0.013-0.729 | -0.014-0.368 | -0.12 | 0.021-0.596 | -0.093-0.383 | -0.10 | 0.062-0.392 | -0.05-0.321 | | 0.10-0.329 | 0.039-0.163 | -0.11 | 0.133-0.387 | -0.013-0.223 | | 0.026-0.463 | 0.06-0.283 |
| Koe 15 | -0.26 | 0.081-0.435 | -0.015-0.324 | -0.12 | 0.071-0.621 | -0.046-0.385 | -0.05 | 0.076-0.452 | -0.037-0.267 | -0.16 | 0.06-0.356 | 0.067-0.141 | -0.19 | 0.181-0.382 | 0.032-0.146 | -0.20 | 0.139-0.424 | 0.036-0.257 |
| Koe 16 | -0.24 | -0.02-0.614 | -0.063-0.254 | -0.23 | 0.064-0.786 | -0.117-0.273 | 0.02 | -0.054-0.854 | -0.051-0.223 | -0.04 | 0.122-0.444 | -0.046-0.197 | -0.13 | 0.116-0.485 | -0.068-0.226 | -0.13 | -0.004-0.410 | -0.049-0.235 |
| Koe 17 | -0.36 | 0.056-0.519 | -0.125-0.322 | -0.05 | 0.076-0.863 | -0.085-0.300 | -0.06 | 0.092-0.616 | -0.10-0.209 | -0.08 | 0.048-0.544 | 0.019-0.221 | -0.14 | 0.074-0.507 | -0.056-0.164 | -0.15 | 0.056-0.450 | -0.03-0.213 |
| Koe 18 | -0.13 | -0.031-0.813 | -0.046-0.284 | -0.03 | -0.035-0.693 | -0.064-0.375 | -0.09 | 0.011-0.695 | -0.104-0.224 | -0.09 | 0.06-0.362 | 0.03-0.146 | -0.14 | 0.059-0.528 | -0.037-0.354 | -0.14 | 0.084-0.422 | -0.045-0.226 |
| Koe 19 | -0.06 | -0.021-0.540 | -0.045-0.457 | -0.03 | -0.013-0.520 | -0.62-0.350 | -0.09 | 0.022-0.664 | -0.045-0.251 | -0.13 | 0.122-0.369 | 0.023-0.287 | -0.11 | 0.092-0.421 | -0.064-0.244 | -0.12 | 0.127-0.459 | -0.014-0.241 |