



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SAMI BLOMSTER
UUDEN SUKUPOLVEN MAKRO- JA GEELIHARTSIEN KÄYTET-
TÄVYYS LOVIISAN YDINVOIMALAITOKSELLA

Diplomityö

Tarkastaja: tutkijatohtori Henrik Tolvanen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 9. marraskuuta 2016

TIIVISTELMÄ

SAMI BLOMSTER: Uuden sukupolven makro- ja geelihartsien käytettävyys Loviisan ydinvoimalaitoksella
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, 116 sivua, 18 liitesivua
Huhtikuu 2017
Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Voimalaitos- ja polttotekniikka
Tarkastaja: tutkijatohtori Henrik Tolvanen

Avainsanat: ioninvaihto, ioninvaihtohartsi, puhdistusjärjestelmä, silikaatti, vetyperoksidi

Tämän työn lähtökohtana oli selvittää uuden sukupolven makro- ja geelihartsien käytettävyttä Loviisan ydinvoimalaitoksen puhdistusjärjestelmissä. Tarkasteltaviksi puhdistusjärjestelmiksi valittiin useasta eri järjestelmästä allas- ja boorivesien puhdistus- ja käsittelyjärjestelmät. Allasvesien käsittelyjärjestelmästä käytetään lyhennettä TM-puhdistusjärjestelmä ja boorivesien puhdistusjärjestelmästä lyhennettä TD63-puhdistusjärjestelmä. Työ käsittää ongelmia taustoittavan kirjallisuusosion sekä kokeellisen osion, jossa havaittuihin ongelmiin pyrittiin löytämään ratkaisuja.

TM-puhdistusjärjestelmän suurimmaksi ongelmaksi epäillään kationinvaihtohartsin hajoamista vetyperoksidin vaikutuksesta, joka näkyy vuosihuoltojen aikana primäärijäähdytteen normaalia korkeampina sulfaattipitoisuuksina. TD63-puhdistusjärjestelmän ongelmana on silikaatin konsentroituminen väkevän boorihapon booriliuosäiliöihin, joka nostaa primäärijäähdytteen SiO_2 -pitoisuuden noin 30–70 kertaiseksi primääripiirin boorauksen yhteydessä. Työn ajatuksena oli, että havaittuihin ongelmiin voitaisiin vaikuttaa uuden sukupolven makro- ja geelihartseja käyttämällä. Työn tavoitteena oli löytää sopiva ioninvaihtohartsi käytettäväksi Loviisan kummassakin puhdistusjärjestelmässä sekä selvittää mahdollisten kustannussäästöjen aikaansaaminen uuden sukupolven ioninvaihtomateriaaleja hyödyntämällä.

Työn kokeellisessa osiossa tutkittiin kahden eri valmistajan ioninvaihtohartseja ja tehtiin prosessinäytteenottoja TM-puhdistusjärjestelmästä. Työtä varten onnistuttiin rakentamaan toimiva koelaitteisto ioninvaihtohartsien testausta varten. Työn kirjallisuusosion ja kokeellisen osion tulosten perusteella päädyttiin suosittelemaan uusien ioninvaihtohartsien käyttöä TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä. Uuden sukupolven ioninvaihtohartseilla pystytään saavuttamaan parempia puhdistustuloksia ja kustannussäästöjä kuin nykyisin käytössä olevilla ioninvaihtohartseilla. TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtosuodattimissa suositeltiin käytettäväksi IRN99 H-kationinvaihtohartseja ja NRW8000-anioninvaihtohartseja. TD63-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtomateriaaleiksi suositeltiin puolestaan NRW1180-kationinvaihtohartseja ja NRW8000-anioninvaihtohartseja.

Työssä pystyttiin löytämään TM-puhdistusjärjestelmän ongelmia parantavia hartsilaitteita ja selvittämään järjestelmässä ilmeneviä syy-seuraussuhteita. TD63-puhdistusjärjestelmän varsinainen ongelma jäi kuitenkin ratkaisematta, sillä ioninvaihtomateriaalin vaihdolla ei pystytä pääsemään eroon nykyisestä SiO_2 -ongelmasta. Tärkeimpiä jatkotutkimus- ja kehitystarpeita onkin selvittää käänteisosmoosiin perustuvan suodatusmenetelmän käyttöä Loviisan voimalaitoksella.

ABSTRACT

SAMI BLOMSTER: The Usability of New Generation Macro- and Gel Resins at the Loviisa Nuclear Power Plant

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 116 pages, 18 Appendix pages

April 2017

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

Major: Power Plant and Combustion Technology

Examiner: Postdoctoral Researcher Henrik Tolvanen

Keywords: ion exchange, ion exchange resin, purification system, silica, hydrogen peroxide

The starting point of this work was to investigate the usability of new generation macro- and gel resins at the Loviisa nuclear power plant. The main focus was to find new ion exchange resins for the spent fuel pool cleaning system and the boric acid storage tank cleaning system. The spent fuel pool cleaning system is abbreviated as TM-purification system and the boric acid storage tank cleaning system is abbreviated as TD63-purification system. The work includes a section describing the problems with the purification systems, and an experimental part where the purpose was to find solutions to perceived problems.

The biggest problem with the TM-purification system is suspected to be the degradation of the cation resin, which results in the release of sulphates. The problem with the TD63-purification system is high SiO₂-concentration in the concentrated boric acid storage tank system. The main idea of this work was to solve the identified problems by using a new generation of macro- and gel resins. The purpose of this work was to find suitable ion exchange resin for use in both Loviisa cleaning system, as well as to find out the possible cost savings by utilizing a new generation of ion exchange resins.

Two different manufacturers of ion exchange resins were examined in the experimental part of the study. A functional test platform was built for the experimental part of the study. Based on the results of literature section and experimental section it was decided to recommend the use of new ion exchange resins for the TM- and TD63-purification systems. The new generation of ion exchange resins are able to achieve better cleaning results and cost saving than currently used ion exchange resins. Recommendation for the TM-purification system was to use IRN99 H-cation exchange resin and NRW8000-anion exchange resin. In turn for the TD63-purification system of ion exchange material it was recommended to use the NRW1180-cation exchange resin and NRW8000-anion exchange resin.

The exercise managed to find TM-purification system problem alleviating resin kinds, as well as find cause and effect relations occurring within the system. The actual problem within the TD63-purification system remains unsolved, as the ion exchange material is unable to get rid of the current SiO₂-problem. The most important research and development need is to investigate the use of a reverse osmosis filtration system for the Loviisa nuclear power plant.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö laadittiin Loviisan voimalaitoksen käyttökemiaryhmään kuuluvan prosessikemiajaoksen toimeksiantona. Aihe työlle syntyi puhdistusjärjestelmissä havaituista ongelmista. Aiheen kantavana ajatuksena oli, että havaittuihin ongelmiin voitaisiin vaikuttaa uudentlaisia ioninvaihtohartseja hyödyntämällä. Työn edetessä koin, että minulle annettiin vastuu ja vapaus edetä työn kanssa parhaaksi näkemälläni tavalla. Vapaus työn suunnittelussa ja toteuttamisessa motivoi minua tekemään parhaani ja koen, että työ onnistui saavuttamaan sille asetetut tavoitteet.

Haluan kiittää ohjaajaani prosessikemian insinööriä Minna Mäkistä ja prosessikemian jäospäällikköä Sorella Buddasta erittäin mielenkiintoisen diplomityöaiheen antamisesta ja kannustavasta palautteesta työn eri vaiheissa. Lisäksi haluan kiittää prosessitekniikko Vesa Talvitietä ja prosessilaborantti Taija Suutaria vinkeistä ja neuvoista koelaitteiston suunnittelussa ja siihen liittyvien komponenttien valitsemisessa. Iso kiitos kuuluu myös koelaitteiston osia koneistaneille Jussa Sunille, Timo Naskille ja Mikko Järviselle. Kiitän myös kemian laboratoriossa työskenteleviä laborantteja analyysien tekemisestä sekä analyysilaitteiden kanssa ilmenneiden ongelmien ratkaisemisesta. Lisäksi osoitan kiitokseni tutkijatohtori Henrik Tolvaselle työn tarkastuksesta ja joustavasta diplomityöprosessista.

Lopuksi osoitan lämpimät kiitokset läheisille ihmisille opintojeni tukemisesta opiskeluvuosieni aikana. Ilman teitä ei mistään olisi tullut mitään.

Loviisassa, 3.4.2017

Sami Blomster

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
1.1	Työn tausta	1
1.2	Työn tarkoitus ja tavoitteet.....	2
1.3	Työn rajaus	3
1.4	Työn haasteet.....	4
1.5	Aikaisemmat tutkimukset.....	4
2.	LOVIISAN YDINVOIMALAITOS	5
2.1	Laitoksen yleiskuvaus	5
2.1.1	Yleistä	5
2.1.2	Fortum Oyj.....	6
2.1.3	Sähköntuotanto.....	6
2.2	Painevesireaktorin ominaispiirteet	8
2.2.1	Toimintaperiaate	8
2.2.2	Boorihappo reaktiivisuuden säätäjänä	9
3.	PUHDISTUSJÄRJESTELMÄT	10
3.1	Ioninvaihto	10
3.1.1	Toimintaperiaate	10
3.1.2	Vahva kationin- ja anioninvaihto.....	11
3.1.3	Suhteellinen selektiivisyys.....	12
3.1.4	Kapasiteetti ja ehtyminen.....	13
3.1.5	Diffuusio	15
3.2	Partikkelit vesiliuoksessa	16
3.2.1	Suspendoituneet ja kolloidiset partikkelit.....	16
3.2.2	Laitoslisäveden valmistaminen	19
3.3	Boorivesien käsittelyjärjestelmä (TD)	21
3.3.1	Tehtävä ja toiminta.....	21
3.3.2	Puhdistuskierto.....	22
3.3.3	Suodattimien rakenne ja toiminta	24
3.3.4	TD63-järjestelmän ongelmat ja haasteet.....	27
3.4	Allasvesien puhdistusjärjestelmä (TM).....	31
3.4.1	Tehtävä ja toiminta.....	31
3.4.2	Hätälisävesisäiliöiden puhdistaminen	33
3.4.3	Vaihtolatausaltaiden puhdistaminen	36
3.4.4	Käytetyn polttoaineen jäädytysaltaiden puhdistaminen.....	38
3.4.5	Allaspuhdistuslaitteisto UWF 120-4.....	41
3.4.6	TM-järjestelmän ongelmat ja haasteet	42
4.	IONINVAIHTOHARTSIT	49
4.1	Rakenne ja ominaisuudet	49
4.1.1	Funktionaaliset ryhmät.....	52
4.1.2	Kokonaisorgaaninen hiili (TOC)	53

4.1.3	Ristisilloitus	53
4.2	Käytössä olevat ioninvaihtohartsit	55
4.3	Kokeelliseen osuuteen tilatut ioninvaihtohartsit	55
5.	KOKEELLISET MENETELMÄT	58
5.1	Analysointilaitteet- ja menetelmät	58
5.1.1	Metrohm 905 Titrandu automaattititraattori	58
5.1.2	Radiometer CDM230 johtokykyanalyysoittori	58
5.1.3	Shimadzu TOC-L hiilianalysoittori	58
5.1.4	Dionex DX-120 ja DX-500 ionikromatografrit.....	59
5.1.5	PerkinElmer Lambda25 spektrofotometrilaitteisto.....	59
5.1.6	Mettler Toledo HX204 Halogeenikuivain	60
5.1.7	Vetyperoksidimittaukset	60
5.1.8	Limnos-vesinäytteenotin.....	61
5.2	Tutkimuksen lähtökohdat.....	62
5.2.1	Koelaitteiston esittely.....	62
5.2.2	Tutkimuksissa käytettävä vesi	64
5.2.3	H ₃ BO ₃ -liuoksien valmistaminen ja puhdistaminen.....	65
5.2.4	H ₃ BO ₃ -kapasiteetin määrittäminen	67
5.3	Anioninvaihtohartsin tutkiminen	67
5.3.1	Esikäsitteily	67
5.3.2	Piidioksidin puhdistaminen.....	69
5.3.3	Kokonaisorgaanisen hiilen puhdistaminen	70
5.4	Kationinvaihtohartsin tutkiminen.....	71
5.4.1	Esikäsitteily	71
5.4.2	Kosteusmääritykset ja hapetuskoel	72
5.4.3	Puhdistustehokkuudet	74
6.	TYÖN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	76
6.1	Ioninvaihtohartsien kustannusten vertailu.....	76
6.2	Anioninvaihtohartsit	79
6.2.1	Piidioksidin puhdistaminen.....	79
6.2.2	Kokonaisorgaanisen hiilen puhdistaminen	81
6.2.3	Sulfaatin puhdistaminen.....	84
6.2.4	Suosituksia käytettävistä hartsilaaduista.....	84
6.2.5	Jatkotutkimus- ja kehitystarpeet.....	86
6.3	Prosessinäytteet	87
6.3.1	TM-puhdistusjärjestelmä	87
6.3.2	I-kaivo ja vaihtolatausallas.....	91
6.3.3	Päätelmiä prosessinäytteenottojen perusteella	92
6.4	Kationinvaihtohartsit	94
6.4.1	Kosteusmääritykset ja hapetuskoel	94
6.4.2	Natriumin puhdistaminen.....	97
6.4.3	Kokonaisorgaaninen hiili	98

6.4.4	Radioaktiivisten nuklidien puhdistaminen.....	99
6.4.5	Suosituksia käytettävistä hartsilaaduista.....	99
6.4.6	Jatkotutkimus- ja kehitystarpeet.....	103
6.5	Muita suosituksia ja havaintoja	104
6.6	Tulosten luotettavuus	105
6.7	Mahdolliset virhelähteet.....	106
7.	YHTEENVETO	107
	LÄHTEET.....	109
	LIITTEET	117
	Liite 1. Ioninvaihtosuodattimien hartsinvaihdot.....	117
	Liite 2. Virtausnopeuden määrittäminen	118
	Liite 3. Ioninvaihtohartsien kuohkeutustulokset.....	119
	Liite 4. Anioninvaihtohartsien SiO ₂ -tulokset	123
	Liite 5. Anioninvaihtohartsien sulfaatti- ja TOC-tulokset.....	124
	Liite 6. Kationinvaihtohartsien kosteus- ja TOC-tulokset.....	126
	Liite 7. Kationinvaihtohartsien kationi- ja TOC-tulokset.....	127
	Liite 8. Kationinvaihtohartsien γ -mittaukset	129
	Liite 9. Ioninvaihtohartsien kustannusvertailu	132
	Liite 10. TM-puhdistusjärjestelmän tutkimustulokset.....	133

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Yleiset kirjainlyhenteet

ANT	engl. Advanced Nuclear Technology, ydinvoima-alan julkaisuja toimittava tiedeyhteisö
AOA	engl. Axial Offset Anomalies, ilmiö jossa reaktorin tehojakauma muuttuu epäedulliseen suuntaan
BV	engl. Bed Volume, virranneen veden määrää suhteessa hartsipatjan tilavuuteen
CILC	engl. Crud Induced Localized Corrosion, crudin aiheuttaman korroosion syntyminen
CIPS	engl. Crud Induced Power Shift, Crudin aiheuttama reaktorin tehojakauman muuttuminen. Tarkoittaa samaa kuin AOA
CRUD	engl. Chalk River Unidentified Deposits, polttoaineen pintaan saostuvat korroosiotuotteet
DVB	suom. Divinylibentseeni, käytetään ioninvaihtohartsin ristisilloittajana
EDF	ransk. Électricité de France, Ranskan valtiona omistama ydinvoimaloita hallinnoiva energiayhtiö
EPRI	engl. Electric Power Research Institute, kansainvälinen sähköenergia-alan tutkimuslaitos
IAEA	engl. International Atomic Energy Agency, kansainvälinen atomienergiajärjestö
IGC	engl. Intergranular corrosion, raerajakorroosio
KPA	suom. Käytetyn polttoaineen allas, katso TG70 ja TG90
MW	suom. Megawatti (10^6 W), tehon yksikkö
NEI	engl. Nuclear Energy Institute, Amerikassa toimiva kansainvälinen ydinenergian järjestö
NG	engl. Nuclear Grade, ydinvoimalaitoskäyttöön tarkoitettu
POP	suom. Polttoaine poistettuna reaktorista, kuvaa laitoksen tilaa
PWR	engl. Pressurized Water Reactor, painevesireaktori
SCC	engl. Stress Corrosion Cracking, jännityskorroosio
TTKE	suom. Turvallisuustekniset käyttöehdot, määrittelevät laitoksen tarkkailuvaatimukset, toiminta-arvot, toimintatilat ja hallinnollisen valvonnan
TWh	suom. Terawattitunti (10^{12} Wh), energian yksikkö
VGB	saks. Verband der Großkraftwerks-Betreiber, kansainvälinen energia-alan yhteisö, jonka pääkonttori on Saksassa
VVER	venä. Voda-Vodyanoi Energetichesky Reaktor, neuvostoliittolais-venäläistyypinen painevesireaktori

Termit ja käsitteet

Absorptio	Atomien, molekyylien ja ionien imeytyminen toiseen aineeseen
Adsorptio	Atomien, molekyylien ja ionien kiinnittyminen toisen aineen pintaan
Affiniteetti	Ionien erilainen kyky sitoutua tai yhdistyä kemiallisen reaktion avulla ioninvaihtohartsiin
Aggregaatio	Partikkelien takertuminen toisiinsa
Anioni	Elektronin vastaanottanut atomi, joka on negatiivisesti varautunut, esimerkiksi OH^- tai SO_4^{2-}
Anioninvaihto	Vahvassa anioninvaihdossa vaihdetaan liuoksen sisältämät negatiivisesti varautuneet anionit ioninvaihtohartsin sisältämiin OH^- -ioneihin
Arrheniuksen malli	Happo on aine, joka liuetessaan veteen tuottaa vetyioneja ja vastaavasti emäs tuottaa liuetessaan veteen hydroksidi-ioneja
Brønsted-Lowry	Brønsted-Lowryn happo-emäskäsite, jossa happo on vetyionin eli protonin luovuttaja ja emäs on protonin vastaanottaja
Dekontaminointi	Esineen tai aineen puhdistaminen siihen tarttuneesta radioaktiivisesta aineesta
DLVO-teoria	engl. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory, Van der Waalsin attraktio ja sähköisen kaksoiskerroksen repulsio muodostavat perustan kolloidisten partikkelien tasapainoteorialle
Diffuusio	Molekyylien liikettä väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan
Dissosiaatio	Molekyylin hajoaminen veteen joko osittain tai täydellisesti
Dispergoida	Kiinteän, nestemäisen tai kaasumaisen aineen hajoaminen ja sekoittuminen nesteeseen. Dispergoitumisen jälkeen saatavaa liuosta kutsutaan dispersioksi
Dispersio	Seos, jossa pienikokoiset hiukkaset ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa
Elektroneutraliteetti	Ioninvaihdossa sähköinen varaus pysyy muuttumattomana
Elektroneutraalisuusehto	Liuoksessa positiivisten varausten summa on yhtä suuri kuin negatiivisten varausten summa
Eluentti	Liikkuva faasi, esimerkiksi neste
Emäs	Aine, joka vastaanottaa vetyionin H^+ eli protonin. OH^- -ioni on esimerkki vahvasta emäksestä (Brønsted-Lowry)
Flokkautuminen	Flokin muodostuminen
Flotaatio	Ilmiö, jossa veteen johdetaan kaasukuplia jotka kiinnittyvät hiukkasiin. Hiukkaset nousevat vettä kevyempinä nesteen pintaan
Flokki	Kiintoainehiukkasten löyhä yhteenryhmittymä
Funktionaalinen ryhmä	Toiminnallinen ryhmä, jossa ioninvaihto tapahtuu. Sulfonihapporyhmä ($-\text{SO}_3\text{H}$) on esimerkki funktionaalisesta ryhmästä
Happo	Aine, joka luovuttaa vetyionin H^+ eli protonin (Brønsted-Lowry)
Heterogeeninen	Liuos, joka koostuu epätasalaatuisesta aineksestä

Homogeeninen	Liuos, jonka koostumus on yhtenäinen ja tasalaatuinen
Hydrataatio	Additioreaktio, jossa molekyyliin liitetään vettä
Kationi	Elektronin luovuttanut atomi, joka on positiivisesti varautunut, esimerkiksi H^+ tai Na^+
Koagulaatio	Ilmiö, jossa kolloidin ympäriltä sähköinen kaksoiskerros hajoaa. Tästä seuraa partikkelien aggregaatio
Kolloidi	Kolloidinen hiukkanen on kooltaan 1–1000 nanometriä. Useat yhdisteet kuten rauta ja silikaatti esiintyvät vedessä kolloidaalisina yhdisteinä
Kuohkeutus	Ioninvaihtimen vastavirtahuuhtelu ionivaihdetulla vedellä
Osmoottinen shokki	Ioninvaihtopartikkeliin kohdistuva rasitus, joka voi saada ioninvaihtopartikkelin hajoamaan tai murtumaan
Polttoaineen palama	Polttoaineen tehokkuuden pieneneminen ajan funktiona
Regenerointi	Ioninvaihtohartsin uudelleen aktivointi. Käytetään myös nimitystä elvytys. Regenerointi on esimerkki reversiibelistä prosessista
Retentioaika	Aika, jonka kuluttua ioni tai aine on kulkeutunut kolonnin läpi
Reversiibeli	Palautuva prosessi, esimerkiksi kemiassa tasapainoreaktiot ovat reversiibeileitä prosesseja
Selektiivisyys	Valikoiva, erottava. Suhteellisella selektiivisyydellä tarkoitetaan erilaisten molekyylien erottamista toisistaan. Usein viitataan myös affiniteettiin
Suspensio	Liuos, jossa nesteeseen on sekoittunut pieniä partikkeleita (kolloideja). Kolloidit pystytään havaitsemaan Tyndallin ilmiön avulla
Sähköinen repulsio	Ilmiö, jossa kolloidin ympärille muodostuu sähköinen kaksoiskerros. Tämä aiheuttaa kolloidisille hiukkasille niiden hylkimisvoiman
Todellinen liuos	Liuos, jossa partikkelien kokoluokka on alle 1 nm. Tällöin liuosta voidaan käsitellä homogeenisenä systeeminä
Turbulentti	Kuvaa virtauksen pyörteisyyttä. Virtauksen nopeuden suunta ja suuruus heilahtelevat epäsäännöllisesti ajan funktiona
Tyndallin ilmiö	Liuoksessa esiintyvien partikkelien kokoluokka on niin suuri, että ne pystyvät siroamaan valoa. Ilmiötä käytetään erottamaan suspensioliuosta ja todellista liuosta toisistaan
Vastaioni	Ioni, joka siirtyy ioninvaihdossa puhdistettavaan liuokseen. Vahvassa kationinvaihdossa vastaionina toimii H^+ -ioni ja vahvassa anioninvaihdossa OH^- -ioni
Veden radiolyysi	Vesimolekyylin hajoaminen säteilyn vaikutuksesta

Loviisan voimalaitoksella käytettävät kirjainlyhenteet ja niiden selitykset

10	Numerosarja kirjainlyhenteen edessä viittaa Loviisa 1:een
20	Numerosarja kirjainlyhenteen edessä viittaa Loviisa 2:een
RE	Lauhtepuhdistusjärjestelmä
RV	Laitoslisävesijärjestelmä, joka sisältää ionivaihdettua vettä
RY	Höyrystimien ulospuhallusjärjestelmä
RY31/32	Höyrystimien ulospuhallusjärjestelmän ioninvahtimien jälkeinen vesi. Laadultaan ionivaihdetun veden tasoa
TB10/20B03	Väkevän boorihappoliuoksen säiliöt, joita puhdistetaan TD63-järjestelmällä
TC	Primääriveden esipuhdistusjärjestelmä
TD/TR	Boorivesien käsittelyjärjestelmä Loviisa 2:lla
TD11/12B01	Primääriveden uloslaskusäiliöt
TD30N01	TD-järjestelmän evaporattori
TD32	Evaporattorin lauhdutinkaasujen puhdistusjärjestelmä
TD63	Väkevien boorihappoliuoksien puhdistusjärjestelmä
TD63N01	TD63-järjestelmän kationinvaihdin
TD63N02	TD63-järjestelmän anioninvaihdin
TE	Primääripiirin uloslasku- ja poistovesien esipuhdistusjärjestelmä
TG30	Polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmä
TG20/TG40	TG30-altaiden jäähdytyspiirit
TG30B01	TG30-järjestelmän I-kaivo
TG30B02	TG30-järjestelmän II-kaivo
TG30B03	TG30-järjestelmän vaihtolatausallas/polttoaineallas
TG30B05	TG30-järjestelmän reaktoriallas
TG70	Käytetyn polttoaineen varasto 1, joka koostuu TG71B01-TG74B01 -altaista
TG60/TG80	TG70-altaiden jäähdytysjärjestelmä
TG90	Käytetyn polttoaineen varasto 2, joka koostuu TG90B01-TG90B05 ja TG90B14-TG90B17 -altaista
TG91/TG92	TG90-altaiden jäähdytyspiirit
TH	Hätäjäähdytysjärjestelmä
TH00B01	Hätälisävesisäiliö
TH02B01	Varahätälisävesisäiliö
TJ	Korkeapaineinen hätäjäähdytysjärjestelmä
TK	Normaalivesijärjestelmä
TM	Allasvesien puhdistusjärjestelmä
TM10N01	TM-järjestelmän kationinvaihdin
TM10N02	TM-järjestelmän kationinvaihdin (ei käytössä)
TM10N03	TM-järjestelmän kationinvaihdin
TM10N04	TM-järjestelmän anioninvaihdin
TN	Nesteapujärjestelmä, joka saa vetensä RV-järjestelmästä
TR/TD	Viemäri-vesien käsittelyjärjestelmä Loviisa 1:llä
TW	Nestemäisten jätteiden varasto
UA	Täyssuolainpoistolaitos
UC	Vesilaitos

Kemialliset merkinnät ja kirjainlyhenteet

–	Yläindeksi [–] tarkoittaa hartsifaasissa tapahtuvaa reaktiota
²³⁵ U	Uraanin isotooppi, jolla on luontainen kyky haljeta
¹¹⁰ Ag	Hopean isotooppi
⁵⁸ Co	Koboltin isotooppi
A ⁺ /B ⁺	Tarkoittaa ioninvaihdossa siirtyvää nestemäisen faasin katioonia
A [–] /B [–]	Tarkoittaa ioninvaihdossa siirtyvää nestemäisen faasin anionia
B(OH) ₄ [–]	Boraatti-ioni
Cl [–]	Kloridi-ioni
CO ₂	Hiilidioksidi
Fe/Fe ²⁺	Rauta ja rauta-ioni
H ₂ O ₂	Vetyperoksidi
H ₃ BO ₃	Boorihappo, merkitään myös B(OH) ₃
M [±]	Kuvaa ioninvaihtimessa olevaa liukenematonta kiinteää anioni- tai kationiryhmää
NaOH	Natriumhydroksidi, käytetään anioninvaihtimen regenerointiin
SiO ₂	Piidioksidi, yleisin silikaatin muoto
SO ₄ ^{2–}	Sulfaatti-ioni
HSiO ₃ [–]	Vetysilikaatti-ioni
z [±]	Ionin hapetusluku
R–	Ioninvaihtimen polymeerihartsimatriisi
–SO ₃ H	Sulfonihapporyhmä, käytetään vahvoissa funktionaalisina ryhminä
–CH ₂ N(CH ₃) ₃ OH	Kvaternaarinen ammoniumhydroksidiryhmä, joita käytetään vahvoissa anioninvaihtimissa funktionaalisina ryhminä
Akt	Liuoksen aktiivisuus
Aq	Nestefaasissa tapahtuva reaktio
Bar	Paineen yksikkö, jossa 1 bar = 100 kilopascalialia
JK	Liuoksen sähkönjohtavuus
K.A	Kiintoainepitoisuus
NPOC	engl. Non-Purgeable Organic Carbon, menetelmä, jolla TOC-pitoisuus määritetään tässä työssä
OBCl	engl. Organically Bound Chloride, orgaanisesti sitoutunut kloridi
OBS	engl. Organically Bound Sulfate, orgaanisesti sitoutunut sulfaatti
TC	engl. Total Carbon, kuvaa liuoksessa esiintyvää kokonaishiilen määrää
TOC	engl. Total Organic Carbon, liuoksessa esiintyvä kokonaisorganisen hiilen määrä
TOX	engl. Total Organic Hetero-atoms, liuoksessa orgaanisesti sitoutuneiden yhdisteiden summa
eg/l	Ekvivalentti per litra (eq/l)

1. JOHDANTO

1.1 Työn tausta

Kansainvälisen atomienergiajärjestön IAEA:n (engl. International Atomic Energy Agency, IAEA) mukaan maailmassa oli vuoden 2015 lopussa käytössä 441 ydinvoimalaitosta, joiden yhteenlaskettu nettoteho oli 382 855 MW. Kokonaisenergiamäärä joka tuotettiin ydinvoiman avulla vuonna 2015 oli 2441,3 TWh. Yli 80 % käytössä olevista ydinreaktorityypeistä on joko painevesireaktoreita tai kiehutusvesireaktoreita. Rakenteilla olevia reaktoreita oli 67, joista noin kolmasosa rakennetaan Kiinaan. Suurin ydinvoiman käyttäjä on Ranska, jossa toimivia reaktoreita on 58 kappaletta. Ranska tuottaa kaikesta käyttämästään energiasta yli 76 % ydinvoiman avulla. Kumulatiivisesti ydinvoiman käytöstä on kokemusta yli 16 500 reaktorivuotta. [68]

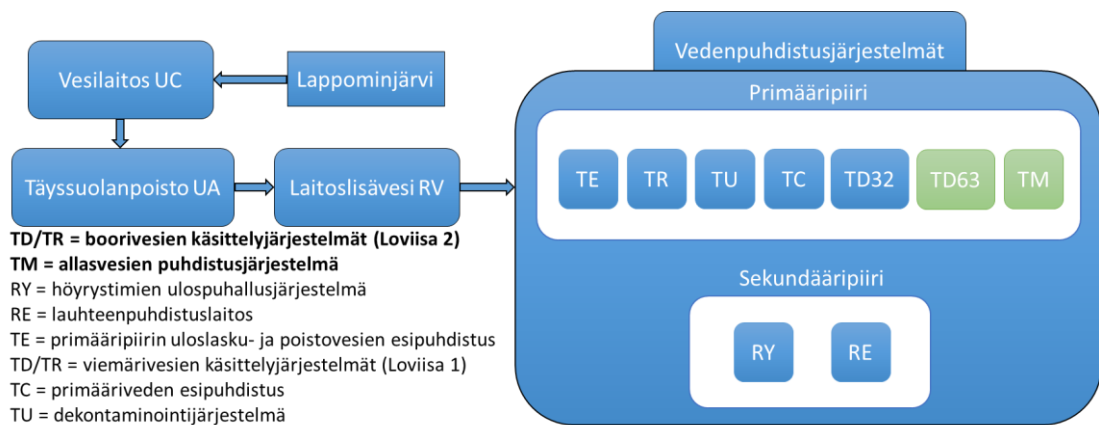
Vuonna 2013 maailman energiantarve oli 23 322 TWh, josta suurin osa katettiin fossiililla polttoaineilla. Hiilen, öljyn ja maakaasuun osuus sähköntuotannosta oli yli 67 %. Fossiilisista polttoaineista hiilen osuus oli kaikkein suurin, noin 41 %. Hiilidioksidivapailta energiantuotantomenetelmillä kuten vesivoimalla ja ydinvoimalla tuotettiin noin 27 % kaikesta energiantarpeesta. Muiden energiamuotojen osuus sähköntuotannosta oli noin 6 %. [69] Ydinvoima on merkittävin hiilidioksidivapaa energiantuotantomuoto vesivoiman rinnalla ja sen laaja-alainen rakentaminen ja käyttö alkoi 1970-luvulla [68, 69]. Ydinvoiman osuutta kasvihuonepäästöjä vähentävänä tekijänä voidaan pitää merkittävänä. Kuvaavaa on, että NEI:n (engl. Nuclear Energy Institute, NEI) tekemän arvion mukaan ydinvoiman käytöllä voidaan vuosittain välttää noin 2,5 miljardin tonnin CO₂-päästöt [70]. Euroopan teillä liikkui vuoden 2015 tehdyn arvion mukaan 251 miljoonaa henkilöautoa. 2,5 miljardin tonnin CO₂-päästövähennys vastaa yli 800 miljoonan eurooppalaisen auton vuosittaisia hiilidioksidipäästöjä. [71] Ilmatieteen laitoksen tutkijat julkaisivat loppuvuodesta 2015 tutkimuksen, jonka mukaan ydinvoiman käyttö kivihiilen sijasta on säästänyt arviolta 150 000 ihmishenkeä maailmanlaajuisesti vuosittain [72].

Ydinvoimalaitoksen höyryvoimaprosessissa polttoaineen sisältämä energia muutetaan eri työvaiheiden kautta mekaaniseksi liike-energiaksi. Työaineena höyryvoimalaitoksissa käytetään mekaanisesti ja kemiallisesti puhdistettua vettä. Ennen prosessiin syöttämistä vesi on kuitenkin puhdistettava erilaisista epäpuhtauksista vedenkäsittelyprosessien avulla. Käytettävän veden laadulla on erittäin suuri merkitys prosessin toiminnan ja voimalaitoksen käytön kannalta. Mikäli käytettävän veden laatu ei ole riittävä, saattaa siitä aiheutua erilaisia ongelmia voimalaitoksen vesi- ja vesi-höyrykiertoissa. Veden sisältämät epäpuhtaudet, kuten ei-toivotut epäorgaaniset yhdisteet esimerkiksi kloridi, sulfaatti ja natrium sekä erilaiset metallit kuten rauta ja kupari voivat aiheuttaa korroosiota ja saostumia metallipinnoilla. Ainoa tapa, jolla epäpuhtauksista aiheutuvia haittoja voidaan vähentää, on keskittyä käytettävän veden laadun parantamiseen. [1]

Yleisimmin käytettyjä tapoja veden laadun parantamiseen ovat muun muassa tislauk, käänteisosmoosi ja ioninvaihto. Tämän työn kannalta ioninvaihto näyttelee tärkeintä osaa, sillä se on yksi käytetyimmistä menetelmistä veden puhdistamiseen teollisessa mit-takaavassa. Esimerkiksi Loviisan voimalaitoksella ioninvaihtoon tarkoitettuja ioninvaih-tohartseja kuluu vuosittain primääripiiriin puhdistusjärjestelmissä noin 8–15 m³ verran [25, 90]. Vuonna 2013 ioninvaihtohartseja kului lähemmäs 20 m³ [25, 90]. Viimeisimpinä vuosikymmeninä uusia ioninvaihtomateriaaleja on tullut markkinoille siinä määrin, että niiden hyödynnettävyyttä ja käytettävyyttä puhdistusjärjestelmissä on syytä tutkia. Yhä enemmän kehitys menee suuntaan, jossa erilaisiin järjestelmiin kehitetään yksilöllisiä io-ninvaihtomateriaaleja.

1.2 Työn tarkoitus ja tavoitteet

Loviisan voimalaitoksella on käytössä erilaisia järjestelmiä vedenpuhdistukseen ja -kä-sittelyyn. Vedenpuhdistus- ja käsittelyjärjestelmiä käytetään veden laadun parantamiseen sekä vesikemian ohjaukseen. Loviisan voimalaitoksella käytettävä vesi pumpataan lähei-sestä Lappominjärvestä Hästholmenin saarella sijaitsevaan vesilaitokseen (UC). Vesilai-toksen käsittelyprosessin jälkeen vesi pumpataan täyssuolanpoistolaitokseen (UA) ja täyssuolanpoistolaitoksen jälkeen laitosisävesijärjestelmään (RV). Kuvassa 1 on esitetty Loviisan voimalaitoksen kannalta tärkeät vedenpuhdistusjärjestelmät ja niiden kytkökset toisiinsa. Tässä työssä tarkemmin käsiteltävät järjestelmät on esitetty kuvassa vihreällä taustavärillä.



Kuva 1. Loviisan voimalaitoksen vedenpuhdistus- ja käsittelyjärjestelmät.

Allasvesien puhdistusjärjestelmä (TM) on suunniteltu puhdistamaan kummankin laitok-syksikön polttoainealtaiden vesi (TG30), käytetyn polttoaineen jäähdytysaltaiden vesi (TG70 ja TG90), hätälisävesi (TH00) ja varahätälisävesi (TH02) erilaisista epäpuhtauk-sista. Boorihappopitoisten vesien käsittelyjärjestelmällä (TD63) puhdistetaan puolestaan väkevän boorihapon säiliöiden booripitoisia vesiä, joista valmistetaan vettä TH- ja TG-järjestelmien käyttöön. TD63-järjestelmän puhdistamaa vettä käytetään runsaasti laitok-sen alasajon yhteydessä, jolloin primääripiiriin syötetään boorihappopitoista vettä ennalta laskettu määrä alikriittisyyden varmistamiseksi.

Kuvassa 1 esitetyissä primääri- ja sekundääripiirin puhdistusjärjestelmissä käytetään tällä hetkellä NG-luokan (Nuclear Grade, NG) kationin- ja anioninvaihtohartseja. NG-luokan ioninvaihtomateriaalit ovat ydinvoimalaitoskäyttöön tarkoitettuja, riittävän alhaisen epäpuhtauden omaavia ioninvaihtomassoja. Tällä hetkellä kaikissa puhdistusjärjestelmissä käytettävät ioninvaihtohartsit ovat rakenteeltaan geelimäisiä, lukuun ottamatta lauhteenpuhdistuslaitosta (RE), jossa käytetään pallohartsien lisäksi jauhemaista kationin- ja anioninvaihtohartsia. Geeli- ja jauhemaisen hartsilaadun lisäksi on kehitetty makrohuokoisia ioninvaihtohartseja, joilla voi olla parempia ominaisuuksia kuin nykyisin käytettävillä ioninvaihtohartseilla.

Työn tarkoituksena on selvittää ja tutkia erilaisten ioninvaihtohartsien ominaisuuksia sekä niiden hyödyntämistä Loviisan voimalaitoksella allas- ja boorivesien puhdistus- ja käsittelyjärjestelmissä (TM, TD63). TM-puhdistusjärjestelmän suurimmaksi ongelmaksi epäillään kationinvaihtohartsin hajoamista vetyperoksidin vaikutuksesta, kun taas TD63-järjestelmän ongelmana on silikaatin konsentroituminen väkevän boorihapon booriliuosäiliöihin. Tässä työssä puhuttaessa silikaatista tarkoitetaan piidioksidia (SiO_2) ja vesiliuoksessa esiintyvää vetysilikaatti-ioniä (HSiO_3^-). Työn tavoitteena on löytää sopiva ioninvaihtohartsi käytettäväksi Loviisan kummassakin puhdistusjärjestelmässä sekä selvittää mahdollisten kustannussäästöjen aikaansaaminen uuden sukupolven ioninvaihtomateriaaleja hyödyntämällä. Lisäksi selvitetään erilaisten ioninvaihtomateriaalien hapettumisenkestoa ja puhdistustehokkuuksia.

Sopivan ioninvaihtohartsin löytämiseksi suoritetaan sarja laboratoriotutkimuksia erilaisilla ioninvaihtohartseilla ja arvioidaan niiden toimivuutta laboratorionkokeiden perusteella. Laboratorionkokeet suoritetaan puhdistusjärjestelmien (TM, TD63) prosessivesillä, jolloin näytematriisi on vastaava kuin mitä puhdistusjärjestelmissä todellisuudessa käytetään. Laboratoriontulosten perusteella pyritään arvioimaan uuden sukupolven ioninvaihtohartsien käytettävyyttä TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä. Laboratoriossa tehtävien kokeiden perusteella voidaan harkita ioninvaihtohartsien käyttöä myös muissa puhdistusjärjestelmissä (kuva 1), mikäli todetaan, että niiden avulla voidaan saavuttaa kustannussäästöjä tai parempia puhdistustuloksia kuin nykyisillä ioninvaihtomateriaaleilla.

1.3 Työn rajaus

Tämän työn pääpainona on TM- ja TD63-järjestelmien puhdistuskiertojen kuvaus, laboratoriotutkimuksiin valittujen ioninvaihtohartsien ominaisuuksien tarkastelu ja valittujen hartsilaatujen kustannusten arviointi. Teoriaosiossa keskitytään Loviisan voimalaitoksella käytettäviin puhdistusmenetelmiin ja niiden erityispiirteisiin. Ioninvaihdon osalta käsitellään vain vahvoja ioninvaihtohartseja, koska heikkoja ioninvaihtohartseja ei ole käytössä Loviisan voimalaitoksen primääripiirin puhdistusjärjestelmissä.

1.4 Työn haasteet

Laboratoriokokeita varten rakennettiin koelaitteisto, jolla arvioitiin ioninvaihtohartsien toimivuutta ja niiden eroavaisuuksia keskenään. Työn haasteena oli koelaitteiston rakentaminen, sen toimivaksi saattaminen ja laboratoriokokeiden suorittaminen. Koelaitteistosta saatavat tulokset oli saatava korreloimaan Loviisan voimalaitoksen puhdistusjärjestelmästä saatavien tulosten kanssa. Lisäksi käsiteltävä aihe oli laadultaan melko spesifinen, joten käytettävän lähdemateriaalin etsintään ja ymmärtämiseen kului aikaa. Työn keskeisimpiä kysymyksiä olivat:

Voidaanko uuden sukupolven geeli- ja makrohartseilla saavuttaa parempia puhdistustuloksia kuin nykyisillä geelihartseilla?

Missä määrin kationinvaihtohartsin hajoamista voidaan ehkäistä käyttämällä korkeammin ristosilloitettuja ioninvaihtomateriaaleja?

Mikä olisi paras vaihtoehto testatuista ioninvaihtohartseista huomioiden niiden ioninvaihtokapasiteetti suhteessa hintaan ja puhdistustehokkuuteen?

1.5 Aikaisemmat tutkimukset

Piin käyttäytymisestä primääripiirin olosuhteissa ja vedenkäsittelyssä on laadittu progradu -tutkielma vuonna 2006 [79]. Tutkielmassa on käsitelty piin analysointia erilaisilla menetelmillä, piin kulkeutumista primääripiirissä sekä piin poistamista ioninvaihtohartsin avulla. Työssä on kokeellisesti määritetty käytössä olleen geelimuotoisen ioninvaihtohartsin sekä erään makrohuokaisen ioninvaihtohartsin kyky poistaa piitä. Kokeen tulosten perusteella makrohuokoinen ioninvaihtohartsi poisti paremmin piitä kuin käytössä ollut geelimuotoinen ioninvaihtohartsi, mutta niiden välinen ero ei ollut suuri.

Kationinvaihtohartsin käyttäytymistä on tutkittu vuonna 2012 Loviisan voimalaitoksella laaditussa kandidaatin työssä [2]. Työssä on selvitetty kirjallisuuslähteiden avulla vetyperoksidin ja kationinvaihtoon käytettävän sulfonoidin polystyreeni-divinylibentseeni kopolymeerin väliset reaktiot ja reaktiomekanismit. Työhön on sisällytetty myös kokeellinen osuus, jossa on tehty hapetuskokeita kahdelle geelimäiselle ioninvaihtohartsille (NRW100 ja NRW1180) sekä yhdelle makrohuokoiselle ioninvaihtohartsille (NRW160). Työssä havaittiin, että mitä korkeampi divinylibentseenipitoisuus kationinvaihtohartsissa oli, sitä vähemmän siitä syntyi hapettumistuotteita. Työssä päädyttiin lopputulokseen, jossa esitettiin korkeammin divinylibentseenillä ristosilloitettujen kationinvaihtohartsien käyttöä, mikäli vedenpuhdistusjärjestelmästä pystytään osoittamaan merkittäviä vetyperoksidipitoisuuksia. Työssä todetaan, että vaihtolatausaltaasta ei ole pystytty osoittamaan korkeita vetyperoksidipitoisuuksia, koska vaihtolatausaltaan jäähdytyskiertoon liitettyssä kapeassa näytteenottolinjassa vetyperoksidin epäillään hajoavan vedeksi ja hapeksi.

2. LOVIISAN YDINVOIMALAITOS

2.1 Laitoksen yleiskuvaus

2.1.1 Yleistä

Suomen ensimmäinen ydinvoimalaitos sijaitsee Hästholmenin saarella Loviisassa (kuva 2). Hästholmenin saari sijaitsee noin 80 km Helsingistä itään ja 12 km Loviisan keskustasta kaakkoon. Voimalaitosalueen kokonaislaajuus on 150 hehtaaria, josta Hästholmenin saaren osuus on noin 80 hehtaaria. Voimalaitosalueeseen kuuluu lisäksi osa mannerta, jossa sijaitsee muun muassa urakoitsijoiden käytössä oleva majoitusalue. Laitosyksiköt Loviisa 1 ja 2 sekä näiden kytkinkenttä on sijoitettu saaren länsiosaan, jossa sijaitsevat myös vedenpuhdistuslaitos sekä varavoimadieselit. Voimalaitosrakennusten eteläpuolella sijaitsee suuri varasto- ja korjaamoalue. [3]



Kuva 2. Loviisan voimalaitos Hästholmenin saarella Loviisassa. [33]

Voimalaitoksen jäähdytysvesi otetaan molemmille laitosyksiköille saaren lounaispuolelta 8,5 metrin syvyydestä ja johdetaan jäähdytyspumppaamolle kalliitunnelia pitkin. Jäähdytysvesi poistuu saaren koillispuolelta noin 11 °C lämmenneenä. Makea vesi, joka johdetaan laitoksen pohjoispuolella olevaan vedenpuhdistuslaitokseen, saadaan 5 km:n päästä sijaitsevasta Lappominjärvestä. [3] Tästä vedestä valmistetaan laitoksen eri prosesseissa käytettävä käyttövesi.

Normaalin käytön aikana voimalaitos työllistää jatkuvasti noin 500 fortumlaista ja 100 alihankkijaa. Vuosihuoltojen aikana henkilöstömäärä saattaa nousta ajoittain jopa 1500

henkilöön. Fortumin Loviisan voimalaitos onkin paikallisesti alueen merkittävä työllistäjä. Lähivuosina Loviisan voimalaitoksella viedään läpi laitoshistorian suurimmat investointihankkeet. Vuonna 2015 investoitiin noin 80 miljoonaa euroa. [12]

2.1.2 Fortum Oyj

Fortum Oyj on suomalainen energiayhtiö, jonka liiketoiminta jakautuu kolmeen divisioonaan, jotka ovat Generation, City Solutions ja Russia. Näiden lisäksi on kaksi kehitys-yksikköä, jotka keskittyvät uuden liiketoiminnan luomiseen: M&A and Solar&Wind Development ja Technology and New Ventures. Generation-divisioonan vastuualueena on sähköntuotanto, tuotannon optimointi ja kaupankäynnin toiminnot Pohjoismaissa. Generation-divisioonaan kuuluvat vesivoima-, ydinvoima- ja lämpövoimantuotanto, sähköntuotannon optimointi ja sähkökauppa, markkina-analyysi sekä ydinvoiman asiantuntijapalvelut. City Solutions -divisioonan tehtävä on kehittää kestäviä kaupunkiratkaisuja. Russia-divisioona keskittyy sähkön ja lämmön tuotantoon ja myyntiin Venäjällä. [4]

Fortum Oyj vastaa Loviisan voimalaitoksen operoinnista ja se kuuluu aikaisemmassa kohdassa mainitun Generation-divisioonaan alaisuuteen omana yksikkönään. Fortumin suurin omistaja on Suomen valtio 50,8 % osuudellaan. Fortum perustettiin vuonna 1998 yhdistämällä vuonna 1932 perustettu valtionyhtiö Imatran Voima Oy ja vuonna 1948 perustettu öljynjalostaja Neste Oyj. Tarkoituksena oli luoda uusi energiakonserni, johon kaksi valtion omistamaa yhtiötä sulautettiin. Keväällä 2005 öljyliiketoiminta erkaantui Fortumista omaksi yhtiökseen, joka nimettiin Neste Oil Oyj:ksi. [4]

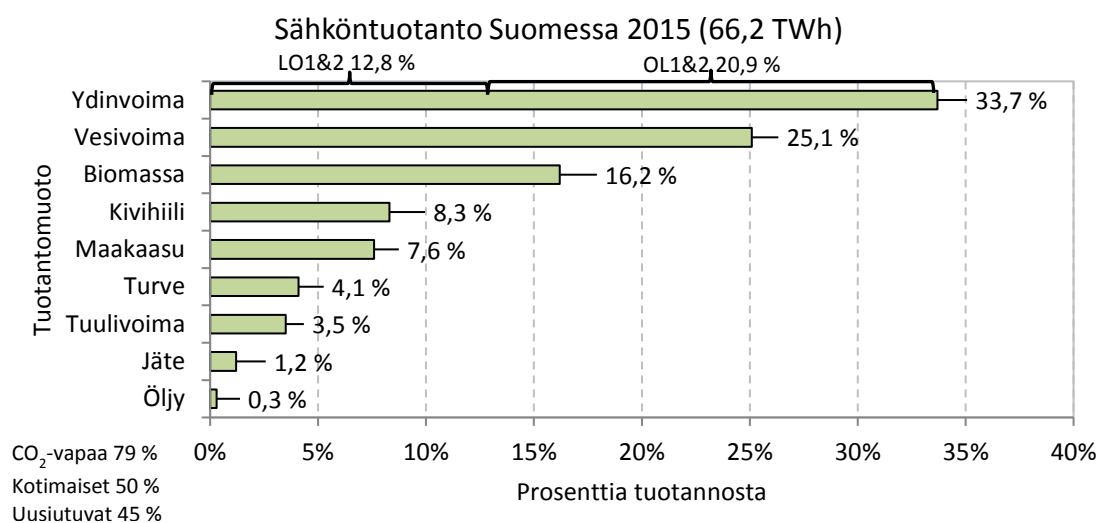
Fortumin visio on olla puhtaan energian edelläkävijä ja sen sähköntuotannosta jo 64 % tuotetaan päästöttömillä energianlähteillä. Euroopassa yhtiön CO₂-vapaa sähköntuotannon osuus on jo 97 %. Fortumin tavoitteena on kasvattaa merkittävästi uusiutuvan energian tuotantoa. Tärkeimmät markkina-alueet ovat Pohjoismaat, Baltian maat, Venäjä, Puola ja Intia. Vuonna 2015 Fortum Oyj:n liikevaihto oli 3,5 miljardia euroa ja vertailukelpoinen liikevoitto 808 miljoonaa euroa. Viimeisimpinä vuosina Fortum Oyj on maksanut osinkoa omistajilleen noin 1,0–1,1 euroa osakkeelta, joten Suomen valtio on nykyisellä omistuksellaan netonnut vuosittain noin puolen miljardin osingot. [4]

2.1.3 Sähköntuotanto

Suomessa sähköntuotanto on jakautunut hyvin voimakkaasti eri tuotantomuotojen kesken. Tärkeimmät sähköntuotantomuodot ovat ydinvoima, vesivoima, biomassa, kivihiili ja maakaasu (kuva 3). Tuulivoiman kokonaisosuus sähköntuotannosta on vielä pieni, mutta se on kasvattanut osuuttaan viime vuosina merkittävästi. Esimerkiksi vuonna 2012 tuulivoiman osuus Suomen sähköntuotannosta oli vielä 0,7 %, kun vuonna 2015 tuotanto ylsi jo 3,5 %:iin. Hiilidioksidivapaa sähköntuotannon osuus on jo lähes 80 % Suomen sähköntuotannosta ja kasvaa edelleen vuosittain. Vuonna 2015 sähkön kokonaistuotanto

oli 66,2 TWh ja kulutus 82,5 TWh, joten sähkön nettotuonti oli noin 20 % sähkön kokonaiskulutuksesta. [11, 96]

Kuvasta 3 nähdään, että ydinvoimalla tuotettu sähköenergia näyttää merkittävää osuutta koko Suomen sähköntuotannosta. Vuonna 2015 ydinvoimalla tuotettiin koko Suomen sähköenergiasta yli kolmasosa, josta Loviisan voimalaitoksen osuus oli 12,8 % eli noin 8,47 terawattituntia. Kuvaavaa on, että Loviisan voimalaitoksella tuotetun sähkön määrä vastaa lähes koko Helsingin, Espoon ja Vantaan kaupunkien sähkönkulutusta. [12] Eurajoella sijaitsevat Olkiluoto 1 ja 2 tuottivat vuonna 2015 noin 21 % Suomen energiantarpeesta. Muita merkittäviä sähköntuotantotapoja vuonna 2015 olivat vesivoima, noin neljänneksellä kaikesta sähköntuotannosta, sekä biomassa noin 16 % osuudellaan.

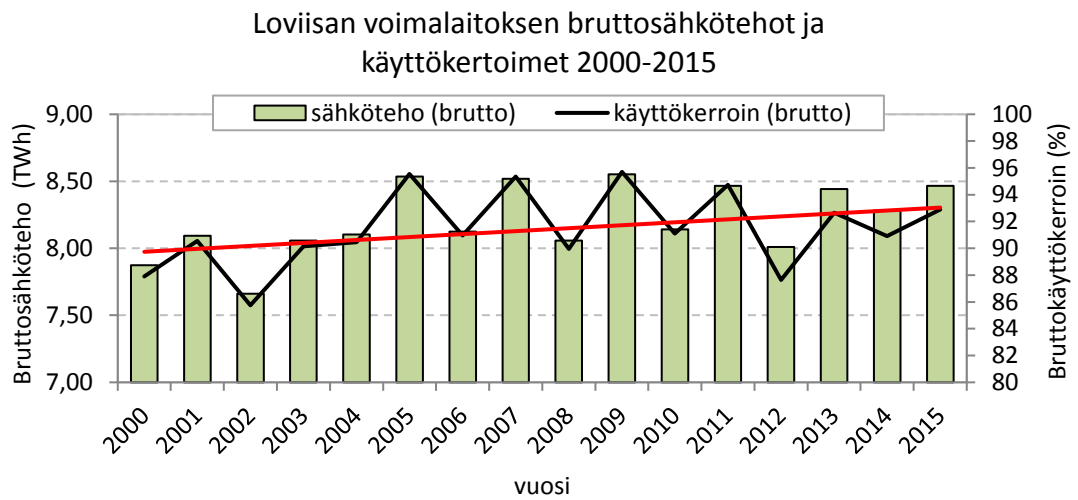


Kuva 3. Sähköntuotanto Suomessa 2015. Perustuu lähteeseen [11].

Loviisan voimalaitoksen sähköntuotanto on vuosittain noin 8 TWh, riippuen vuosihuoltojen kestoista, jotka vaikuttavat suoraan laitossyysiköiden yhteenlaskettuun käyttökertoimeen. Käyttökertoimella tarkoitetaan tarkasteltavana ajanjaksona tuotetun sähköenergian osuutta täyden tehon tuotannosta ilman keskeytyksiä. [13] Vuosittaisen käyttökertoimen ja sähkötehon ylös-alas sahaavasta trendistä voidaankin päätellä, kuinka laajasta vuosihuollosta on ollut kyse. Parittomina vuosina on polttoaineen vaihtoseisokki, joka näkyy kuvassa 4 korkeampana käyttökertoimena.

Kuvassa 4 on esitetty Loviisan voimalaitoksen bruttosähkötehot vasemmalla pystyakselilla ja käyttökertoimet oikealla pystyakselilla 2000–2015 välisenä aikana. Vihreät palkit kuvaavat vasemmalla pystyakselilla tuotettua sähköenergiaa ja musta viiva vuosittaista toteutunutta käyttökerronta. Punaisella viivalla on estimoitu käyttökertoimen keskimääräinen kehittyminen 2000-luvun aikana. Kuvasta 4 nähdään, että käyttökerronin on kasvanut keskimäärin 89,7 %:sta yli 93 %:iin. Kuvan perusteella voidaankin todeta, että jatkuva panostaminen turvallisuuteen ja käytettävyyteen sekä näiden osa-alueiden parantamiseen näkyvät selkeästi Loviisan voimalaitoksien käyttökertoimessa. Käyttökertoimien

osalta Loviisan voimalaitokset kuuluvatkin selkeästi maailman parhaiten toimivien ydinvoimalaitosten joukkoon [68].

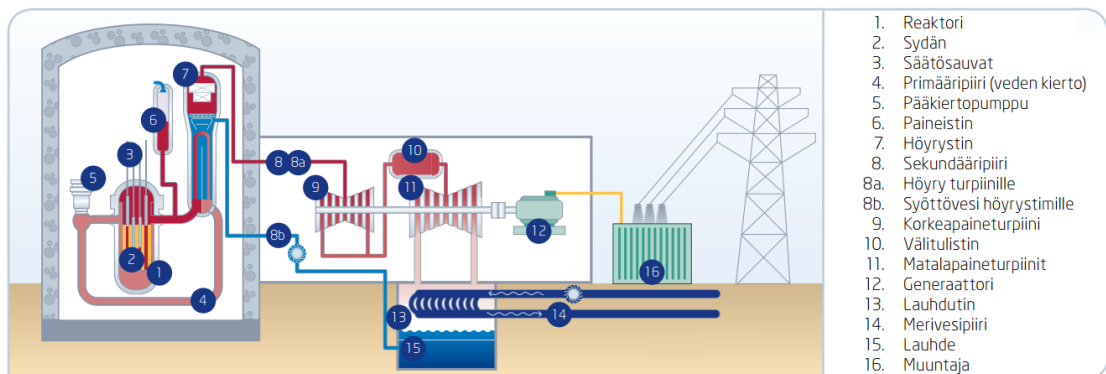


Kuva 4. Loviisan voimalaitoksen bruttosähkötehot ja käyttökertoimet 2000-luvun puolella.

2.2 Painevesireaktorin ominaispiirteet

2.2.1 Toimintaperiaate

Loviisan voimalaitos koostuu kahdesta erillisestä VVER-440 -tyyppisestä painevesireaktorista (Pressurised Water Reactor, PWR), joissa neutronien hidasteena ja polttoaineen jäähdytteenä toimii reaktorin läpi virtaava tavallinen eli kevyt vesi. Painevesireaktorin toimintaperiaatetta havainnollistetaan kuvan 5 avulla. Vesi kuumenee reaktorissa (1.) noin 300 °C lämpötilaan, mutta primääripiiriin (4.) korkean paineen takia (123 bar) vesi ei kuitenkaan kiehu. Reaktoriin (1.) liittyy kuusi jäähdytteen kiertopiiriä, joiden välityksellä lämpöä siirretään reaktorista kuuden höyrystimen (7.) kautta sekundääripiiriin (8.). [14]



Kuva 5. Painevesireaktorin toimintakaavio. [13]

Sekundääripiirissä kiertävän veden paine on noin kolmasosa primääripiirissä kiertävän veden paineesta, minkä takia vesi höyrystyy. Tuorehöyry johdetaan ensin korkeapaineturbiiniin (9.), jonka jälkeen se välitulistuksen (10.) kautta johdetaan vielä matalapaineturbiiniin (11.). Turbiinit pyörittävät generaattoria (12.), joka muuttaa turbiinien liike-energian sähköenergiaksi. Sähköenergia siirtyy muuntajan (16.) kautta 400 kilovoltin jännitteellä valtakunnan sähköverkkoon. [12] Turbiinin jälkeen höyry lauhdutetaan takaisin vedeksi viileän meriveden avulla, minkä jälkeen se on valmis pumpattavaksi uudestaan höyrystimille.

Loviisa 1 kytkettiin valtakunnan verkkoon vuonna 1977 ja Loviisa 2 kolme vuotta myöhemmin vuonna 1980. Laitosten yhteenlaskettu sähköteho oli kesäkuussa 2016 998 MW:a, josta Loviisa 1:n osuus on 498 MW ja Loviisa 2:n 500 MW. Laitosyksiköiden nimellistehoa on saatu nostettua lukuisilla toimenpiteillä, joilla on parannettu turvallisuutta ja luotettavuutta. Meneillään olevien turbiinimodernisaatioiden myötä laitoksen sähköntuotantoteho tulee nousemaan 29 MW vuoteen 2017 mennessä. Laitosyksiköiden nykyiset käyttöluvut päättyvät vuosina 2027 ja 2030, jolloin laitosyksiköt ovat saavuttaneet kunnioitettavan 50 vuoden käyttöiän. [12]

2.2.2 Boorihappo reaktiivisuuden säätäjänä

Loviisan voimalaitoksella käytössä oleva uraanipolttoaine valmistetaan uraanioksidista, jonka väkevöintiaste ^{235}U :n suhteen on 4,4 %. Uraanin isotoopeista ^{235}U :lla on luontainen kyky haljeta kun sen ydintä pommitetaan neutroneilla. Uraani puristetaan keraamisiksi uraanioksidipelleteiksi, jotka pakataan kaasutiiviisiin, zirkoniumista valmistettuihin putkiin eli polttoainesauvoihin. 126 polttoainesauvasta valmistettua suurta nippua kutsutaan polttoaine-elementiksi. Molemmissa Loviisan voimalaitoksen reaktoreissa näitä polttoaine-elementtejä on 313 kappaletta. Joka vuosi polttoaine-elementeistä vaihdetaan noin neljännes tuoreeseen polttoaineeseen. [12]

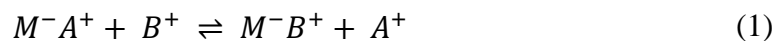
Voimalaitoksen reaktiivisuuden säätöön käytetään kahta erilaista riippumatonta järjestelmää. Nämä järjestelmät ovat säätösauvajärjestelmä ja jäähdytteen boorinsäätöjärjestelmä. Yhteisenä nimittäjänä näille kahdelle järjestelmällä on boori, joka tunnetaan tehokkaana neutronien absorbaattorina. Jäähdytteessä booria käytetään boorihapon (H_3BO_3) muodossa ja sillä kompensoidaan polttoaineen palamaa ajan funktiona. [14] Polttoaineen palamalla tarkoitetaan tässä yhteydessä polttoaineen tehokkuuden pienenemistä ajan funktiona, jolloin boorihappopitoisuuttakin pitää vähentää, jotta reaktorin teho pysyy jatkuvasti vakiona. Boorihapolla on tämän työn kannalta oma merkityksensä, sillä TD63-puhdistusjärjestelmässä käsiteltävien vesien boorihappopitoisuus on 40–45 g/kg ja TM-puhdistusjärjestelmässä puolestaan 13–15 g/kg. Boorihappo vaikuttaa näytetriisiin ja sen vaikutus täytyy huomioida ioninvaihtoa ajatellen. Boorivesien käsittelyjärjestelmä (TD) esitetään tarkemmin luvussa 3.3 ja allasvesien puhdistusjärjestelmä (TM) luvussa 3.4.

3. PUHDISTUSJÄRJESTELMÄT

3.1 Ioninvaihto

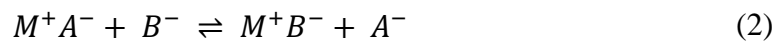
3.1.1 Toimintaperiaate

Ioninvaihtoa käytetään hyvin laajasti erilaisilla teollisuuden aloilla veden puhdistamiseen erilaisista ei-toivotuista epäpuhtauksista. Ioninvaihdossa puhdistettava neste johdetaan suodattimessa olevan ioninvaihtokerroksen läpi, johon epäpuhtaudet konsentroituvat. [9] Ioninvaihtoreaktio voidaan kuvata reversiibeliä prosessina, jossa ioninvaihto tapahtuu kiinteän faasin ja nestemäisen faasin välillä. Ioninvaihdossa kiinteänä faasina toimii itse ioninvaihtimen ja nestemäisen faasin puolestaan ioninvaihtimen läpi virtaava neste. Aineensiirto kiinteän ja nestemäisen faasin välillä tapahtuu aina saman varauksisilla ioneilla. Ioninvaihtoreaktiota voidaan kuvata tasapainoreaktion (1) mukaisesti. [7]



Tasapainoreaktiossa (1) M^-A^+ tarkoittaa kiinteää faasia ennen reaktiota ja B^+ tarkoittaa nestemäisen faasin kationia, joka halutaan poistaa liuoksesta. M^-B^+ kuvaa puolestaan kiinteää faasia reaktion jälkeen ja A^+ nestemäiseen faasiin jäävää kationia, joka siirtyy liuokseen kationinvaihdon jälkeen.

Yllä esitetty tasapainoreaktio kuvaa tyypillistä kationinvaihtimessa tapahtunutta reaktiota, jossa positiivinen ioni vaihdetaan toiseen positiiviseen ioniin. Kyseisessä reaktiossa M^- kuvaa ioninvaihtimessa olevaa liukenematonta kiinteää anionia, johon vastaioni A^+ on kiinnittynyt. Ioninvaihtimen elvytyksessä eli regeneroinnissa reaktio kulkee oikealta vasemmalle. Anioninvaihtimessa tapahtuvaa tasapainoreaktiota voidaan kuvata vastavasti tasapainoreaktiolla (2). [7]



Tasapainoreaktiossa (2) M^+A^- tarkoittaa kiinteää faasia ennen reaktiota ja B^- tarkoittaa nestemäisen faasin anionia, joka halutaan poistaa liuoksesta. M^+B^- kuvaa puolestaan kiinteää faasia reaktion jälkeen ja A^- Nestemäiseen faasiin jäävää anionia, joka siirtyy liuokseen anioninvaihdon jälkeen.

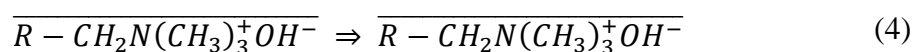
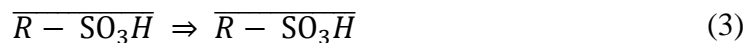
Yllä olevista ioninvaihtoa kuvaavista yhtälöistä on hyvä huomata, että kiinteän ja jatkuvan faasin välillä säilyy koko reaktion ajan elektroneutraliteetti eli varaustasapaino. Tämä edellyttää tasapainoreaktiossa siirtyvien vastaionien (engl. counter-ion), esimerkiksi reaktiossa (1) A^+ ja B^+ , ekvivalenttia siirtymistä. [7] Elektroneutraalisuusehdon mukaisesti liuoksen positiivisten varausten summan on oltava yhtä suuri kuin negatiivisten varausten summan [8].

3.1.2 Vahva kationin- ja anioninvaihto

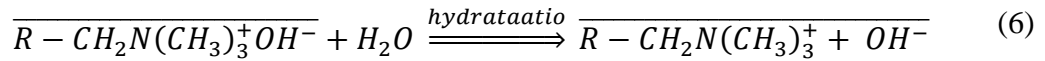
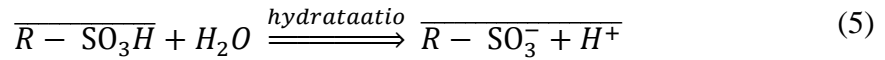
Happo-emäskäsitteestä on olemassa kolme erilaista näkemystä, jonka mukaan hapot ja emäkset voidaan jakaa keskenään. Arrheniuksen mallin mukaan happo on aine, joka liuetteissaan veteen tuottaa vetyioneja (H^+) ja vastaavasti emäs tuottaa liuetteissaan veteen hydroksidi-ioneja (OH^-). Yleisemmin käytössä oleva teoria hapoille ja emäksille on Brønsted-Lowry-määritelmä, jossa happo on vetyionin eli protonin luovuttaja ja emäs on protonin vastaanottaja. Brønsted-Lowryn happo-emäskäsite soveltuu käytettäväksi myös kaasufaasissa tapahtuville reaktioille. Näiden kahden näkemyksen lisäksi on olemassa Lewisin happo-emäs -määritelmä, jonka mukaan happo on aine, joka vastaanottaa elektroniparin ja emäs luovuttaa sen. [5]

Vahvassa kationin- ja anioninvaihdossa vahva kationihartsin happomuodossa ja vahva anionihartsin emäsmuodossa. Dissosioituessaan veteen ne luovuttavat vapaan vetyionin ja hydroksidi-ionin. Dissosiaatiolla tarkoitetaan yhdisteen hajoamista pienemmiksi molekyyleiksi tai atomeiksi. Tässä yhteydessä termillä vahva ei tarkoiteta ioninvaihtomateriaalin fysikaalista kestävyyttä, vaan se on peräisin Arrheniuksen teoriasta, jossa elektrolyytisellä vahvuudella tarkoitetaan funktionaalisen ryhmän täydellistä dissosiaatiota millä tahansa ionimuodolla missä tahansa pH:ssa. [7] Täydellisellä dissosiaatiolla tarkoitetaan tässä yhteydessä tilannetta, jossa reaktiotasapaino on täydellisesti tuotteiden puolella.

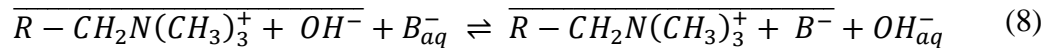
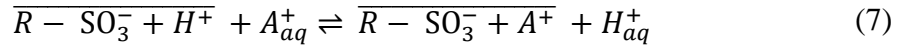
Vahvoissa kationinvaihtimissa aktiivisena ryhmänä toimii yleensä sulfoniryhmä ($-SO_3^-$), kun taas vahvoissa anioninvaihtimissa aktiivisena ryhmänä käytetään kvaternaarista ammoniumia ($-CH_2N(CH_3)_3^+$). Käytettäessä H^+ -muodossa olevaa kationihartsia, kiinteä anioni ja vastaioni muodostavat yhdessä sulfonihapporyhmän ($-SO_3H$). [7] Anioninvaihdossa puolestaan vastaionina käytetään hydroksidi-ioniä (OH^-), jolloin vahva anionihartsin on kvaternaarinen ammoniumhydroksidi ($-CH_2N(CH_3)_3OH$). Seuraavissa reaktioyhtälöissä (3–8) R – kuvaa ioninvaihtimen polymeeri-hartsimatriisia, johon funktionaalinen ryhmä on kiinnittynyt. Notaatiolla $\bar{\quad}$ tarkoitetaan hartsifaasissa tapahtuvaa reaktiota ja alaindeksillä aq nestefaasiin jäävää ionia. Reaktioyhtälöillä (3) ja (4) kuvataan tilannetta, jossa ioninvaihtomateriaali ei pääse dissosioitumaan vastaionin puuttumisen takia.



Kun vahva kationin- ja anioninvaihtohartsin pääsevät dissosioitumaan veteen tapahtuu täydellinen dissosiaatio reaktioyhtälöiden 5 ja 6 mukaisesti. [7] Reaktioista nähdään, että hydrataatioissa käytettävällä vedellä on merkityksensä, sillä epäpuhtaudet konsentroituisivat jo tässä vaiheessa ioninvaihtomateriaaliin. Ioninvaihtomateriaalina käytettävä ioninvaihtohartsin toimitetaan yleensä aina kosteassa muodossa, joten ioninvaihtomassa on jo valmiiksi reaktioiden 5 ja 6 esittämässä muodossa.



Ioninvaihtoreaktio vahvassa kationinvaihdossa tapahtuu reaktioyhtälön 7 mukaisesti ja vahvassa anioninvaihdossa reaktioyhtälön 8 mukaisesti. Reaktioyhtälöt ovat vastaavat kuin tasapainoreaktioissa (1, 2) aiemmin esitettiin.



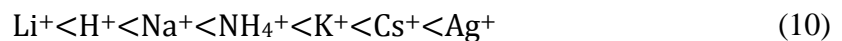
Näistä kahdesta tasapainoreaktiosta (7, 8) huomataan, että puhdistettavaan nesteeseen siirtyy ainoastaan kationeja (H^+) ja anioneja (OH^-). Näin ollen ne muodostavat reaktion (9) mukaisesti puhdasta vettä (H_2O). Tässä tapauksessa vesimolekyylit dissosioituvat heikosti ympäröivään nesteeseen, jolloin reaktiotasapaino on vahvasti reaktion oikealla puolella. [10] Tällöin tasapainonuolen käyttö ei ole tarpeellista.

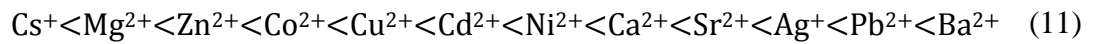


3.1.3 Suhteellinen selektiivisyys

Ioninvaihtomateriaaleilla on erilainen kyky reagoida eri ionien kanssa, joita puhdistettavassa liuoksessa on. Toisin sanoen joitakin ioneja on helpompi poistaa liuoksista kuin toisia ioneja. [7] Tätä ionien erilaista yhdistymiskykyä tai affiniteettia kutsutaan selektiivisyydeksi [9]. Aineille ominainen selektiivisyyskerroin ei ole vakio, vaan riippuu useasta eri muuttujasta, kuten konsentraatiosta, lämpötilasta ja erilaisten ionien läsnäolosta puhdistettavassa liuoksessa. Selektiivisyyskerroimen huomioon ottaminen on monimutkainen tehtävä ja sitä ei yleensä huomioida suunniteltaessa erilaisia puhdistusjärjestelmiä. Ydinvoimaloiden vesikemian ohjaus tekee tästä kuitenkin poikkeuksen, sillä vesikemian säätö perustuu juuri ionien erilaiseen selektiivisyyskerroimeen. On kuitenkin olemassa muutamia nyrkkisääntöjä, joita voidaan hyödyntää suunniteltaessa ioninvaihtoon perustuvia järjestelmiä. [10]

Olettamalla alhainen konsentraatio ja lämpötila, jotka normaalisti esiintyvät puhdistusjärjestelmissä, voidaan arvioida kationinvaihtohartsin affiniteettia. Vahvalle kationinvaihtoon käytettävälle sulfonoidulle polystyreenille voidaan kirjoittaa epäyhtälöissä 10 ja 11 esitetty affiniteettijärjestys. [10] Alla esitetyissä epäyhtälöissä affiniteetti ioninvaihtomassaan kasvaa vasemmalta oikealle mentäessä. Ionien suhteellista affiniteettiä käytetään hyväksi kromatografisissa sovelluksissa, kuten ionikromatografiassa, jolloin eri aineet saadaan erottumaan niiden kulkiessa kiinteän faasin lävitse.





Vastaavasti vahvalle anioninvaihtoon käytettävälle polystyreenille, jossa aktiivisena ryhmänä toimii kvaternaarinen ammonium, voidaan kirjoittaa seuraava affiniteettijärjestys (12, 13). Lähteessä [7] on esitetty kaksi erilaista vahvaa anioninvaihtomateriaalia, tyyppi 1 ja tyyppi 2. Alla esitetty affiniteettijärjestys pätee tyyppin 1. vahvalle anioninvaihtomateriaalille, jota tässä työssä käsitellään.



Pääsääntönä voidaan todeta, että kationinvaihtohartsin affiniteetti kasvaa kun ioninvaihdossa vaihdettavan kationin sähkövaraus kasvaa. Toisaalta kationinvaihtohartsin affiniteetti kasvaa myös, kun vaihdettavan ionin järjestysluku kasvaa. [10] Yleisesti kaikille kationin- ja anioninvaihtimille pätee alla esitetty epäyhtälö 14 [7], jossa merkintä z viittaa ionin hapetuslukuun (\pm). Litium muodostaa tässä poikkeuksen, kuten huomattiin yhtälön 10 tapauksessa, sillä sen hydrataatioenergia on muita suurempi [10].

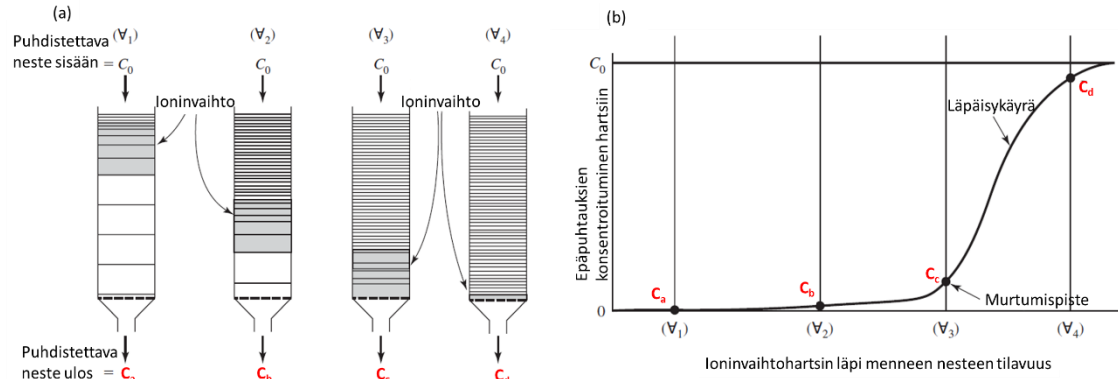


3.1.4 Kapasiteetti ja ehtyminen

Eräs tärkeimmistä kysymyksistä ioninvaihtomateriaalia valittaessa on, kuinka paljon ioninvaihtomassa pystyy puhdistamaan anionisia tai kationisia epäpuhtauksia. Tähän voidaan vaikuttaa valitsemalla ioninvaihtomateriaali, jolla on suuri ioninvaihtokapasiteetti. Ioninvaihtokapasiteetti on riippuvainen funktionaalisten ryhmien määrästä polymeerihartsimatriisissa. [9, 10] Orgaanisille ioninvaihtohartseille käytetään yleensä yksikköä milliekvivalentti per millilitra (meq/mL), perustuen ioninvaihtohartsien märkäpainoon [10]. Ioninvaihtohartsien valmistajat Purolite ja Dow Chemical Company käyttävät esitteissään yksikköä ekvivalentti per litra (eq/l). Yksikkö kannattaa muuttaa laskettavampaan muotoon, esimerkiksi konsentraatioksi (mol/l), kun halutaan vertailla erilaisten ioninvaihtohartsien kapasiteetteja keskenään.

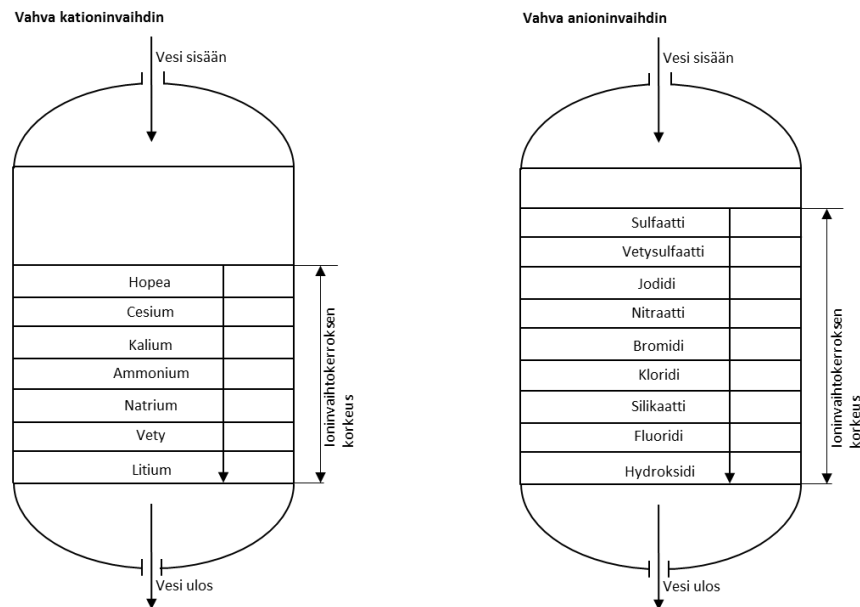
Ioninvaihtohartsi konsentroituu puhdistettavien epäpuhtauksien suhteen ensin hartsipatjan yläpuolelta edeten kohti ioninvaihtosuodattimen alaosaan (kuva 6 a) [9]. Tällöin puhutaan joko ioninvaihtohartsin kyllästymisestä epäpuhtauksien suhteen tai yksinkertaisesti ioninvaihtomassan ioninvaihtokapasiteetin loppumisesta. Kuvassa 6 a) on esitettyä ioninvaihtohartsin elinkaari vasemmalta oikealle. Kyseistä ilmiötä voidaan kuvata niin sanotulla läpäisykäyrällä (engl. Breakthrough curve), joka on esitetty kuvassa 6 b). Ioninvaihtohartsin puhdistustehokkuus alenee käyttöiän myötä aluksi hitaasti (C_a ja C_b), kunnes saavutaan murtumispisteeseen C_c (engl. Breakpoint). Tämän jälkeen ioninvaihtohartsin kyky puhdistaa ioneja laskee nopeasti, kunnes saavutaan pisteeseen C_d , jolloin kaikki

ioninvaihtokapasiteetti on melkein käytetty loppuun ja ioninvaihtohartsit on konsentroitunut epäpuhtauksista. [9] Tällöin suoritetaan joko hartsinvaihto tai ioninvaihtimen regenerointi. Loviisan voimalaitoksella ioninvaihtimia ei regeneroida, lukuun ottamatta täyssiulanpoistolaitosta (UA) ja lauhtepuhdistuslaitosta (RE), joten ainoaksi vaihtoehdoksi jää ioninvaihtimien hartsien uusiminen.



Kuva 6. Ioninvaihtimen ehtyminen a) suodattimessa tapahtuva muutos b) tapahtumaa havainnollistava kuvaaja. Perustuu lähteeseen [9].

Luvussa 3.1.3 esitetyn affiniteettijärjestyksen perusteella on mahdollista arvioida miten ioninvaihtomassan konsentroituminen epäpuhtauksien perusteella todellisuudessa tapahtuu. Kuvassa 7 on havainnollistettu epäpuhtauksien kerrostumista ioninvaihtomateriaaliin. Vahvassa kationinvaihtimessa litium pääsee ensimmäisenä kationinvaihtimen läpi, koska kationinvaihtimen affiniteetti suhteessa litiumiin on alhaisin (yhtälö 10). Affiniteettijärjestyksen mukaisesti vahvemman affiniteetin omaava kationi tai anioni irrottaa aina heikomman affiniteetin omaavan kationin tai anionin ioninvaihtomassasta [50].



Kuva 7. Vahvan kationin- ja anioninvaihtimen epäpuhtauksien kerrostuminen ioninvaihtomateriaaliin. Perustuu lähteeseen [7].

Erilaisen affiniteetin ansiosta pystytään päättelemään milloin kationin- tai anioninvaihtimen ioninvaihtokapasiteetti on loppunut. Esimerkiksi kationinvaihdin päästää lävitseen natriumia, koska natriumin affiniteetti on alhaisempi kuin muilla vaihdettavilla katiooneilla lukuun ottamatta vetyä ja litiumia. Anioninvaihtimessa tapahtuu vastaava ilmiö kuin kationinvaihtimessa (epäyhtälöt 12, 13). Erilaisen affiniteetin takia esimerkiksi siliikaatin poistaminen normaalilla ioninvaihtohartsilla saattaa olla hankalaa, koska siliikaatin (yhtälö 12) affiniteetti ioninvaihtomateriaaliin on alhaisempi kuin esimerkiksi kloridilla ja nitraatilla. [7]

Ioninvaihtomassan käyttöikä on mahdollista pidentää suodattimien vastavirtahuuhtelulla, jossa suodatinta huuhdotaan puhtaalla vedellä alhaalta ylöspäin. Loviisan voimalaitoksella suodattimien vastavirtahuuhtelusta käytetään nimitystä ioninvaihtimen kuohkeutus. Kuohkeutuksen ansiosta ioninvaihtimeen konsentroituneet epäpuhtaudet lähtevät liikkeelle ja osa poistuu kuohkeutusveden mukana suodattimesta. Tällöin puhdistustehokkuus suodattimessa paranee ja paine-ero suodattimen yli laskee. Ajan myötä ioninvaihtimessa tapahtuu kanavoitumista, jolloin puhdistettava neste ei välttämättä ole tehokkaasti kosketuksessa kaiken ioninvaihtomateriaalin kanssa. Mikäli kuohkeutuksesta huolimatta ioninvaihdin päästää edelleen lävitseen epäpuhtauksia on ioninvaihtohartsit vaihdettava.

3.1.5 Diffuusio

Ioninvaihdossa tapahtuvat ilmiöt riippuvat erilaisista aineensiirtomekanismeista ja itse erotusprosessista, joissa poistettavat ionit jäävät ioninvaihtohartsiin. Ioninvaihtopartikkelin ollessa kosketuksissa puhdistettavan liuoksen kanssa niiden välille muodostuu staattinen nestefilmi. Nestefilmin paksuus riippuu liuoksen virtausnopeudesta, jolla neste virtaa ioninvaihtopartikkelin läpi. Tyypillisesti nestefilmin paksuus on noin 10–100 μm . [10] Ioninvaihtoreaktio, joka tapahtuu hartsipartikkelin ja nesteen välillä, edellyttää viittä erillistä vaihetta:

1. Ionien diffuusiota kuljettaja-aineessa, jotta ne voivat saavuttaa ioninvaihtopartikkelin
2. Ionien diffuusiota nestefilmin läpi, joka muodostuu ioninvaihtopartikkelien ympärille
3. Ionien diffuusiota nestefilmin ja ioninvaihtopartikkelin rajapinnalla
4. Ionien diffuusiota ioninvaihtopartikkelin läpi
5. Varsinaista kemiallista reaktiota, jota ioninvaihto edellyttää.

Olettaen, että ionien konsentraatio puhdistettavassa nesteessä ei ole todella alhainen, vaiheet 1, 3 ja 5 ovat yleensä nopeita eivätkä näin ollen vaikuta reaktion kokonaisnopeuteen. Vaiheet 2 ja 4 ovatkin kinetiikan kannalta kaikkein tärkeimmät ja ne hallitsevat reaktion nopeutta. Edellä esitetty aineensiirtoprosessi on yksinkertaistettu ajatus ioninvaihdosta ja sen kinetiikasta. Kinetiikkaan vaikuttavat monet muutkin tekijät, kuten esimerkiksi liuoksessa olevien ioniyhdisteiden (suolan) määrä. Esimerkiksi tilanteessa, jossa partikkelin läpi virtaavan suolaliuoksen konsentraatio on luokkaa $< 0,001 \text{ mg/l}$, ioninvaihdon kinetiikkaa hallitsee ionien diffuusio nestefilmin läpi (vaihe 2). Kun suolan konsentraatio on

0,001–0,3 mg/l välillä hallitseviksi tekijöiksi muodostuvat ionien diffuusio nestefilmin ja ioninvaihtopartikkelin läpi (vaihe 2 & 4). Kun suolan konsentraatio on $> 0,3$ mg/l kineetiikan hallitsevaksi tekijäksi muodostuu ainoastaan ionien diffuusio ioninvaihtopartikkelin läpi (vaihe 4). [10] Ioninvaihtohartsien rakennetta, toimintaa ja ominaisuuksia käsitellään tarkemmin luvussa 4.

3.2 Partikkelit vesiliuoksessa

3.2.1 Suspendoituneet ja kolloidiset partikkelit

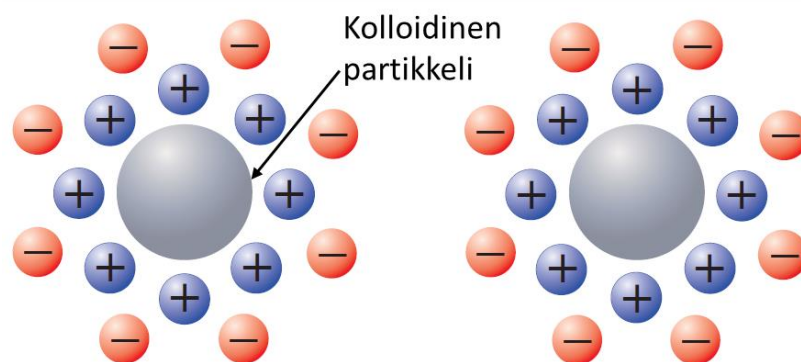
Mutaa voidaan suspensoida veteen voimakkaalla sekoituksella. Kun voimakas sekoitus äkisti lopetetaan, suurin osa partikkeleista laskeutuu astian pohjalle painovoiman vaikutuksesta. Kuitenkin osa pienimmistä partikkeleista jää liuokseen leijailemaan ilman, että laskeutuisivat astian pohjalle. Tätä leijailevaa kerrosta kutsutaan suspensioksi. [5] Kemiallisessa mielessä suspensio on heterogeeninen systeemi, jossa nesteeseen on sekoittunut pieniä partikkeleita, joiden kokoluokka vaihtelee noin 1 nanometristä yli 1000 nanometriin [5, 73]. Tämän takia suspension havaitsemiseen voidaan käyttää esimerkiksi laservaloa. Suspendoituneessa liuoksessa laservalon reitti näkyy selvästi, koska partikkelit ovat tarpeeksi suuria, jotta valo pystyy siroamaan partikkeleista pois päin. Todellisessa liuoksessa vastaavaa ilmiötä ei havaita, koska yksittäiset ionit ja molekyylit ovat liian pieniä sirottaakseen valoa. [5] Todellisessa liuoksessa partikkelien kokoluokka on alle 1 nm ja niitä käsitellään homogeenisenä systeeminä [5, 6].



Kuva 8. Tyndallin ilmiö. Vasemmalla todellinen liuos ja oikealla kolloidinen liuos, jossa valon reitti on selvästi näkyvissä. [5]

Partikkeleista heijastuvaa valoa kutsutaan Tyndallin ilmiöksi (kuva 8) ja sitä voidaan käyttää erottamaan suspensioliuosta ja todellista liuosta toisistaan. Suspensioliuosta kutsutaan usein myös **kolloidaaliseksi dispersioksi** tai **kolloidiseksi liuokseksi**. Suspendoituneet partikkelit voivat olla yksittäisiä molekyyliä tai molekyylien ja ionien muodostamia aggregaatteja eli molekyyliyhmittymiä. Kolloidien koko vaihtelee tyypillisesti välillä 1–1000 nm ja ne voidaan luokitella tarvittaessa dispergoituneen faasin ja dispersioväliaineen mukaan. [5, 73] Ydinvoimaloissa esiintyy vain kiinteän aineen ja nesteen välisiä dispersioita, jossa kiinteänä aineena toimii kolloidiset yhdisteet (dispergoitunut faasi) kuten erilaiset oksidit, hydroksidit ja karbonaatit. Kolloidiset yhdisteet ovat suspendoituneena virtaavaan veteen eli dispersioväliaineeseen [73].

Kolloidit, kuten kaikki muutkin makroskooppiset yhdisteet ovat sähkövaraukseltaan neutraaleja. Tällöin voisi helposti ajatella, että sähkövaraukseltaan neutraalit partikkelit muodostaisivat helposti aggregaatteja ja saostuisivat ennen pitkää. Näin ei kuitenkaan tapahdu, sillä kolloidien stabiilisuuteen vaikuttavat van der Waalsin attraktio ja sähköinen repulsio, jotka stabiloivat kolloidit ja estävät niiden saostumisen keskenään [5, 73]. Sähköisen repulsio aiheuttaa kolloideille niiden hylkimisvoiman, jolloin kolloidien ympärille muodostuu sähköinen kaksoiskerros, joka on esitetty kuvassa 9. Kun kolloidi joutuu sähkökenttään, kaikki sen dispergoituneet partikkelit siirtyvät samalle elektrodille, joten niiden varauksen täytyy olla sama. Tällöin kolloidi vetää puoleensa saman varauksen omaavia ioneja, kuvan 9 tapauksessa positiivisia ioneja. Positiiviset ionit vetävät puoleensa negatiivisesti varautuneita ioneja, jolloin kahden eri kolloidin väliin muodostuu hylkimisvoima saman merkkisten varausten takia. Tämä selittää sen miksi kolloidit eivät aggregoidu keskenään ja muodosta saostumia niin helposti. [5, 73]



Kuva 9. Kaksi neutraalisti varautunutta kolloidista partikkelia muodostavat välilleen sähköisen hylkimisvoiman. [5]

Van der Waalsin attraktio ja sähköisen kaksoiskerroksen repulsio muodostavat perustan kolloidisten partikkelien tasapaino- eli DLVO-teorialle (engl. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory, DLVO) [74]. Pintavarauksen syntyminen voi johtua kolloidisen partikkelin pinnan dissosiaatiosta väliaineeseen väliaineen ollessa vuorovaikutuksessa kolloidisen partikkelin kanssa tai ionien adsorboitumisesta kolloidin pintaan. Näiden kahden voiman tasapaino pitää kolloidisen systeemin tasapainossa riippuen liuoksen pH:sta.

pH:n muutoksilla on havaittu olevan merkittävä vaikutus kolloidien stabiilisuuteen ja partikkelien mahdolliseen flokkautumiseen [73]. Flokkauksen ansiosta joukko erillisiä kiintoainepartikkeleita muodostavat partikkelien yhteen ryhmittymän eli niin sanotun flokin [60]. Sähköisestä kaksoiskerroksesta johtuen kolloidien pinnalla ilmenee elektrokineettisiä ilmiöitä kuten elektroforeesia, elektro-osmoosia, virtauspotentiaalia, zeta-potentiaalia ja sedimentaatiopotentiaalia [73].

Kolloidien koagulaation eli tuhoutumisen on havaittu myös tapahtuvan, jos liuokseen lisätään elektrolyyttiä tai liuos lämpenee riittävästi. Liuoksen lämpeneminen kasvattaa kolloidisten partikkelien liikettä, jolloin niiden törmäminen toisiinsa lisääntyy. Nopeuden kasvaessa suojaava ionisidos hajoaa kolloidin ympäriltä huomattavasti helpommin törmäyksessä. Tämä aiheuttaa partikkelien aggregaation. Kun törmäyksiä tapahtuu riittävästi, partikkelien aggregaatio kasvaa niin suureksi, että kolloideista partikkeleista muodostunut molekyyliyhmittymä laskeutuu liuoksen pohjalle. Elektrolyytin lisäys liuokseen puolestaan aiheuttaa sähköisen kaksoiskerroksen purkautumisen, koska vapaat ionit reagoivat sähköisen kaksoiskerroksen kanssa. Tällöin sähköinen kaksoiskerros purkautuu ja kolloidit pääsevät jälleen saostumaan keskenään. [5] Taulukossa 1 on esitetty yhteenveto erilaisista partikkelityypeistä, joita liuoksissa esiintyy.

Taulukko 1. Yhteenveto erilaisista partikkelityypeistä, joita liuoksissa esiintyy. Perustuu lähteeseen [6].

<i>Ominaisuus</i>	<i>Todellinen liuos</i>	<i>Kolloidinen liuos</i>	<i>Suspensio</i>
<i>Partikkelin koko</i>	<i>< 1 nm</i>	<i>1–1000 nm</i>	<i>> 1000 nm</i>
<i>Tyyppi</i>	<i>Homogeeninen</i>	<i>Heterogeeninen</i>	<i>Heterogeeninen</i>
<i>Suodatettavuus</i>	<i>Diffuntoituu nopeasti suodatin- ja pergamenttipaperin läpi</i>	<i>Kolloidiset partikkelit läpäisevät suodatinpaperin, mutta eivät pergamenttipaperia</i>	<i>Suspensioartikkelit eivät läpäise suodatin- ja pergamenttipaperia</i>
<i>Näkyvyys</i>	<i>Ei havaittavissa paljain silmin</i>	<i>Ei havaittavissa paljain silmin, mutta voidaan tutkia ultramikroskooppilla</i>	<i>Suspensioartikkelit voidaan havaita paljain silmin</i>
<i>Tyndallin ilmiö</i>	<i>Ei pystytä havaitsemaan</i>	<i>Kolloidit voidaan havaita</i>	<i>Suspension voi nähdä tai olla näkemättä</i>
<i>Ulkomuoto</i>	<i>Läpinäkyvä</i>	<i>Läpikuultava</i>	<i>Läpinäkymätön</i>

Ydinvoimaloiden vesikiertoissa esiintyvät kolloidit edustavat hidasta, mutta asteittain etenevää metallien korroosiota. Korroosion syntymistä edesauttaa korkea lämpötila, jota esiintyy varsinkin lämmönsiirrosta vastaavilla pinnoilla. Veden ja metallipintojen vuorovaikutuksen takia kolloidisia yhdisteitä syntyy jatkuvasti, jolloin niiden muoto ja koko vaihtelee. Syntyneen kolloidin muodolla on vaikutusta esimerkiksi erilaisten oksidien ja hydroksidien stabiilisuuteen. Kolloidin koko vaikuttaa puolestaan partikkelin elinikään ja niiden taipumukseen aggregoitua riippuen veden happo- ja emäsominaisuuksista. [73]

Kolloidisilla partikkeleilla on erittäin suuri pinta-ala suhteessa niiden massaan, jonka takia ne eivät laskeudu helposti liuoksen pohjalle. Suuren pinta-alan ansiosta niiden pintakerros on vahvasti vuorovaikutuksessa primääripiirissä esiintyvien radioaktiivisten nuklidien kanssa. Tämän takia kolloidien pintakerrokseen voi kertyä radioaktiivisia aineita, jolloin ne toimivat radioaktiivisten aineiden kantajina. [73]

3.2.2 Laitoslisäveden valmistaminen

Luonnonvedet sisältävät aina erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia. Jako luonnon vesistä löytyvien epäpuhtauksien suhteen voidaan tehdä partikkelin koon mukaan karkeimmista partikkeleista hienoimpaan. [57] Suspendoituneet ja kolloidiset partikkelit esiintyvät nesteessä ionittomina ja liukenemattomina yhdisteinä, kun taas liukoiset epäpuhtaudet esiintyvät ionisina ja liuennaina yhdisteinä [58]. Pintavedet, kuten Loviisan voimalaitokselle pumpattava Lappominjärven vesi sisältää usein kolloidaalisessa muodossa esiintyviä yhdisteitä [54].

Loviisan voimalaitoksella sijaitsevalle vesilaitokselle (UC) raakavesi pumpataan putkia pitkin vesilaitoksen raakavesisäiliöön. Raakavesisäiliöstä vesi pumpataan erilliseen reaktio- ja pikasekoitustilaan, jossa veteen sekoitetaan natriumhydroksidia pH:n nostamiseksi optimaaliselle tasolle. Tämän lisäksi säiliöön pumpataan varsinaisia saostus- eli flokkauskemikaaleja, jotka reagoivat raakavedessä olevien epäpuhtauksien kanssa. pH:n nosto suoritetaan sen takia, että epäpuhtauksien ja kemikaalien yhteinen saostuminen tapahtuu vain tietyllä pH-alueella. [59] Flokkauskemikaaleja käytetään puolestaan sen takia, että pienet kiintoainehiukkaset laskeutuvat liuoksessa erittäin hitaasti. [60] Flokkauksessa käytettävien kemikaalien tarkoituksena on hiukkasten pintavarausten neutraloiminen.

Reaktio- ja pikasekoitustilasta vesi virtaa flokkausvaiheen säiliöihin joista se johdetaan flotaatioaltaisiin. Paine-flotaatiossa paineellista ilma- ja vesiseosta syötetään puhdistettavan veden virtaan. Veteen johdetut ilmakuplat kiinnittyvät flokkihiukkasiin, jolloin flokkihiukkasista tulee vettä kevyempiä. Tämän seurauksena epäpuhtauksista muodostuu veden pinnalle lietepatja, joka kuoritaan mekaanisesti pois. [59, 60] Edellä kuvatusta menettelystä käytetään yleisesti nimitystä flotaatio. Flotaation jälkeen vesi johdetaan välialkaloinnin kautta hiekkasuodattimiin. Hiekkasuodatin poistaa vedestä jäljelle jääneitä epäpuhtauksia. Hiekkasuodattimen jälkeen vesi johdetaan 1500 m³ suuruisiin kallioaltaisiin, joista on yhteys täyssiulainpoistolaitokseen (UA). [59]

Täyssiulainpoistolaitoksen tehtävänä on puhdistaa vesilaitoksen (UC) esipuhdistamaa vettä erilaisista epäpuhtauksista, joita ei saada puhdistettua vesilaitoksella. UA-laitoksella on sarjaan kytkettynä kationinvaihdin-, anioninvaihdin- ja sekaioninvaihdin. Kationinvaihdin sisältää kationinvaihtohartsia, jolla puhdistetaan veden sisältämät kationiset epäpuhtaudet. Seuraavana sarjaan kuuluu anioninvaihdin, joka sisältää sekä heikkoa anioninvaihtohartsia, että vahvaa anioninvaihtohartsia samassa suodattimessa. Suodattimessa heikompi anionihartsi on ylempänä ja vahva anionihartsi alempana. Viimeisenä sarjassa

on sekaioninvaihdin, joka sisältää sekä kationin- että anioninvaihtohartsia. Sekaioninvaihtimen tehtävä on poistaa jäljelle jääneet kationiset sekä anioniset epäpuhtaudet. Sekaioninvaihtimien jälkeen on yhdyslinja suoraan laitosisävesisäiliölle (RV). Yhdyslinjassa on jatkuvatoiminen silikometri (SiO₂-analysaattori) sekä jatkuvatoimiset sähköjohtavuusmittaukset veden laadun seuraamiseksi. [61]

Laitosisävesijärjestelmästä vettä johdetaan puolestaan TN-apuvesijärjestelmään, josta vettä syötetään lähes kaikkiin laitoksilla esiintyviin apujärjestelmiin, joissa ionivaihdettua vettä tarvitaan. Tärkeimpiä järjestelmiä tämän työn kannalta ovat TB-kemikaalien pumpausasema, jossa boorihappopitoista vettä valmistetaan liuottamalla boorihappoa TN-veeteen. Boorihappopitoinen vesi johdetaan ennen pitkään TD63-järjestelmään ja tätä kautta primääripiiriin käytettäväksi. Tämän lisäksi TN-vettä käytetään molemmilla laitoksilla polttoainealtaiden ja hätäsisävesisäiliöiden boorihappopitoisten vesien laimentamiseen ja boorihappoliuoksien valmistamiseen. [62]

Taulukossa 2 on esitettyinä eräitä luonnonvesien sisältämiä epäpuhtauksia, niiden tyypillinen luokittelu ja puhdistuksesta vastaava järjestelmä Loviisan voimalaitoksella. Luokitteluun kuuluu tyypillisesti vielä luonnonvesien sisältämät kaasumaiset yhdisteet, mutta tämän työn puitteissa ne on jätetty taulukossa esittämättä. Taulukossa punaisella värillä on merkitty silikaatti (SiO₂), joka esiintyy pintavesissä kolloidisena silikaattina [54]. Punaisella värillä on haluttu korostaa silikaatin mahdollista kulkeutumista UC- ja UA-järjestelmien lävitse. Eri lähteissä [54, 58] mainitaan, että kolloidisessa muodossa esiintyvän silikaatin poistaminen tyypillisillä vedenpuhdistusmenetelmillä on hyvin haastavaa. Tästä syystä johtuen Loviisan voimalaitoksen täyssuolanpoistojärjestelmästä voi päästä kolloidisessa muodossa esiintyvää silikaattia laitoksien eri prosesseihin. Tästä voi aiheutua erilaisia ongelmia laitoksen eri prosesseissa.

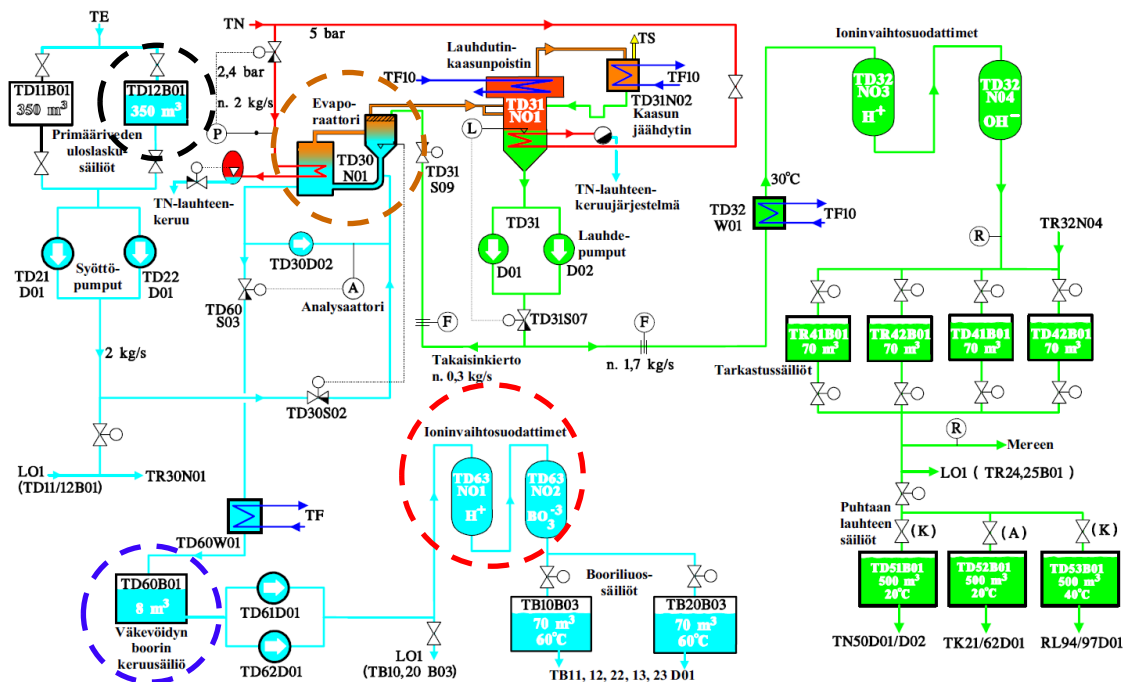
Taulukko 2. Luonnonveden sisältämät epäpuhtaudet ja niiden luokittelu. Perustuu lähteeseen [56].

<i>Suspendoituneet ja kolloidiset epäpuhtaudet 1–100 000 nm</i>		<i>Liukoiset epäpuhtaudet 0,1–1 nm</i>	
<i>Orgaaniset</i>	<i>Epäorgaaniset</i>	<i>Orgaaniset</i>	<i>Epäorgaaniset</i>
<i>Humusaineet Öljyt Rasvat Jäteliemi</i>	<i>Silikaatti Rauta Magnaani</i>	<i>Kationit: Ca²⁺ Mg²⁺ Na⁺ Fe²⁺ Al³⁺ H⁺ NH₄⁺</i>	<i>Anionit: HCO³⁻ SO₄²⁻ Cl⁻ NO₃⁻ Silikaatti OH⁻</i>
<i>Vesilaitos UC</i>		<i>Täyssuolanpoisto UA</i>	

3.3 Boorivesien käsittelyjärjestelmä (TD)

3.3.1 Tehtävä ja toiminta

Loviisa 2:lla käsitellään molempien laitossyksiköiden Loviisa 1:n ja Loviisa 2:n boorihappopitoinen vesi (kuva 10), joko TD-järjestelmällä tai TR-järjestelmällä. Tässä työssä boorivesien käsittelyjärjestelmää havainnollistetaan TD-järjestelmän avulla. Boorihappopitoisten vesien käsittelyn tuloksena saadaan väkevöityä boorihappoliuosta, jonka boorihappopitoisuus täytyy pitää välillä 40–45 g/kg. Pääosa käsittelyyn tulevasta boorihappopitoisesta vedestä kertyy primääripiirin boorihappopitoisuuden laimennuksen johdosta syntyvästä uloslaskuvedestä (TE-järjestelmä). Lisäksi boorihappopitoista vettä kertyy järjestelmien tyhjennyksistä, täytöistä sekä näytteenottojen valutuksista. Boorihappopitoinen vesi kerätään molemmilla laitossyksiköillä säiliöön TD12B01, joiden kapasiteetti on 350 m³. TD12B01-säiliö on esitetty kuvassa 10 mustalla katkoviivalla. Kun molempien laitossyksiköiden säiliöihin on kerääntynyt riittävästi (~300 m³) boorihappopitoista vettä se pumpataan TD21D01- tai TD22D01 -pumpulla evaporattorille TD30N01 (ruskea katkoviivaviiva). TD11B01-säiliötä käytetään primääripiirin laimennuksessa tarvittavan laimean boorihappoliuoksen varastosäiliönä. [15]



Kuva 10. Boorivesien käsittelyjärjestelmä (TD) Loviisa 2:lla. [15]

Evaporattoriin johdettua boorihappovettä kuumennetaan TN-höyryjärjestelmän avulla, jolloin evaporattorissa oleva vesi höyrystyy. Evaporattorin boorihappoliuosta kierrätetään TD30D02-pumpun avulla boorianalysaattorin TD30A01 läpi. Kun boorianalysaattori näyttää boorihappopitoisuudeksi > 4 %, toimittaa käyttöyksikön prosessinohitaja näytteen käyttökemian radiokemian laboratorioon, jossa analysoidaan näytteen boorihappopitoisuus. Näytteen tuloksen perusteella prosessinohitajat tarkkailevat evaporattorin

boorihappoanalysaattorin toimintaa ja varmentuvat boorihappoanalysaattorin oikeasta näyttämästä. Pitoisuuden saavuttaessa analysaattoriin asetetun asetusarvon alkaa säätöventtiili TD60S03 avautua säätöpiirin ohjaamana pitäen boorihappopitoisuuden asetusarvossaan. Väkevöity boorihappoliuos jäähtyy TD60W01-lämmönsiirtimessä ja virtaa väkevöidyn boorin keruusäiliöön TD60B01 (sininen katkoviiva). TD60B01-säiliön täytyttyä käynnistyy TD61D01- tai TD62D01 -pumppu, jolla väkevöity boorihappoliuos virtaa TD63N01- ja TD63N02 -ioninvaihtimien läpi (punainen katkoviiva) boorihapposäiliöihin TB10B03:een tai TB20B03:een. [15, 16]

TD30N01-evaporaattoriin kuuluu lisäksi pisaranerotin, johon höyrystynyt vesi evaporaattorissa nousee. Höyryyn ruiskutetaan puhdasta lauhdetta takaisinkiertolinjan säätöventtiilin TD31S09 kautta (vihreä viiva). Pisaranerotimesta höyry johdetaan lauhdutin-kaasunpoistimeen TD31N01. Lauhdutinkaasunpoistimesta puhdas lauhde pumpataan TD31D01- tai TD31D02 -pumpulla jäähdyttimen TD32W01 läpi ja pieni osa ohjataan paluukiertona takaisin evaporaattorille TD31S09 venttiilin kautta. Lauhdutinkaasujen vettä puhdistetaan TD32N03- ja TD32N04 -ioninvaihtosuodattimilla, joiden jälkeen vesi ohjataan TD41B01- tai TR41B01 -tarkastussäiliöihin. Tarkastussäiliöt lasketaan käyttökemian antaman uloslaskuluvan jälkeen mereen. [15]

Tämän työn kannalta ioninvaihtosuodattimet **TD63N01** ja **TD63N02** näyttävät tärkeää osaa (kuva 10, punainen katkoviiva), sillä TD63-suodatusjärjestelmän avulla puhdistetaan boorihappoliuosta, joka syötetään vuosihuollon aikana normaalilisävesijärjestelmän (TK) kautta primääripiiriin. Syöttö tehdään molempien laitostyksiköiden osalta väkevän boorihappoliuoksen säiliöistä TB10B03 ja TB20B03, joiden boorihappopitoisuus pidetään välillä 40–45 g/kg. Kyseisten säiliöiden liuosta käytetään myös 13–15 g/kg boorihappoa sisältävien allasvesien (TH, TG) väkevöintiin ja uuden 13–15 g/kg boorihappoliuoksen valmistukseen. [17] Käytännössä TD63N01- ja TD63N02 -ioninvaihtosuodattimia voidaan pitää koko boorinsyöttöjärjestelmän esisuodattimina, sillä TB10B03- ja TB20B03 -säiliöiden boorihappoa käytetään kaikissa järjestelmissä, joissa boorihappoa tarvitaan. Tämän takia kyseisen järjestelmän toimivuus on ensiarvoisen tärkeää ja järjestelmästä lähtevän boorihappopitoisen veden laadulla on vaikutusta kaikkiin järjestelmiin, joissa boorihappopitoista vettä käytetään. Seuraavassa luvussa on esitetty TD63-järjestelmän puhdistuskierto.

3.3.2 Puhdistuskierto

TB10B03- ja TB20B03 -säiliöiden tilavuus on 70+70 m³ ja niiden lämpötilaa pidetään 50–60 °C välillä, ettei suurikapasiteetisessa boorisäädössä syötetä normaalilisävesijärjestelmästä (TK) liian kylmää vettä primääriveden puhdistusjärjestelmään (TC). Suuri kapasiteettista boorisäätöä ei normaaliolosuhteissa tehdä, vaan ainoastaan primääripiirin boorauksen yhteydessä ennen alasajoa. Boorihapposäiliöiden lämmityksen tarkoituksena on estää boorihappoa kiteytymästä. [17] TB10B03- ja TB20B03 -säiliöiden näyteventtiileistä TV73 ja TV74 (kuva 11) käyttöyksikön prosessinohitajat toimittavat viikoittain

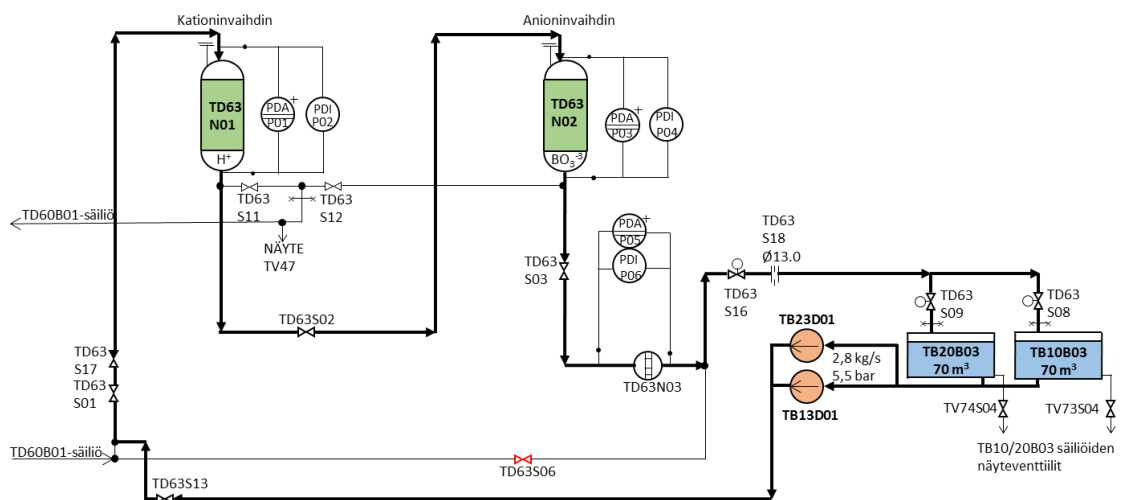
näytteen radiokemian laboratorioon analysoitavaksi. Ennen näytteenottoa säiliöitä sekoitetaan 3 tuntia sekoituskiertolinjaa pitkin edustavan näytteen saamiseksi. [37] Näytteistä analysoidaan pH, boorihappopitoisuus sekä kationisia ja anionisia epäpuhtauksia (taulukko 3). TTKE:n alaisella analyysillä tarkoitetaan turvallisuusteknisissä käyttöehdoissa määritettyä analyysiä. Loviisa 1:n ja Loviisa 2:n TTKE:ssä [35] on määritetty korjausajat boorihappopitoisuuden poikkeamille.

Taulukko 3. Vahvan boorihapposäiliön analysoitavat parametrit ohjearvoineen tehoikäytöllä. Perustuu lähteeseen [19].

Parametri	pH	Na ⁺	K ⁺	H ₃ BO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
Yksikkö	[25 °C]	µg/l	mg/l	g/kg	µg/l	µg/l	µg/l
TB10B03	≥3,5	<100	M	40-45	≤100	<100	<100
TB20B03	≥3,5	<100	M	40-45	≤100	<100	<100

X = TTKE:n alainen analyysi M = Määritetään, ei ohjearvoa

Taulukossa 3 on esitetty primääripiirin näytteenotto- ja ohjearvotaulukoissa esitettyjä ohjearvoja pH:lle, natriumille, boorihapolle sekä anionisille epäpuhtauksille kuten kloridille, sulfaatille ja fluoridille. Käytännössä puhdistuskierron tarpeellisuus havaitaan aina laboratorioanalyysien perusteella. Selvästi yleisin syy puhdistuskierrätyksen käynnistämiseksi on natriumin esiintyminen väkevän boorihapposäiliön vedessä. Toiseksi yleisin syy on kaliumin esiintyminen ja kolmanneksi kloridin esiintyminen. Näistä kolmesta ionista natriumille ja kloridille on esitetty primääripiirin näytteenotto- ja ohjearvotaulukoissa [19] (taulukko 3) ohjearvona < 100 µg/l. Kaliumin osalta ohjearvoa ei ole olemassa. Puhdistuskierrätys käynnistetään yleensä hyvissä ajoin, ennen kuin ohjearvo saavutetaan, jotta vältytään ohjearvojen ylittymiseltä. Tässä työssä TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä esiintyvien epäpuhtauksien tarkastelu on suoritettu ajanjaksolla 11/2014–11/2016.



Kuva 11. TD63-järjestelmän puhdistuskierto Loviisa 2:lla. Perustuu lähteeseen [18].

Kuvassa 11 on esitettyä TD63-puhdistusjärjestelmä, joka koostuu sarjaan kytketystä kationin- ja anioninvaihtimesta. TD63N01-suodattimessa on 1000 litraa kationihartsia ja

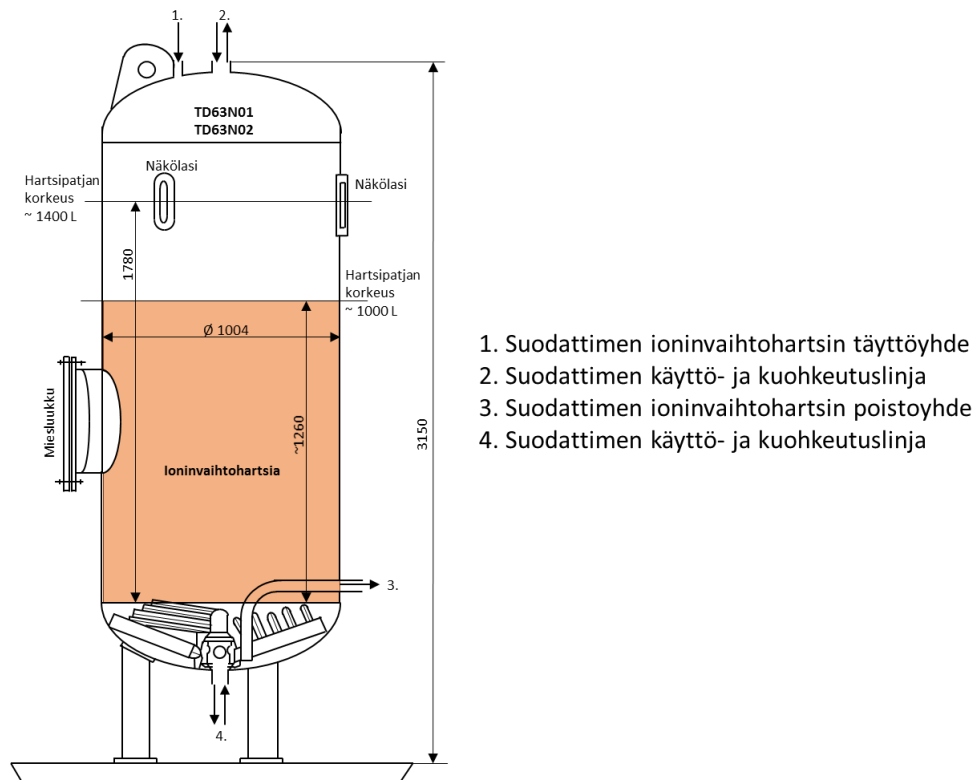
TD63N02-suodattimessa 1000 litraa anionihartsia. Suodattimien poistolinjaan on asennettu hartsiloukku TD63N03, jonka tehtävänä on estää hartsimassan pääsy väkevöidyn boorihapon keruusäiliöihin. Loviisa 2:n osalta TD63-puhdistusjärjestelmän puhdistuskierto on esitetty lihavoidulla nuolivivalla kuvassa 11. Boorihappoliuoksen puhdistaminen aloitetaan sulkemalla TD60B01-säiliöltä tuleva suodattimen ohituslinjan venttiili TD63S06 ja avaamalla venttiilit TD63S16 ja TD63S13. Puhdistuskierto saadaan aikaan TB13D01- tai TB23D01 -pumpulla, riippuen siitä kumpaa säiliötä halutaan puhdistaa. Kerrallaan voidaan puhdistaa vain yhtä boorihappoliuossäiliötä. [23]

Kierron käynnistyminen todetaan käytettävän pumpun paineesta, joka laskee kierrätyksen aikana 7,3 bar:sta 5,3 bar:iin. Pumput ovat tyypiltään hermeettisiä märkämoottoripumpuja, joiden maksimikapasiteetti kierrätyksen aikana on 2,8 kg/s. [20, 21] Tarvittavan puhdistuskierrätyksen kesto määräytyy näytteestä analysoitujen epäpuhtauspitoisuuksien perusteella. Virallista ohjeistusta puhdistuskierrätyksen kestosta ei ole olemassa, vaan prosessikemiasta vastaava henkilö määrittelee hyväksi havaitun käytännön perusteella puhdistusajan. Yleensä on käytetty noin 5 tunnin kierrätystä, jolloin 70 m³ säiliön vesimäärästä ehditään puhdistaa noin 50 m³. Koko säiliön puhdistamiseen vaadittava aika 2,8 kg/s kapasiteetilla on noin 7 tuntia.

Molempien suodattimien toimintakuntoa seurataan näytteenottojen lisäksi myös paine-eromittauksilla TD63P01- ja TD63P03, jotka on esitetty kuvassa 11. Normaali paine-ero suodattimen yli on 0,1–0,5 bar. Mikäli paine-ero suodattimen yli kasvaa yli 1 barin, tulee siitä hälytys Loviisan voimalaitoksen valvomoon. Tällöin suoritetaan suodattimien kuohkeutus erillisen ohjeistuksen mukaisesti. Paine-ero suodattimien yli ei saa missään vaiheessa nousta yli 1,5 barin. [20] Mikäli boorihapposäiliöiden epäpuhtaudet eivät puhdistu puhdistuskierrätyksestä huolimatta, on syytä epäillä ioninvaihtohartsien ehtymistä. Tällöin otetaan näytteitä TD63N01- ja TD63N02 -suodattimien jälkeisestä venttiilistä TV47, johon voidaan tarvittaessa ohjata kummankin suodattimen jälkeistä vettä avaamalla ensisulkuventtiili TD63S11 tai TD63S12. Näytteenotolla varmennutaan ioninvaihtohartsien ehtymisestä, jonka jälkeen suoritetaan hartsinvaihto. Loviisa 1:n TD63-puhdistusjärjestelmän puhdistuskiertoa voidaan pitää identtisenä Loviisa 2:n järjestelmän kanssa.

3.3.3 Suodattimien rakenne ja toiminta

TD63-Puhdistusjärjestelmän suodattimet sijaitsevat Loviisa 1:n ja 2:n reaktorirakennusten länsipuolella sijaitsevilla apurakennuksissa tasolla +17. Numero viittaa korkeuteen merenpinnasta metreinä. Loviisan voimalaitoksella käytetään yleisesti vastaavaa numerojärjestelmää, kun halutaan kuvata erilaisten järjestelmien sijainteja keskenään. Suodattimien täyttöyhteet sijaitsevat puolestaan +22 tasolla ja muut operoitavat venttiilit sekä pumput alemmilla tasoilla. Suodattimet ovat normaalin käytön aikana luoksepääsemättömiä säteilysuojelullisista syistä.



Kuva 12. TD63N01- ja TD63N02 -suodattimien periaatekuva. Perustuu lähteeseen [22].

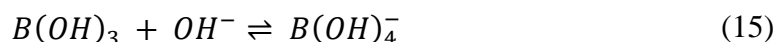
Kuvassa 12 on esitetty TD63-suodattimien yleinen rakenne mittoineen. Suodattimien halkaisija on noin metrin ja niihin ladataan käyttöohjeen mukaisesti [23] 1000 litraa ioninvaihtohartsia, jolloin hartsipatjan laskennallinen korkeus on noin 1260 mm. Alkuperäisten piirustusten mukaan [22] ioninvaihtomassaa on mahdollista ladata näkölasin puoleen väliin asti, jolloin hartsipatjan kokonaiskorkeus on 1780 mm. Tällöin laskennallinen hartsimassan tilavuus on noin 1400 litraa. Kuvassa 12 on lisäksi esitettynä ioninvaihtimen täyttö- ja tyhjennysyhteet sekä suodattimen käyttö- ja kuohkeutuslinjat. Puhdistuskierron aikana puhdistettava boorihappoliuos virtaa suodattimen yläpuolelta (kuva 12, merkintä 2.) suodattimen läpi ja poistuu alimmasta yhteestä (kuva 12, merkintä 4.). Samoja yhteitä käytetään myös suodattimen kuohkeutuksen aikana, jolloin hartsipatjaa huuhdellaan vastavirtaan ionivaihdetulla vedellä. Suodattimen hartsitäyttö tehdään yhteen 1. kautta ja vanhan ioninvaihtohartsin poistaminen puolestaan yhteen 3. kautta.

Tässä työssä käsiteltyjen ioninvaihtosuodattimien keskimääräiset hartsinvaihtovälit on esitetty liitteen 1 taulukossa. Liitteeseen 1 on lisäksi kerätty tiedot erilaisista käytetyistä ioninvaihtomassoista, joita TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmien suodattimissa on ollut historian saatossa käytössä. Tiedot on kerätty kahdesta eri Excel-tiedostosta [25, 90], joihin merkitty suodatinkohtaisia tietoja käytetyistä ioninvaihtohartseista. Liitteen 1 esitetyistä tiedoista huomataan, että TM- ja TD63-järjestelmien suodattimissa on käytetty noin 40 vuoden historian aikana usean eri valmistajan kationin- ja anioninvaihtohartseja. Keskimääräinen kationinvaihtohartsin käyttöikä TD63N01-suodattimen osalta on ollut Loviisa 1:llä 3,3 vuotta ja Loviisa 2:lla 1,8 vuotta. Anioninvaihtohartsin käyttöikä

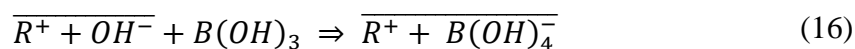
TD63N02-suodattimissa on puolestaan selvästi pidempi, Loviisa 1:llä 13,3 vuotta ja Loviisa 2:lla 7,4 vuotta. Loviisa 2:n TD63-suodattimien ioninvaihtohartsien lyhempi käyttöikä selittyy sillä, että boorihappopitoinen vesi valmistetaan ja puhdistetaan Loviisa 2:lla ennen vesien siirtoa Loviisa 1:lle. Ioninvaihtohartsien erilaista käyttöikä selittääkin suodattimien erilainen käyttöaste, esiintyvien epäpuhtauksien määrät sekä historiassa tapahtuneet polttoainevuodot, jolloin boorihappopitoisen veden kulutus on ollut suurempaa. Vuosien myötä boorihappoliuosten talteenottoa ja kierrätystä on myös tehostettu.

TD63N01- ja TD63N02-suodattimien ioninvaihtohartsin kapasiteetin loppuessa suoritetaan suodattimien hartsinvaihto. Käytetyt ioninvaihtohartsit johdetaan nestemäisten jätteiden varastolle (TW). Tämän jälkeen suodattimiin ladataan uudet ioninvaihtohartsit, ne kuohkeutetaan ja huuhdellaan väkevällä boorihappoliuoksella, jotta hartsitäytössä käytetty puhdas vesi saadaan huuhdeltua pois suodattimesta. Käytettävä boorihappoliuos saadaan säiliöstä TB10B03 tai TB20B03.

Ioninvaihtohartsien boorihappoliuoshuuhtelussa boorihappoliuosta kuluu TD63N01-suodattimen osalta noin 2 m^3 . Kationinvaihtimen osalta on tärkeää ainoastaan huuhdella puhdas vesi suodattimesta pois. TD63N02-anioninvaihtimen huuhtelussa boorihappoliuosta täytyy käyttää nykyisin noin viisinkertainen määrä eli 10 m^3 , koska anioninvaihdin täytyy saattaa boraattimuotoon ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) ennen sen varsinaista käyttöä. Tarvittava boorihappoliuoksen määrä on riippuvainen suodattimeen ladatun ioninvaihtohartsin H_3BO_3 -kapasiteetista. [23] Boorihappo koostuu useista polyboraateista ja sen dissosiaatio veteen ei ole aivan yksinkertainen vaan riippuu esimerkiksi vallitsevasta pH:sta, boorin konsentraatiosta ja lämpötilasta. Lähteessä [26] esitetään ainakin neljä mahdollista mekanismia, jolla boorihappo ionisoituu veteen. Boorihapon osalta dissosioitumisen on katsottu tapahtuvan Lewis-hapon mekanismilla (tasapainoreaktio 15), jossa boorihappo vastaanottaa hydroksyyli-ionin (OH^-) vedeltä reaktion 15 mukaisesti. Vaikka tässä työssä esitetään vain Lewis-hapon mekanismilla tapahtuva dissosiaatio ei muita dissosiaatiomekanismeja ja reittejä voida kuitenkaan sulkea pois. [26]



Suodatinta kyllästäessä boorihapolla anioninvaihtohartsia saadaan boraattimuotoon reaktioyhtälön 16 mukaisesti. Kyseinen reaktio on voimassa niin kauan kun boorihappo on dominoivana elementtinä puhdistettavassa liuoksessa. [26] Mikäli puhdistuskierrossa käytettävää anioninvaihdinta ei kyllästäisi boorihapolla ennen suodattimien käyttöä, tapahtuisi TB10B03- ja TB20B03 -säiliöissä boorihapon suhteen laimenemista, koska suodatin absorboisi itseensä boorihappoa.

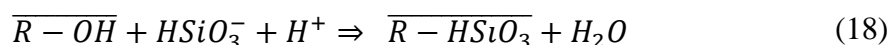
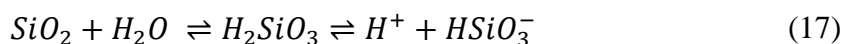


Anioninvaihtohartsia kyllästäessä suodattimen TD63N02 jälkeen tuleva vesi ajetaan suoraan primääriveden uloslaskusäiliöihin TD11B01 tai TD12B01 (kuva 10). Kyseisellä menettelyllä varmennutaan siitä, että väkevän boorihapposäiliöiden boorihappopitoisuus ei

laske alle primääripiirin näytteenotto- ja ohjearvotaulukoissa (taulukko 3) määriteltyjen ohjearvojen. Kyllästymisen onnistuminen todetaan erillisellä näytteenotolla, jolloin näytteestä analysoidaan H_3BO_3 -pitoisuus ja pH.

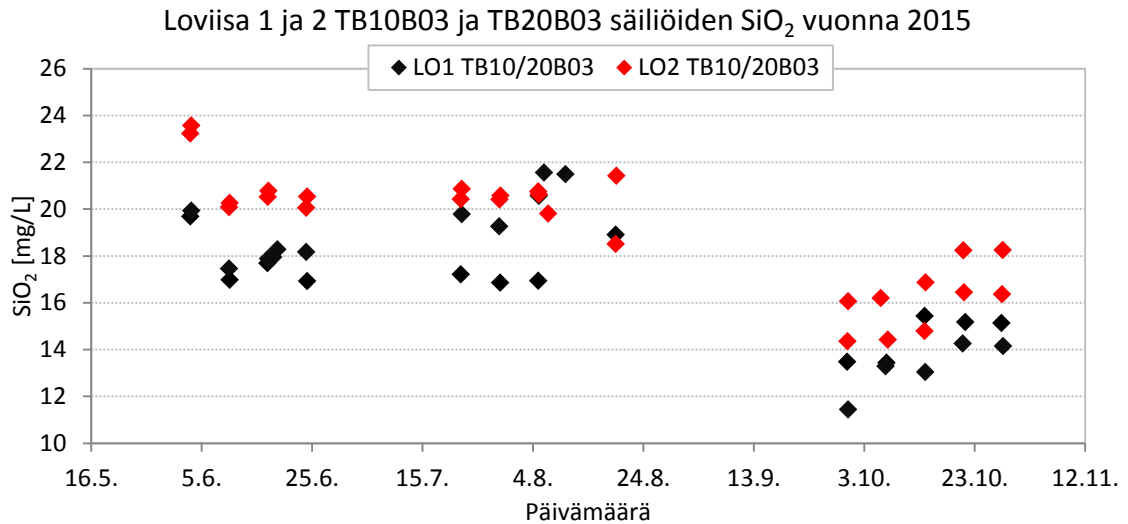
3.3.4 TD63-järjestelmän ongelmat ja haasteet

Silikaatti (SiO_2) esiintyy vedessä tasapainossa vetysilikaatti-ionin ($HSiO_3^-$) kanssa, joka on erittäin heikko happo (tasapainoreaktio 17) [63]. Heikolla hapolla reaktion tasapaino on vahvasti lähtöaineiden eli reaktion vasemmalla puolella, joten tasapainonuolta on käytettävä. Ionimuodossa esiintyvää silikaattia voidaan poistaa vahvalla anioninvaihtohartsilla [1, 63] (reaktioyhtälö 18). Kun nämä molemmat silikaatin muodot esiintyvät liuoksessa tasapainossa niiden poistaminen onnistuu lähes täydellisesti. Silikaatin ja vetysilikaatti-ionin esiintyessä samassa liuoksessa niistä käytetään nimitystä **reaktiivinen silikaatti** tai reaktiivinen piihappo. [63]



Silikaatti voi esiintyä vesiliuoksessa myös polymeerinä, josta käytetään usein nimitystä **kolloidinen silikaatti** [63]. Joissain yhteyksissä puhutaan myös ei-reaktiivisesta silikaatista [58]. Pitkinä polymeeriketjuina esiintyessään silikaatilla ei ole sähkövarauksellista ioniluonnetta ja näin ollen sen poistaminen normaaleilla ioninvaihtoprosesseilla on teoriassa mahdotonta [63]. Kolloidisessa muodossa olevan silikaatin havaitseminen on hankalaa myös sen takia, että se ei näy liuoksen sähkönjohtavuutta mitattaessa [1]. Tämä johtuu nimenomaan siitä, että polymeeriketjulla ei ole sähkövarausta. Kolloidisessa muodossa oleva silikaatti pystyy hajoamaan ioniseen muotoon korotetussa lämpötilassa ja paineessa [1, 54, 58, 63].

Kuvassa 13 on esitetty Loviisan voimalaitoksella mitattuja SiO_2 -pitoisuuksia vuonna 2015. Mittaukset on suoritettu TD63-puhdistusjärjestelmään kytketyistä väkevän boorihappoliuoksen säiliöistä TB10B03 ja TB20B03. Loviisa 1:n mitatut SiO_2 -pitoisuudet on esitetty mustalla värillä ja Loviisa 2:lla puolestaan punaisella värillä. Loviisa 1:llä suurin mitattu SiO_2 -pitoisuus on ollut 21,6 mg/l ja pienin 11,4 mg/l keskiarvon ollessa noin 17,0 mg/l. Loviisa 2:lla vastaavat arvot ovat 23,6 mg/l ja 14,4 mg/l keskiarvon ollessa 19,1 mg/l. Havaitut SiO_2 -pitoisuudet ovat noin 1000-kertaisia verrattuna muihin esiintyviin anionisiin epäpuhtauksiin kuten sulfaattiin ja kloridiin, jotka saadaan hyvin poistettua puhdistuskierrätyksen avulla. Kuvasta 13 voidaan todeta, että lokakuussa tehdyt silikaattipitoisuudet ovat säiliöissä alemmalla tasolla, kuin kesä-elokuussa tehdyissä mittauksissa. Selittävän tekijänä on laitoksien vuosihuollot, joissa tarvitaan paljon väkevää boorihappoliuosta. Vuosihuoltojen aikana valmistettujen boorihappoliuoksien SiO_2 -pitoisuus on alemmalla tasolla, koska säikeistä valmistetun boorihapon silikaattipitoisuus on matalampi. Tämä laimentaa TB-säiliöiden liuosta silikaatin suhteen.



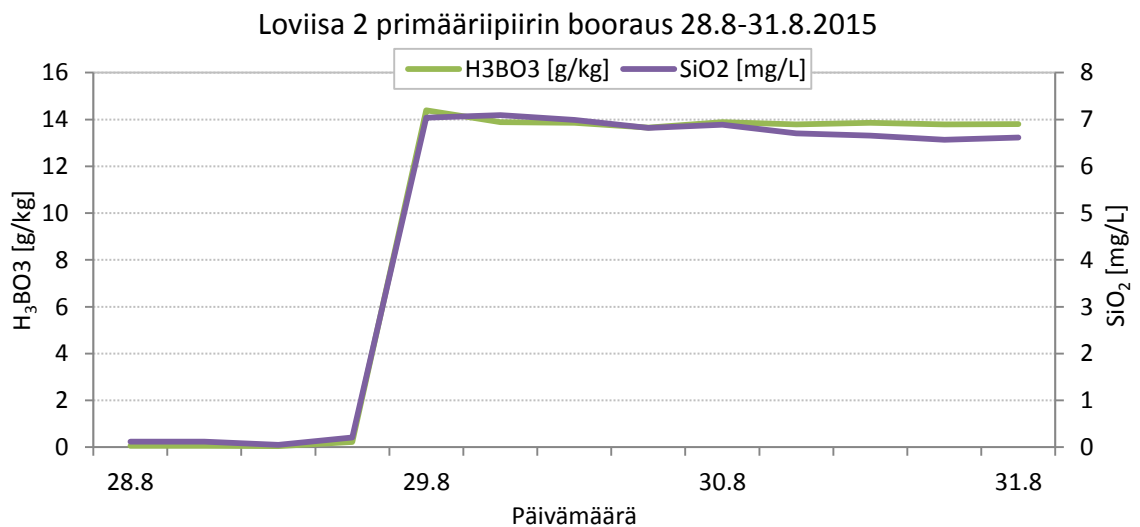
Kuva 13. Väkevän boorihappoliuoksen SiO₂-pitoisuudet vuonna 2015.

TD63-puhdistusjärjestelmän varsinainen ongelma liittyy luvussa 3.3.1 esitettyyn boorihappoliuoksen väkevöintiin, jossa TD30N01-evaporaattorilla höyrystetään vettä boorihappoliuoksen konsentroiduksi. Boorihappoliuoksen valmistamisessa käytetään TN-vettä, joka sisältää pieniä määriä silikaattia. Myös pulverimainen boorihappojauhe, jota käytetään uuden boorihappoliuoksen valmistamiseen, sisältää silikaattia. Esimerkiksi vuonna 2013 tilatussa erässä Si-pitoisuus on ollut 0,14 mg/kg. Silikaatti konsentroituu boorihapon konsentroitumisen yhteydessä, joka puolestaan nostaa pitoisuudet kuvassa 13 esitetyille tasolle.

Silikaatin on havaittu muodostavan liukenemattomia saostumia (zeoliitteja) kalsiumin, magnesiumin, alumiinin ja mahdollisesti sinkin kanssa [1, 64]. Huolenaiheena on, että saostumat saattavat kerääntyä polttoaineen pinnoille, joka heikentää lämmönsiirtoa polttoaineen suojakuoren ja veden välillä. Tällöin polttoaineen suojakuori voi lämmitä liikaa, joka voi johtaa polttoainevuodon syntymiseen. Mikäli jokin näistä edellä mainituista mineraaleista saostuu yhdessä boorihapossa esiintyvän ¹⁰B-isotoopin kanssa voi esiintyä niin sanottua AOA:ta (engl. Axial Offset Anomalies, AOA), jota kutsutaan myös nimellä CIPS (engl. Crud Induced Power Shift, CIPS). AOA:n esiintyminen vaatii polttoaineen pintaan saostuvien korroosiotuotteiden läsnäolon, joita kutsutaan yleisesti nimellä CRUD (engl. Chalk River Unidentified Deposits, CRUD) [55]. Kyseisessä ilmiössä CRUD, joka kertyy polttoainesauvojen yläosaan, absorboi itseensä booria. Tämän seurauksena neutronivuo vaimenee polttoaine-elementtien yläosassa, jonka takia tehojakauma muuttuu epäedulliseen suuntaan. AOA:ta on tähän mennessä havaittu vain painevesireaktoreissa, joissa on käytössä höyrystintuubien materiaalina nikkeli-pohjaisia metalleja. [64, 65] Loviisan voimalaitoksen höyrystintuubit ovat kuitenkin austeniittista ruostumatonta terästä 0X18H10T [66].

Kuvassa 14 on esitettyä Loviisa 2:n primääripiirin booraus, joka tehdään väkevän boorihappoliuoksen säiliöistä TB10B03:sta ja TB20B03:sta ajettaessa laitosityksikköä vuosihuoltoon. Boorauksen aikana kummastakin väkevän boorihappoliuoksen säiliöstä syötetään väkevää boorihappoliuosta suoraan primääripiiriin, jonka tilavuus on noin 160 tonnia. Väkevää boorihappoliuosta syötetään noin 80–95 m³, jolloin primääripiirin boorihappopitoisuus nousee 0,06 g/kg:ssa aina noin 14 g/kg:aan saakka. Boorauksen yhteydessä primääripiirin pH laskee 9,5:stä noin 5:een. Syötettävän boorihapon määrä on riippuvainen käytettävän boorihappoliuoksen konsentraatiosta. Ennen boorauksia primääripiirin SiO₂-pitoisuus vaihtelee tyypillisesti 100–200 µg/l välillä ja boorauksen jälkeen se nousee noin 3500–7500 µg/l tasolle.

Loviisa 2:n alasajossa vuonna 2015 boorihappoliuosta kului suurin piirtein 81 m³, jonka väkevyys oli noin 42,5 g/kg. Kuvassa 14 vasemmalla pystyakselilla on esitettyä boorihappopitoisuus yksikössä g/kg ja oikealla pystyakselilla SiO₂-pitoisuus yksikössä mg/l. Kuvasta 14 nähdään miten primääripiirin boorauksen (vihreä viiva) yhteydessä myös silikaattipitoisuus (violetti viiva) kasvaa aluksi noin 7,1 mg/l:ssa, jonka jälkeen tasoittuu noin 6,5 mg/l:ssa tuntumaan. SiO₂-pitoisuuden kasvu primääripiirissä johtuu suurimmaksi osaksi TB10B03- ja TB20B03 -säiliöissä esiintyvistä silikaatista.



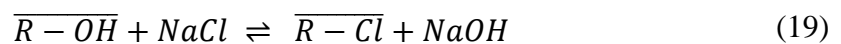
Kuva 14. Loviisa 2:n primääripiirin booraus vuosihuoltoon ajettaessa vuonna 2015.

Edellistä väitettä tukee laimennuslasku, jossa oletetaan primääripiirin tilavuudeksi 160 tonnia ja syötettävän boorihappoliuoksen määräksi 81 tonnia. TB-säiliöiden tiheyden voidaan olettaa olevan hieman veden tiheyttä (1 kg/dm³) suurempi. Väkevä boorihappoliuos (42,5 g/kg) sisälsi ennen vuosihuoltoa keskimäärin 20,7 mg/l SiO₂:sta. Yksinkertaisella laimennuslaskulla voidaan osoittaa, että primääripiirin silikaattipitoisuus pitäisi kasvaa hieman yli 7 mg/l. Silikaattipitoisuuden lopullinen konsentraatio primääripiirissä on riippuvainen primääripiirin massasta. Boorauksen voisi ajatella vaikuttavan silikaattipitoisuuden kasvuun, sillä pH:n muuttuessa noin neljällä yksiköllä, primääripiirin pinnoilta voisi olettaa irtoavan jonkin verran piipitoisia yhdisteitä primäärijäähdytteesen.

Ydinpolttoaineen toimittajilla on olemassa erilaisia vaatimuksia primääripiirissä käytettävän veden laadulle. Eräät polttoaineen toimittajat ovat asettaneet SiO₂:lle rajaksi 1 mg/kg, kun taas osalla polttoaineen toimittajista ei ole olemassa ollenkaan vaatimuksia silikaatin suhteen. Polttoaineen toimittajilla ei ole yhteistä näkemystä siitä, mitkä kaikki tekijät voivat johtaa polttoainevuodon syntymiseen. Mikäli polttoainevuoto syntyy tilanteessa, jossa silikaattipitoisuudelle on osoitettu rajat ja niissä pysytään, on polttoaineen toimittaja vastuussa polttoainevuodosta. Jos polttoaineen toimittaja ei ole asettanut silikaatille rajaa on polttoaineen jatkokäyttäjällä suurempi vastuu huolehtia käytettävästä veden laadusta, sillä polttoainetoimittajan korvausvelvollisuus ei ole niin selkeä. [64] Loviisan voimalaitoksen polttoainetoimittaja ei ole asettanut SiO₂-pitoisuudelle rajoituksia.

Ydinvoimaa käyttävät energiayhtiöt ja tutkimuslaitokset ovat asettaneet erilaisia suosituksia primääripiirin vedessä esiintyvän silikaatin suhteen. Ranskan ydinvoimaloita hallinnoivan EDF:n (ransk. *Électricité de France*, EDF) vesikemian spesifikaatiossa SiO₂:lle on asetettu rajaksi < 1,0 mg/kg ja analysointitiheydeksi kerran kuukaudessa [55]. Japanin ydinvoimaloissa on käytössä sama ohjeistus kuin Ranskassa [67]. Saksassa VGB:n (saks. *Verband der Großkraftwerks-Betreiber*, VGB) suositus reaktoriveden SiO₂-pitoisuudeksi on < 0,2 mg/kg. Joillakin VVER-tyyppisillä laitoksilla on esitetty silikaattipitoisuudeksi < 1,0 mg/kg ja analysointitiheydeksi kerran kuukaudessa. [55] EPRI:n (engl. *Electric Power Research Institute*, EPRI) suositus SiO₂:n suhteen on < 0,3 mg/kg ja analysointitiheys kerran viikossa [53]. Loviisan voimalaitoksen primääripiirin silikaattipitoisuuksia ei säännöllisesti analysoida, vaan seurantaa on suoritettu lähinnä laitossyöksiköiden alasajojen yhteydessä (kuva 14) viimeisen 10 vuoden ajan.

Luvun alussa esitetyt reaktioyhtälöt (yhtälöt 17, 18) ovat peräisin lähteestä [7], jossa myös esitetään eräs ongelma liittyen sarjaan kytkettyihin ioninvaihtimiin. Usein kationinvaihtimen läpi pääsee muitakin kuin H⁺-ioneja, esimerkiksi Na⁺-ioneja. Natriumionit voivat reagoida liuoksessa esiintyvien (OH⁻) kanssa muodostaen natriumhydroksidia (NaOH). [7] Läpi päässeet natriumionit voivat reagoida myös kloridin kanssa, jolloin muodostuu natriumkloridia (NaCl) [1]. Vahvassa anioninvaihtimessa natriumkloridi muodostaa natriumhydroksidia tasapainoyhtälön 19 mukaisesti [1].



Molemmissa tapauksissa anioninvaihtohartsit altistuu natriumhydroksidille, jolla anioninvaihtimen normaalisti regeneroidaan. Regeneroinnissa anioninvaihtoreaktio kulkee oikealta vasemmalle (yhtälö 19). Tällöin alhaisimman affiniteetin omaavat yhdisteet (epäyhtälö 12) kuten fluoridi, silikaatti ja vetykarbonaatti voivat irrota anioninvaihtimesta takaisin puhdistettavaan liuokseen. [7] Pahin mahdollinen tilanne syntyy, kun kationinvaihtohartsin kapasiteetti yllättäen loppuu ja ehtyneestä kationinvaihtimesta eluoituvat Na⁺-ionit pääsevät suoraan tai välillisesti muodostamaan natriumhydroksidia. Tällöin anioninvaihtimesta on mahdollista päästä suuria määriä silikaattia puhdistettavaan liuokseen, jonka poistaminen on muutenkin haasteellista.

Ioninvaihtohartsien valmistaja Purolite esittää [54], että erityistä huomiota tulisi kiinnittää anionihartsin sisältämään silikaatin määrään, koska boorihappo voi helposti irrottaa silikaatin irti anionihartsista. Tämän seurauksena silikaatti voi päästä kulkeutumaan puhdistettavaan nesteeseen [54]. Rochester esittää [75] ioninvaihtohartseja käsittelevässä luvussa, että ioninvaihtohartsien valmistajien tulisi kiinnittää huomiota hartsiartikkelien kokoon, jotta ioninvaihtohartseista ei pääse irtoamaan epäpuhtauksia käytön aikana prosessiin. NG-luokan ioninvaihtohartseille on esitetty raja-arvo silikaatille, joka on < 100 mg/kg ioninvaihtohartsin kuivapainossa mitattuna. Vastaavat rajat esimerkiksi kloridille ja sulfaatille ovat < 200 mg/kg ja < 600 mg/kg. [75]

Makrohuokoisilla ioninvaihtohartseilla pitäisi pystyä poistamaan kolloidisia partikkeleita, jotka yleensä pääsevät vedenpuhdistusjärjestelmien ioninvaihtimien lävitse. Useat radioaktiiviset isotoopit esiintyvät kolloidisessa muodossa, kuten ⁵⁸Co ja ¹¹⁰Ag. Suodattimien annosnopeuden on havaittu kasvavan suodatustehokkuuden kasvaessa, koska veden sisältämät radioaktiiviset isotoopit konsentroituvat makrohuokoiseen ioninvaihtohartsiin. Kolloidisen silikaatin poistaminen pitäisi myös onnistua makrohuokoisen ioninvaihtohartsin avulla. Makrohuokoista ioninvaihtohartsia käytetään tyypillisesti geelimuotoisen ioninvaihtohartsin päällä. [54] Yleensä voidaan käyttää suhdetta, jossa geelihartsin osuus on noin 70–80 % ja makrohartsin osuus 20–30 % suodattimeen ladattavasta ioninvaihtohartsin kokonaismäärästä [93].

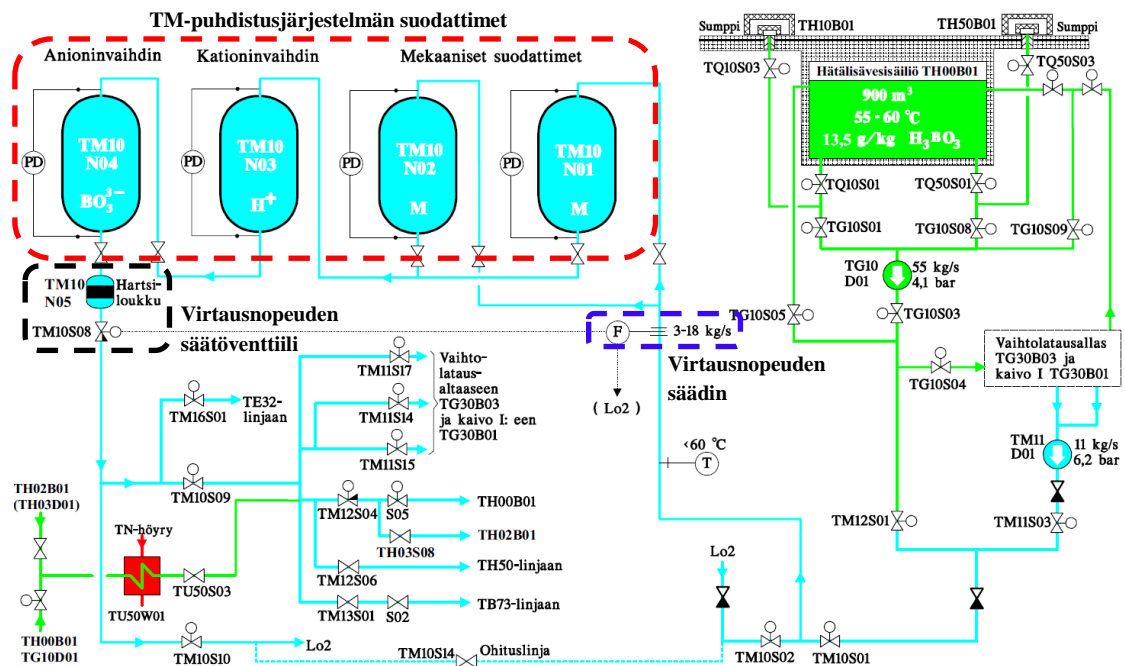
3.4 Allasvesien puhdistusjärjestelmä (TM)

3.4.1 Tehtävä ja toiminta

TM-puhdistusjärjestelmä sijaitsee Loviisa 1:llä ja sillä on useita erilaisia puhdistettavia säiliöitä ja altaita. Puhdistusjärjestelmää käytetään kummankin laitoksen polttoaineen vaihtolatausaltaiden (10TG30/20TG30) ja hätä- ja varahätävesisäiliöiden (10TH00B01/20TH00B01 ja 10TH02B01) boorihappopitoisten vesien puhdistamiseen. Järjestelmällä puhdistetaan lisäksi käytetyn polttoaineen jäädytysaltaiden (20TG70/20TG90) vettä. Boorihappopitoisuus kaikissa järjestelmissä, joita TM-järjestelmällä puhdistetaan, on 13–15 g/kg välillä. TM-puhdistusjärjestelmää käytetään lisäksi reaktoriveden puhdistukseen vuosihuollon aikana, kun reaktorikuilu on yhteydessä latausaltaaseen. Järjestelmää voidaan käyttää myös boorivesien pumppausreitteinä laitosten välillä ja laitoksen vuosihuoltojen aikaiseen booriveden lisäsyöttöön. Pääperiaatteena on, että kaikki järjestelmien ja laitosten väliset boorihappovesien siirrot tehdään TM-puhdistusjärjestelmän suodattimien kautta. [27, 28] Menettelyllä ehkäistään mahdollisten epäpuhtauksien siirtymistä altaasta tai säiliöstä toiseen.

TM-puhdistusjärjestelmä (kuva 15, punainen katkoviiva) koostuu kahdesta mekaanisesta suodattimesta TM10N01 ja TM10N02, joiden tehtävänä on suodattaa kiintoainepartikke-

lit puhdistettavasta liuksesta [27]. Mekaaniset suodattimet sisältävät kationinvaihtohartsia. TM10N02-suodatinta ei tosin ole käytetty vuoden 2000 jälkeen, sillä puhdistettavissa liuksessa on normaalisti niin vähän kiintoainetta, että kahta mekaanista suodatinta ei ole tarvinnut pitää käyttövalmiina jatkuvasti. [29] TM-järjestelmään kuuluu lisäksi kationinvaihdin TM10N03 ja anioninvaihdin TM10N04, joiden tehtävänä on puhdistaa liuksesta anionisia ja kationisia epäpuhtauksia TD63-puhdistusjärjestelmän tapaan. Järjestelmään sisältyy myös hartsiloukku TM10N05 (musta katkoviiva). TM-puhdistusjärjestelmän suodattimet sijaitsevat +17 tasolla TD63-puhdistusjärjestelmän välittömässä läheisyydessä ja ne ovat luoksepääsemättömiä normaalin toiminnan aikana.



Kuva 15. Loviisa 1:llä sijaitsevan TM-puhdistusjärjestelmän rakenne. [27]

TM-järjestelmän puhdistuskierto käynnistetään kytkemällä puhdistettava laitosyksikkö ja puhdistettava säiliö tai allas järjestelmään. Loviisa 1:n apuvalvomosta säädetään puhdistukseen otetun järjestelmän pumppu syöttämään maksimikapasiteetilla, kuitenkin korkeintaan 18 kg/s. Kun puhdistettavan altaan tai säiliön pumppu käynnistetään, avautuu säätöventtiili TM10S08 (musta katkoviiva) ja nostaa virtauksen muutaman minuutin aikana lineaarisesti säädettyyn asetusarvoon. TM-järjestelmässä ei ole säätömahdollisuuksia, vaan ainoa säätö on virtauksen hidastaminen säätäjällä TM10C01 (sininen katkoviiva), joka säätelee TM10S08-venttiiliä. Linearisella virtauksen säätämällä estetään paineiskut suodatinryhmässä. Käytettäessä järjestelmää boorihappopitoisten vesien siirtoon laitosyksiköltä toiselle voidaan virtausta säätää tarpeen mukaan välillä 3–18 kg/s. [27]

Suodattimien kuntoa seurataan paine-eromittauksilla ja laboratorioanalyysillä, kuten TD63-puhdistusjärjestelmässä. Myös näytteenotto sujuu TM-suodatusjärjestelmässä samaan tapaan kuin TD63:n tapauksessa, eli näytteitä voidaan ottaa joko ennen suodatuslaitosta, sen jälkeen, tai suodattimien välistä. Näytteenotto tehdään vain, jos on syytä

epäillä ioninvaihtohartsien kunnan alentuneen tai hartsien ioninvaihtokapasiteetin loppuneen. Mekaanisille suodattimille TM10N01 normaali paine-ero on 0,5–1,5 bar ja TM10N03- sekä TM10N04 -suodattimille 0,5–1 bar. Suodattimien suodatuskapasiteettien ehtyessä suoritetaan niiden kuohkeuttaminen tai hartsinvaihto. Kationinvaihtimista TM10N01 ja TM10N03 puhdas vesi huuhdellaan pois boorihappoliuoksella, joka otetaan Loviisa 1:n hätäsisävesisäiliöstä TH00B01. TM10N04-suodattimen ioninvaihtohartsi muutetaan boraattimuotoon (tasapainoreaktiot 15 ja 16), kuten TD63N02-suodattimessakin. Tällöin vedet johdetaan samaan tapaan TD11B01- tai TD12B01 -säiliöön. [29]

TM-järjestelmässä käytettävät suodattimet ovat rakenteeltaan täysin samanlaisia kuin TD63-puhdistusjärjestelmässä käytetyt (kuva 12). Ainoana erona on, että TM-järjestelmässä käytettävät suodattimet ovat mitoiltaan suurempia, eikä niissä ole näkölasia. [22, 30] Suodattimen sisähalkaisijaksi ilmoitetaan 1504 mm ja kokonaiskorkeudeksi 3400 mm [30]. Suodattimiin ladataan ohjeiden mukaisesti [29] 2000 litraa ioninvaihtohartsia, jolloin suodattimissa oleva laskennallinen hartsikakun korkeus on noin 1125 mm. Tämä laskennallinen korkeus täsmää hyvin yleiskuvauksessa [27] kerrottavan hartsimassan kerospaksuuden kanssa, joka on 1100 mm. Alkuperäisten piirustusten [30] mukaan ioninvaihtomateriaali on mahdollista ladata 1500 mm:n asti, jolloin ioninvaihtohartsin kokonaistilavuus on noin 2650 litraa.

3.4.2 Hätäsisävesisäiliöiden puhdistaminen

Loviisa 1:llä sijaitsevat hätäsisävesisäiliö TH00B01 ja molemmille laitosyksiköille yhteinen varahätäsisävesisäiliö TH02B01. Loviisa 2:lla sijaitsee laitosisyksikön oma TH00B01-hätäsisävesisäiliö. Yhden hätäsisävesisäiliön tilavuus on 900 m³ ja varahätäsisävesisäiliön 1000 m³. Säiliöitä pidetään jatkuvasti lämmitettyinä, noin 50–60 °C lämpötilassa kierrättämällä vettä lämmönvaihtimien läpi. Lämmityksen tarkoituksena on estää reaktoripaineastian liian nopea jäähtyminen, mikäli hätäsisävesisäiliön vettä tarvitaan suuria määriä. Varahätäsisävesisäiliö TH02B01 pystytään tarvittaessa yhdistämään kummankin laitosisyksikön hätäsisävesisäiliöön TH00B01:een käsiventtiilit avaamalla. Normaalin tehokäytön aikana hätäjäähdytysjärjestelmää (TH) tai varahätäsisävesijärjestelmää (TH02) ei käytetä, muuta kuin koestuksissa sekä säiliöiden täytöissä ja lämmityksessä. TH-järjestelmän pumpput ovat kuitenkin jatkuvassa käyttövalmiudessa. [34]

Koska hätäsisävesisäiliöitä pidetään jatkuvassa käyttövalmiudessa, on myös niiden vedenlaatua analysoitava säännöllisin väliajoin. Käyttöyksikön prosessinhoitajat toimittavat viikoittain näytteitä radiokemian laboratorioon analysoitavaksi. Normaalin tehokäytön aikana hätäsisävesisäiliöstä toimitetaan näyte kerran viikossa ja varahätäsisävesisäiliöstä joka toinen viikko [19]. Vuosihuoltojen aikana näytteitä toimitetaan tiheämmin laitostilanteen mukaisesti. Näytteitä toimitetaan myös mikäli TH00B01-säiliöiden pintaa joudutaan nostamaan [34], koska boorihappopitoisuudelle on olemassa TTKE:n mukainen ohjearvo vaatimus (taulukko 4). Taulukossa 4 on esitetty myös muut tehokäytön aikaiset ohjearvot analysoitaville parametreille.

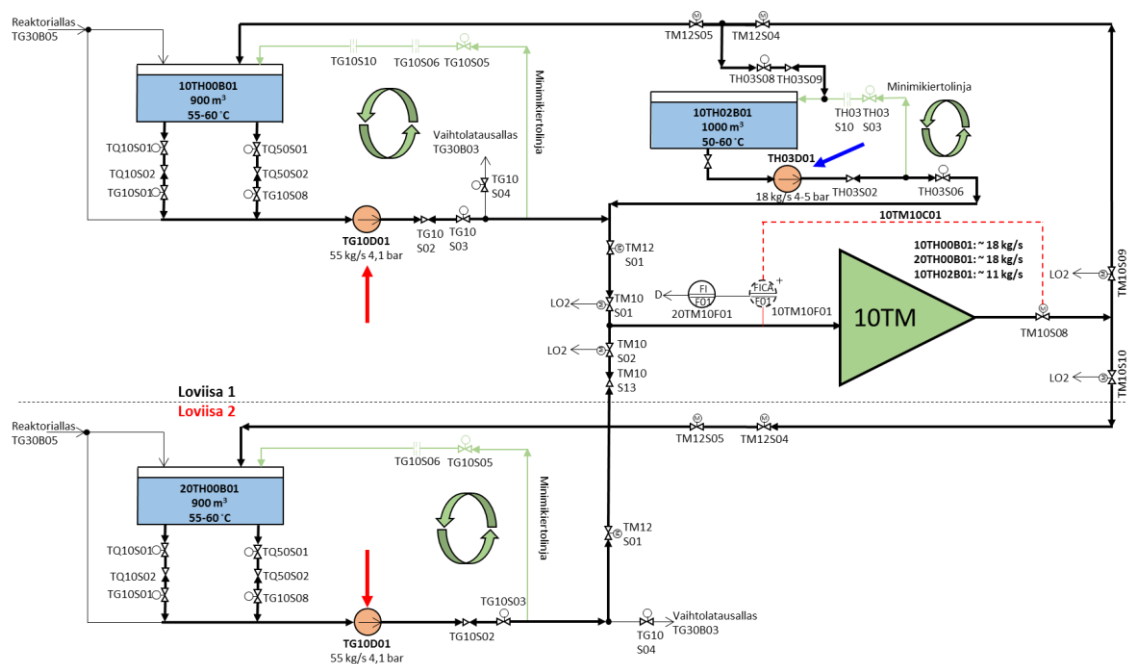
Taulukko 4. Häätälisävesi- ja varahätälisävesisäiliöiden kemialliset ohjearvot tehokäytöllä. Perustuu lähteeseen [19].

Parametri	pH	JK	K.A.	Na ⁺	K ⁺	H ₃ BO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
Yksikkö	[25 °C]	µS/cm	mg/l	µg/l	mg/l	g/kg	µg/l	µg/l	µg/l
TH00B01	≥4,2	<15	<0,10	<100	M	13-15	≤100	<100	<100
TH02B01	≥4,2	<15	<0,10	<100	M	13-15	≤100	<100	<100

X = TTKE:n alainen analyysi M = Määritetään, ei ohjearvoa

Poiketen TB10B03- ja TB20B03 -säiliöiden analyyseistä (taulukko 3), hätälisävesisäiliöiden vedestä analysoidaan myös sähkönjohtavuus (JK) ja kiintoainepitoisuus (K.A.). Kiintoainepitoisuus määritetään visuaalisesti litran näytteestä suodattamalla se membraanisuolettimen läpi, jonka huokoskoko on 450 nm. Membraanisuolettimeen jää siis kaikki yli 450 nm kokoiset kiintoainepartikkelit. Membraanisuolettimen kuivataan, jonka jälkeen suoritetaan suodattimen värivertailu referenssiväriskaalaan. Referenssivertailun perusteella näytteelle määritetään skaalan mukainen kiintoainepitoisuus. [36]

Hätälisävesisäiliöiden puhdistuskierto TM-puhdistusjärjestelmän kautta on esitetty kuvassa 16. Allasvesien puhdistusjärjestelmä (TM) on esitetty lohkokaaviomaisesti kuvassa 16 vihreällä kolmiolla. Loviisa 1:n ja Loviisa 2:n välistä rajapintaa kuvataan tummalla katkoviivalla. Kuvassa 16 ei ole sisällytetty TH00B01-säiliöihin liittyvää TJ-järjestelmää sen monimutkaisuuden vuoksi.



Kuva 16. Hätälisävesi- ja varahätälisävesisäiliöiden puhdistuskierto TM-järjestelmän kautta. Perustuu lähteisiin [31, 32, 34].

Hätälisävesisäiliöiden TH00B01-näytteet otetaan säiliöihin kytketyistä korkeapaineisen hätäjähdytysjärjestelmän (TJ) imulinjoista, ennen korkeapaineisen hätäjähdytysjärjestelmän TJ-pumppuja. Yhteen säiliöön on kytketty kaksi erillistä hätäjähdytyskiertoa,

jotka kumpikin sisältävät kaksi erillistä pumppua. Toisen hätäjähdytyskierron TJ-pumput koestetaan viikoittain. Näyte saadaan joko TJ22- tai TJ62-näytepisteistä riippuen siitä, kumman puolen pumput ovat koestusvuorossa. Koestukset kestävät kahden tunnin ajan ja noin puoli tuntia koestuksen alkamisesta otetaan näyte. TH02B01-säiliön näytettä kierretään tunnin ajan minimikiertolinjan kautta ennen näytteenottoa (kuva 16). [37] Näyte otetaan suoraan säiliön jälkeisestä linjasta kierrätyspumppun TH03D01-imupuolelta.

Laboratorioanalyysien perusteella havaitaan kunkin säiliön puhdistuskierrätyksen tarve. Yleisin syy puhdistuskierrätyksen käynnistämiseksi on natriumin ja sulfaatin esiintyminen hätäjävesisäiliöiden vedessä. TH00B01-säiliöiden puhdistuskierto TM-puhdistusjärjestelmän läpi saadaan aikaan TG10D01-pumpuilla (punaiset nuolet). TH00B01-säiliöitä puhdistettaessa asetetaan säädön TM10C01 (kuva 16, punainen katkoviiva) asetusarvoksi 18 kg/s. Tämän jälkeen käynnistetään pumppu TG10D01, jonka jälkeen avataan puhdistettavan säiliön pumppun minimikiertolinja (kuva 16, vihreä viiva). TM10C01-säätö kytkeytyy automaattisesti päälle pumppun käynnistymisen yhteydessä. Minimikiertolinja suljetaan, kun TM10F01 saavuttaa arvon $> 12,5$ kg/s. TH02B01-säiliön puhdistuskierrätys toimii samalla periaatteella, mutta puhdistuskierrätyksen asetusarvoksi säädölle TM10C01 asetetaan 11 kg/s ja minimikiertolinja on koko ajan 10 % auki. TH02B01-säiliötä puhdistettaessa puhdistuskierto TM-laitoksen yli saadaan aikaiseksi TH03D01-pumppulla (sininen nuoli). Kerrallaan voidaan puhdistaa vain yhtä hätäjävesisäiliötä. [32]

Hätäjävesisäiliöiden hyväksi havaittu puhdistusaika on 2 vuorokautta eli 48 tuntia. TH00B01-säiliötä (900 m^3) puhdistettaessa 18 kg/s kapasiteetilla ehditään puhdistamaan noin 3110 m^3 vettä, eli säiliön tilavuus noin 3,5 kertaisesti. TH02B01-säiliöllä (1000 m^3) vastaava puhdistusmäärä on noin 1900 m^3 eli säiliön vesi kiertää TM-puhdistusjärjestelmän läpi keskimäärin 1,9 kertaa. Aina ei kuitenkaan pystytä käyttämään aiemmin mainittuja asetusarvoja puhdistamisen aikana. Tämä johtuu siitä, että TM-järjestelmässä käytettävät ioninvaihtohartsit saattavat olla jo melko iäkkäitä, jolloin ne aiheuttavat helpommin suodattimien paine-ero hälytyksiä. Tällöin voidaan käyttää alempia suodatusnopeuksia.

Kuvasta 16 nähdään, että hätäjävesisäiliöt ovat suoraan yhteydessä reaktorialtaisiin TG30B05:een ja vaihtolatausaltaisiin TG30B03:een. Reaktori- ja polttoainealtaissa olevaa vettä voidaan tyhjentää suoraan TH00B01-säiliöön. Niiden täyttö voidaan suorittaa pumppaamalla TH00B01-säiliöstä vettä takaisin polttoainealtaisiin. Vesiä voidaan siirtää myös ristiin laitosyksiköiden kesken. Esimerkiksi Loviisa 1:n polttoainealtaasta TG30B03 voidaan ajaa vettä Loviisa 2:n TH00B01-säiliöön. Tarvetta vesien siirroille TH00B01-säiliöiden sekä polttoainealtaiden välille esiintyy yleensä vuosihuolloissa, jolloin reaktorialtaan veden pintaa, joko lasketaan tai nostetaan. TH00B01-säiliöiden väkevänti suoritetaan TB10B03- ja TB20B03 -säiliöistä, joiden vettä puhdistetaan TD63N01- ja TD63N02 -suodattimilla (luku 3.3). [38]

3.4.3 Vaihtolatausaltaiden puhdistaminen

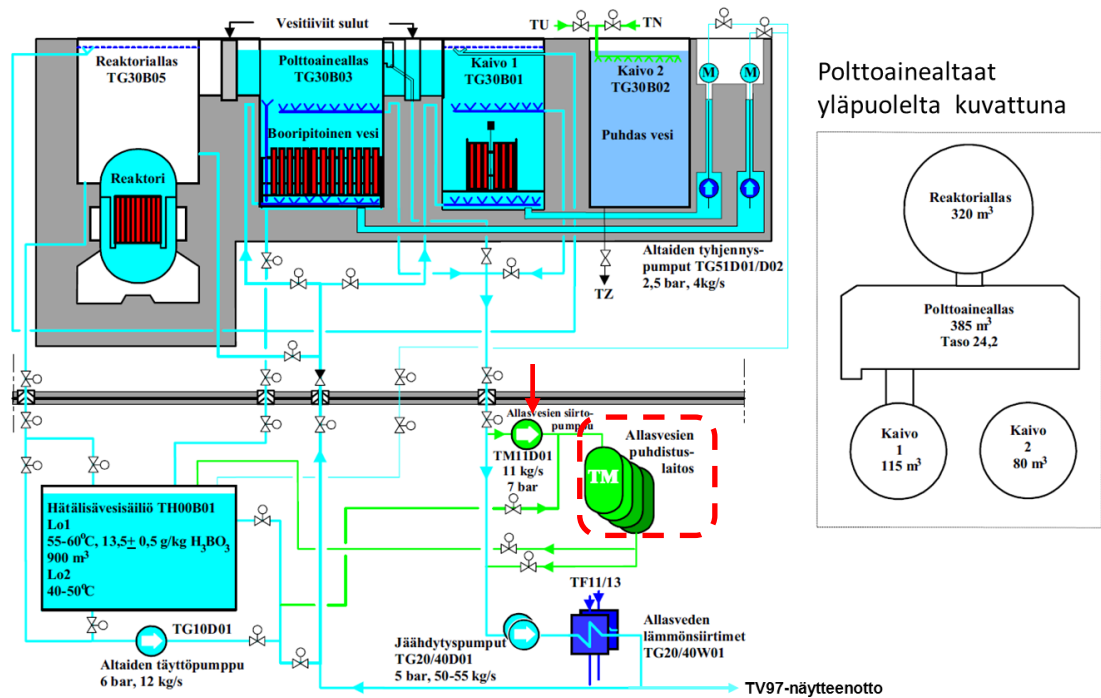
Polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmän (TG30) päätehtävänä on jäähdyttää reaktorista poistettua polttoainetta polttoaineen vaihtolatauksen sekä tehokäytön aikana. TG30-järjestelmään kuuluu kaksi identtistä jäähdytyspiiriä TG20- ja TG40 -piirit. Laitoksen tehokäytön aikana toinen jäähdytyspiireistä on käytössä ja toinen varalla. Jäähdytyskierron vaihto suoritetaan 12 viikon välein, jolloin TG40-jäähdytyskierto otetaan käyttöön ja TG20-kierto jätetään varalle tai päinvastoin. [39–41] Tehokäytön aikana näistä edellä mainituista jäähdytyskiirroista kemian laboratorion laborantti ottaa näytteen kaksi kertaa viikossa. Taulukossa 5 [19] on esitettyinä polttoaineen jäähdytyskierron vedelle vaaditut vähimmäispuhtausvaatimukset. Taulukosta 5 nähdään, että TTKE:n alaisia analyysejä on huomattavasti enemmän kuin aikaisemmin esitetyillä säiliöillä tai altailla. Myös kiintoainepitoisuuden raja on tiukempi kuin TH-säiliöillä.

Taulukko 5. Polttoainealtaan jäähdytyskierron vesikemialiset ohjearvot tehokäytöllä. Perustuu lähteeseen [19].

Parametri	pH	JK	K.A.	H ₃ BO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	TOC	Fe	Akt
Yksikkö	[25 °C]	µS/cm	mg/l	g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	kBq/m ³
TV97*	≥4,2	<15	<0,03	13-15	≤100	<100	<100	≤500 ¹⁾	≤100 ¹⁾	A ¹⁾
X = TTKE:n alainen analyysi				¹⁾ 1 x viikossa			*TG20 tai TG40			

Taulukosta 5 nähdään, että tehokäytön aikana kationisia epäpuhtauksia ei määritetä polttoaineen jäähdytyskierron näytevedestä. Sen sijaan näytteestä määritetään kerran viikossa kokonaisorgaanisen hiilen määrä (engl. Total Organic Carbon, TOC), radioaktiivisuus (Akt) ja rautapitoisuus (Fe). Kokonaisorgaanisen hiilen määrä kuvaa näytteessä olevaa liukenemattoman orgaanisen hiilen määrää, joka määritetään NPOC-menetelmällä (engl. Non-Purgeable Organic Carbon, NPOC). [42] Rautapitoisuuden perusteella pystytään arvioimaan liuenneen raudan määrää vaihtolatausaltan vedessä ja radioaktiivisuuden perusteella vedessä esiintyvää nuklidijakaumaa.

Polttoaineen jäähdytysjärjestelmä ja sen kytkentä TM-puhdistusjärjestelmään (punainen katkoviiva) on esitetty kuvassa 17. Kuvasta 17 nähdään, että TG30-järjestelmä koostuu reaktorialtaasta TG30B05, polttoainealtaasta TG30B03, I-kaivosta TG30B01 ja II-kaivosta TG30B02. Kaikkien polttoainealtaiden pohjat ja seinämät ovat ruostumattomalla teräsverhouksella vuorattua vesitiivistä teräsbetonia. [40] Reaktorialtaan tilavuus on 320 m³, polttoainealtaan 385 m³, I-kaivon 115 m³ ja II-kaivon 80 m³. Reaktorialtaan, polttoainealtaan ja I-kaivon erottaa toisistaan kaksi vesitiivistä sulkuporttia. Sulkuporttien ollessa avoinna on järjestelmän yhteenlaskettu tilavuus 820 m³. Sulkuportit poistetaan polttoaineen vaihtolatauksen ajaksi. Kuvassa 17 esitetyt punaiset palkit, jotka sijaitsevat TG30-altaissa, esittävät polttoaine-elementtejä.

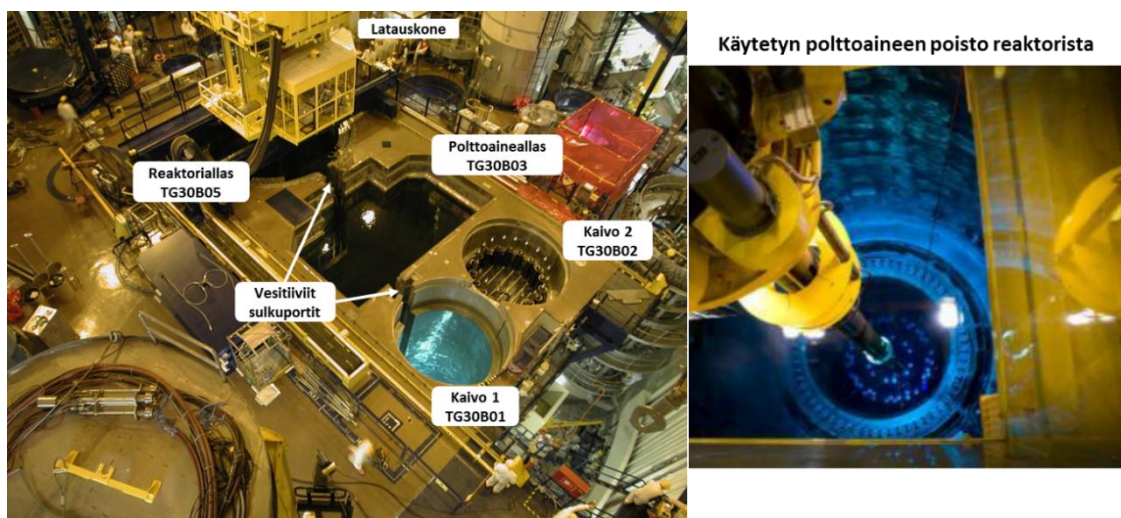


Kuva 17. TM-puhdistusjärjestelmän yhteys polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmään (TG). Kuvassa oikealla kyseinen järjestelmä on esitetty ylhäältäpäin. [39]

TM-puhdistusjärjestelmällä puhdistetaan polttoainealtaan TG30B03 boorihappopitoista vettä. Puhdistuskierto saadaan aikaiseksi TM11D01-pumpulla (punainen nuoli), jonka säätö toimii samalla periaatteella kuin TH02B01-säiliön kohdalla. TM10C01-säätimen asetusarvoksi asetetaan 11 kg/s TG30-altaita puhdistettaessa. Yleisin ja tärkein syy puhdistuskierrätyksen käytölle on polttoainealtaissa ja primäärijäähdytteessä havaittu **runsas sulfaatin esiintyminen** erityisesti vuosihuoltojen ja polttoaineen vaihtolatauksen aikana. Polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmän ohjeessa [41] todetaan, että polttoaineen vaihdon aikana laboratorion analyysitulosten perusteella kytketään TM-järjestelmä puhdistamaan allasvesiä. Erillistä kirjallista ohjeistusta TM-puhdistusjärjestelmän jatkuvasta käytöstä polttoaineen vaihdon aikana ei kuitenkaan ole, vaan TM-laitos on päällä käyttökeimien antamien ohjeiden perusteella.

Tehokäytöllä puhdistuskiertoa käytetään silloin, kun näytteissä havaitaan kasvavia epäpuhtauspitoisuuksia, usein sulfaattia. Mikäli puhdistustarvetta ei esiinny, puhdistuskierto tehdään joka tapauksessa viimeistään 3 kuukauden välein. Puhdistuskierto tehdään sen takia, että polttoainealtaiden vesi pysyy kirkkaana mahdollisia polttoainetarkastuksia varten. Tyypillinen puhdistuskierron pituus on 2 vuorokautta TH-säiliöiden tapaan. Mikäli puhdistetaan pelkkää polttoaineallasta TG30B03, ehtii koko vesimäärä kiertämään TM-järjestelmän läpi noin 5 kertaa kahden vuorokauden aikana. Polttoaineen vaihdon aikana reaktoriallas TG30B05, polttoaineallas TG30B03 ja I-kaivo ovat yhteydessä toisiinsa, jolloin koko vesimäärä ehtii kiertämään TM-puhdistusjärjestelmän läpi keskimäärin 2,3 kertaa [41].

Kuvassa 18 havainnollistetaan käytännössä TG30-järjestelmän toimintaa. I-kaivoa käytetään tuoreiden polttoainenippujen purkamiseen siirtokorista ja käytetyn polttoaineen siirtosäiliön kuormaukseen. Kaikki polttoaine-elementtien liike reaktoriin ja reaktorista pois tapahtuu I-kaivon kautta. Vuosihuollon aikana II-kaivossa säilytetään reaktorin sisäosia ja se on eristyksissä muusta järjestelmästä. II-kaivo ei osallistu millään tavalla jäähdytyskiertoon ja normaalikäytössä se on täynnä puhdasta ionivaihdettua vettä. Reaktorista poistettu käytetty polttoaine ja ennen vaihtolatausta sinne tuotu tuore polttoaine säilytetään suorakaiteen muotoisessa polttoainealtaassa TG30B03. Polttoaineen siirrot reaktoriin ja reaktorista pois tehdään latauskoneen avulla, joka on esitetty kuvassa 18. Normaalisti kaivojen ja altaiden teräksiset suojakannet ovat altaiden sekä kaivojen päällä estämässä irtokappaleiden ja epäpuhtauksien joutumista TG30-järjestelmään. Suojakansien tehtävänä on myös hillitä lämpimän veden haihtumista altaista. [40]



Kuva 18. Vasemmassa kuvassa on TG30-järjestelmän altaat vuosihuollossa kuvattuna, jolloin kaikki altaat ovat avoimia. Oikeanpuoleinen kuva on latauskoneen päältä, kun latauskone on reaktoriaaltaassa TG30B03 poistamassa käytettyä polttoainetta. [12, 52]

Käyntijakson alkupuolella polttoainealtaassa TG30B03 on vaihtolatauksessa sekä edellisen vuoden vaihtolatauksessa poistetut polttoaine-elementit. Reaktorista poistettu käytetty polttoaine, vuosittain noin 30 tonnia urania, jäähtyy ensin muutaman vuoden reaktorirakennuksen polttoainealtaassa TG30B03 (kuva 18). Kun polttoaine on jäähtynyt riittävästi se siirretään käytetyn polttoaineen välivarastoon odottamaan loppusijoitusta. [12] Käytetyn polttoaineen jäähdytysaltaiden puhdistaminen tapahtuu TM-puhdistusjärjestelmän avulla ja sen toiminta esitetään seuraavassa luvussa.

3.4.4 Käytetyn polttoaineen jäähdytysaltaiden puhdistaminen

Loviisan voimalaitoksella on kaksi erillistä käytetyn polttoaineen varastoa, varasto 1 ja varasto 2, jotka sijaitsevat Loviisa 2:n apurakennuksessa. Käytetyn polttoaineen varastointiajaksi Loviisan voimalaitoksella oli suunniteltu alun perin 3 vuotta. Ydinenergiala-

kiin tehtyjen muutosten takia käytetyn polttoaineen kuljettaminen loppui Neuvostoliittoon/Venäjälle 1990-luvun puolivälissä, jonka seurauksena käytetyn polttoaineenvarastoa 2 on laajennettu useaan otteeseen. Käytettyä polttoainetta pitää jäähdyttää 20–25 vuotta ennen sen kapselointia ja mahdollista loppusijoitusta Eurajoen Olkiluotoon rakennettavaan Onkaloon. [49]

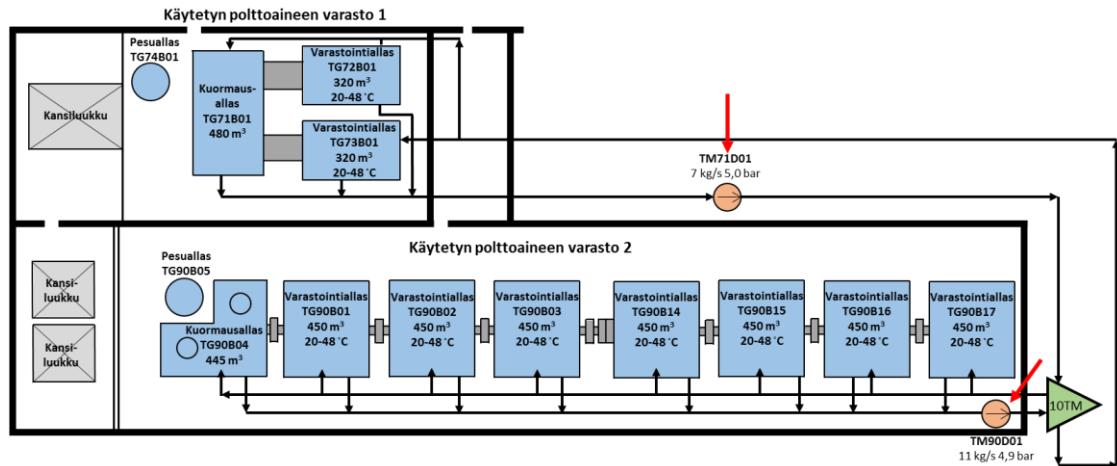
Käytetyn polttoaineen varasto 1 (KPA 1) koostuu polttoainealtaista TG72B01 ja TG73B01, joiden tilavuus on 320 m³/allas. Järjestelmään kuuluu lisäksi kuormausallas TG71B01 sekä pesuallas TG74B01. TG70-altaiden järjestelmään kuuluu kaksi identtistä jäähdytyspiiriä TG60- ja TG80-jäähdytyspiirit, samaan tapaan kuin aiemmin esitellyssä TG30-järjestelmässä. Käytetyn polttoaineen varasto 2 (KPA 2) koostuu puolestaan polttoainealtaista TG90B01–TG90B03 ja TG90B14–TG90B17, joiden tilavuus on 450 m³/allas. Järjestelmässä on lisäksi kuormausallas TG90B04 ja pesuallas TG90B05. TG90-järjestelmään kuuluu samalla tavoin kaksi identtistä jäähdytyspiiriä TG91- ja TG92-jäähdytyspiirit. [45, 48]

Taulukossa 6 on esitetty edellä mainituista jäähdytyspiireistä otettavat näytteet ja niistä analysoitavat kemialliset parametrit. Radiokemian laboratorioissa työskentelevä laborantti hakee näytteen jäähdytyskierrosta kerran viikossa ja niistä analysoidaan samat parametrit (taulukko 6) kuin TG30-altaan jäähdytyskiertojen vesistä (taulukko 5). TG70- ja TG90-altaiden jäähdytyskiertojen, TG60 ja TG80 sekä TG91 ja TG92, vaihto tapahtuu 24 viikon välein.

Taulukko 6. Käytetyn polttoaineen jäähdytysaltaiden kemialliset ohjearvot tehokäytöllä. Perustuu lähteeseen [19].

Parametri	pH	JK	K.A.	H ₃ BO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	TOC	Fe	Akt
Yksikkö	[25 °C]	µS/cm	mg/l	g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	kBq/m ³
TV49*	≥4,2	<15	<0,03	13-15	≤100	<100	<100	≤500	≤100	A
TV98/99**	≥4,2	<15	<0,03	13-15	≤100	<100	<100	≤500	≤100	A
X = TTKE:n alainen analyysi				*TG60 tai TG80	**TG91 tai TG92					

Käytetyn polttoaineen varastojen sijoittelu ja viitteellinen kytkentä TM-puhdistusjärjestelmään on esitetty kuvassa 19. Altaiden väliin sijoitetut harmaat palkit edustavat altaiden väleissä olevia vesitiiviitä sulkuportteja. Normaalkäytön aikana varastointialtaiden välinen sulkuportti on pois, jolloin 1 varaston vesitilavuus on 1120 m³ ja 2 varaston 3595 m³. Menettelyllä pyritään tasaamaan muun muassa altaiden lämpökuormia sekä parantamaan jäähdytyskierron toimivuutta. Molempien varastojen kuormausaltaita käytetään polttoaineen siirtosäiliön purkaukseen ja kuormaukseen siirtokorista. Pesuallaita on mahdollista käyttää dekontaminointiin ja pesuun, mutta normaalisti tälle ei ole tarvetta. [45, 48] Dekontaminoinnilla tarkoitetaan esineen tai aineen puhdistamista siihen tarttuneesta radioaktiivisesta aineesta.



Kuva 19. Käytetyn polttoaineen jäähdytysaltaiden puhdistaminen TM-järjestelmän avulla. Perustuu lähteisiin [45–47].

TG70- ja TG90-altaiden jäähdytyskiertoista on yhteys TM-puhdistusjärjestelmään (kuva 19). Kuvaan 19 ei ole sisällytetty varastoaltaiden jäähdytyskiertoa vaan ainoastaan altaiden kytkentä TM-puhdistusjärjestelmään. TG70-altaiden puhdistamiseen käytetään TM71D01-pumppua ja TG90-altaiden puhdistukseen puolestaan TM90D01-pumppua (punaiset nuolet). Molempien varastoaltaiden puhdistuksessa käytetään säätäjässä TM10C01 asetusarvoa 7 kg/s. Altaita puhdistetaan yleensä 3 kuukauden välein TG30-altaan tapaan, sillä altaissa ei yleensä havaita yksittäisiä kohonneita epäpuhtauspitoisuuksia, kuten sulfaattia. Kahden vuorokauden puhdistusajalla TG70-altaiden vesitilavuus ehtii kiertämään keskimäärin noin yhden kerran TM-puhdistusjärjestelmän läpi. TG90-altaiden suuren vesitilavuuden takia ainoastaan kolmasosa vedestä ehtii kiertämään TM-puhdistusjärjestelmän läpi. TG90-altaita vastaavan vesimäärän (3595 m³) puhdistamiseen vaadittaisiin 6 vuorokauden puhdistusaika.

Yhteenveto TM-puhdistusjärjestelmällä puhdistettavista säiliöistä ja altaista on esitetty taulukossa 7. Taulukkoon on kerätty tiedot puhdistettavan altaan tai säiliön tilavuudesta sekä TM-puhdistusjärjestelmän käyttöohjeessa [32] mainituista puhdistuskierron virtausnopeuksista. Altaan- tai säiliön käytettävä virtausnopeus riippuu järjestelmän pumpun maksimikapasiteetista, jotka ovat hätälisävesisäiliöitä lukuun ottamatta luokkaa 7–11 kg/s. Kuten aikaisemmin luvussa 3.4.2 mainittiin, säätimelle asetetut asetusarvot ovat maksimiarvoja, joilla puhdistuskiertoa käytetään. TM-suodattimien paine-erojen hälytyksessä suoritetaan ioninvaihtosuodattimien kuohkeutus. Mikäli kuohkeutuksesta huolimatta suodattimet hälyttävät kyseenomaisilla virtausnopeuksilla, joudutaan käyttämään alempia suodatusnopeuksia.

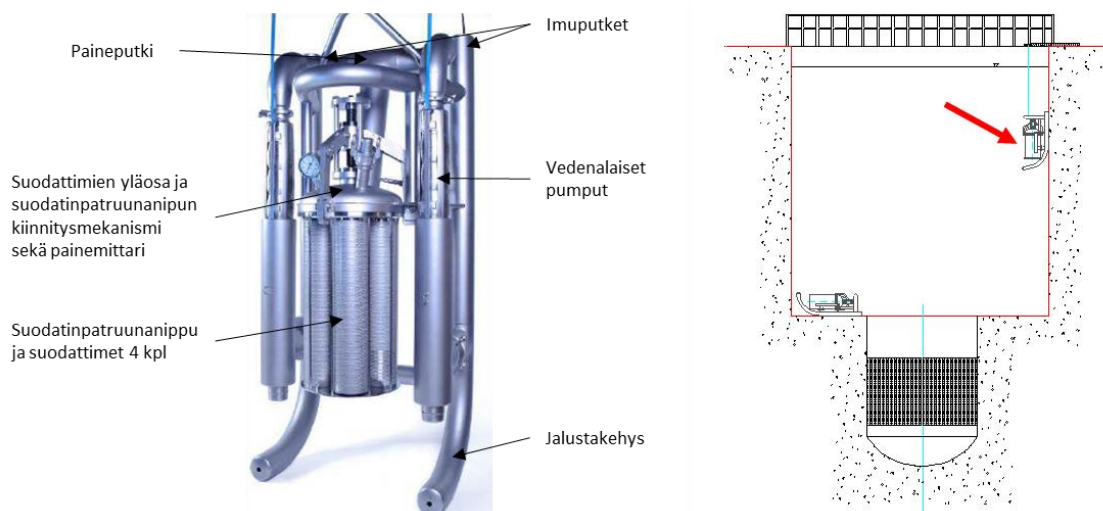
Taulukko 7. Yhteenveto TM-puhdistusjärjestelmällä puhdistettavista altaista ja säiliöistä. Varahätäjävesisäiliö on yhteinen kummallekin laitosesyksikölle.

Allas- tai säiliö	Selite	Tilavuus [m ³]	Säätimen TM10C01 asetusrvo [kg/s]
10TH00	Hätäjävesisäiliö	900	18
20TH00	Hätäjävesisäiliö	900	18
10TH02	Varahätäjävesisäiliö	1000	11
10TG30	Vaihtolatausallas / TG30-järjestelmä	385 / 820	11
20TG30	Vaihtolatausallas / TG30-järjestelmä	385 / 820	11
20TG70	Käytetyn polttoaineen jäähditysaltaat	1120	7
20TG90	Käytetyn polttoaineen jäähditysaltaat	3595	7
Σ		8285 / 9155	

3.4.5 Allaspuhdistuslaitteisto UWF 120-4

Loviisan voimalaitokselle hankittiin vuonna 2002 Gaard-merkkinen vedenalainen suodatuslaitteisto UWF 120-4. Allaspuhdistuslaitteisto hankittiin, koska molempien laitosesyksiköiden vuosihuolloissa havaittiin ongelmia reaktorikuilun (TG30B05) ja polttoaineen vaihtolatausaltaan (TG30B03) veden puhtaudessa. Alkuvuodesta 2002 laaditussa soveltuvuus selvityksessä [44] mainitaan, että erityisesti partikkelit ovat olleet ongelma TG30-järjestelmässä. Samaisessa dokumentissa mainitaan myös, että vuosihuollossa suoritettavassa reaktorikuilun pesussa kului yleensä enemmän aikaa kuin reaktoritöiden aikataulussa oli varattu, joten allaspuhdistuslaitteiston hankinta oli perusteltua.

Allaspuhdistuslaitteiston pääasiallinen tehtävä on toimia mekaanisena suodattimena TM-puhdistusjärjestelmän rinnalla. Suodatus poistaa suspendoituneita ja kolloideja partikkeleita vedestä ja parantaa veden läpinäkyvyyttä. Paremman läpinäkyvyyden ansiosta veden alla tehtävät työt, kuten polttoaineen siirrot reaktoriin ja reaktorista pois, helpottuvat. Vedenalainen suodatuslaitteisto vähentää reaktorin ja polttoainealtaiden vesien aktiivisuuspitoisuuksia ja epäpuhtauksia, joka puolestaan vähentää epäpuhtauksien päätymistä polttoaine-elementtien pinnoille. Laitosesyksiköiden tehokäytön aikana laitteistoa voidaan käyttää I- ja II-kaivojen sekä käytetyn polttoaineen jäähditysaltaiden (TG70, TG90) puhdistamiseen. Poistettaessa vanhaa polttoainetta reaktorista laitteisto on asennettuna esimerkiksi reaktorikuilun seinämään kuvassa 20 (punainen nuoli) esitetyllä tavalla. Laitteisto on myös jatkuvasti käytössä, kun tuoretta polttoainetta ladataan reaktoriin. [43]



Kuva 20. Vasemmassa kuvassa on UWF 120-4 allasvesien suodatuslaitteisto ja oikealla suodatuslaitteiston sijoittaminen reaktorialtaaseen TG30B05. [43]

Suodatuslaitteiston rakenne on esitetty vasemmalla puolella kuvassa 20. Suodatettava neste imetään kahden rinnakkaisen imuputken läpi pumppujen avulla yksikön takaosasta. Pumputta neste johdetaan yhteiseen paineputkeen, joka kiinnittyy suodattimen yläosaan. Suodattimen yläosasta puhdistettava neste virtaa suodatinpatruunanipun päätylevyn läpi erillisiin suodatinpatruunoihin, joita on 4 kappaletta. Neste kulkeutuu suodatinpatruunoiden sisältä kohti suodatinkalvon ulkopintaa, johon poistettavat hiukkaset jäävät tasaisena kerroksena. [43]

Uuden suodatinpatruunan läpäisykyky on $160 \text{ m}^3/\text{h}$. Suodatettavan nesteen tilavuusvirta kuitenkin laskee käyttöasteen mukaan, kun kolloidisia ja suspendoituneita epäpuhtauksia kertyy suodatinkalvon ulkopintaan. Suodattimet on vaihdettava, kun paine-ero kasvaa yli 2,5 barin. Tällöin tilavuusvirta suodattimien läpi on enää noin $80 \text{ m}^3/\text{h}$. Laitteistossa käytetään 100 nm erotusasteen omaavia suodattimia, joten kaikki tätä suuremmat partikkelit jäävät suodattimeen. [43] Vuonna 2015 hankittiin toinen vastaava laitteisto, joten käytössä on tällä hetkellä kaksi erillistä allasvesien puhdistuslaitteistoa.

3.4.6 TM-järjestelmän ongelmat ja haasteet

Kevytvesireaktoreissa, kuten painevesireaktoreissa, tärkeimmät esiintyvät säteilynmuodot ovat gamma-, beeta- ja neutronisäteily. Säteilyn eri muodot saavat vesimolekyylin hajoamaan vedyksi ja vetyperoksidiksi reaktioyhtälön 20 mukaisesti. Ilmiötä, jossa vesimolekyylin hajoaa säteilyn vaikutuksesta kutsutaan myös veden radiolyyksiksi. Reaktio voi kulkea myös toiseen suuntaan, jolloin puhutaan palautuvasta reaktiosta. Painevesireaktoreissa palautuva reaktio on hyvin tyypillinen, koska reaktio tapahtuu vesifaasissa höyryfaasin sijasta. Orgaaniset yhdisteet hajoavat säteilyn vaikutuksesta vedyksi, jolloin palautuvan reaktion todennäköisyys voi kasvaa. [53] Painevesireaktoreissa pidetään vetyylimäärää juuri sen takia, ettei happea pääse muodostumaan.

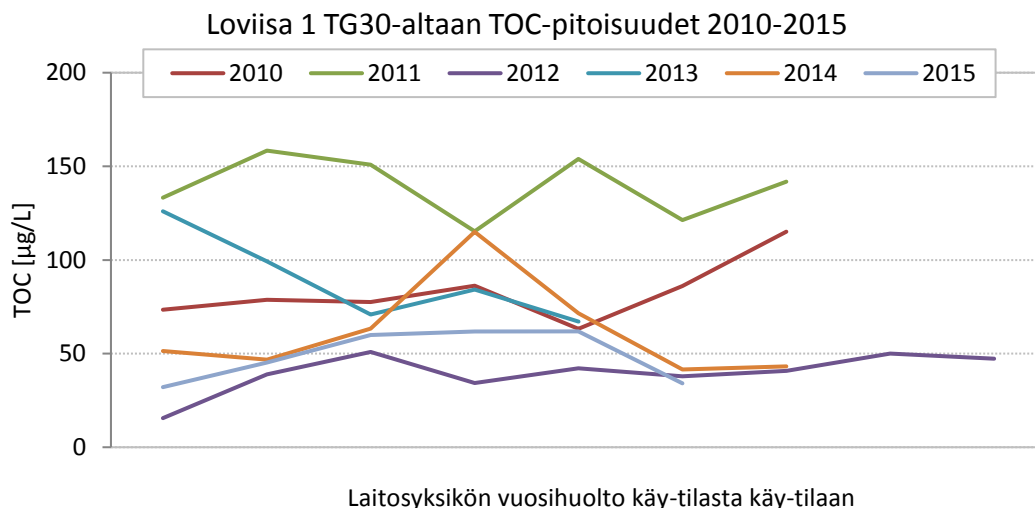


Vetyperoksidin mittaaminen normaaleilla näytteenottomenettelyillä on hyvin haastavaa. Tämä johtuu siitä, että putkiston halkaisijalla on havaittu olevan merkittävä vaikutus vetyperoksidin hajoamisnopeuteen. Mitä suurempi pinta-ala putkistolla on suhteessa virtaavan nesteen tilavuuteen, sen nopeammin vetyperoksidin on havaittu hajoavan putkistossa vedeksi ja hapeksi reaktioyhtälön 21 mukaisesti. Vetyperoksidin hajoamiseen vaikuttavat myös virtaavan veden turbulentsisuus ja putken pinnankarheus, jotka kasvattavat aineensiirtoa metallioksidipinnan kanssa. [53]



Loviisan voimalaitoksella vetyperoksidia muodostuu radiolyysin seurauksena TG30-järjestelmän altaissa sekä käytetyn polttoaineen altaissa TG70 ja TG90. Käytetyn polttoaineen altaissa vetyperoksidin muodostuminen ei kuitenkaan ole niin voimakasta, koska polttoaineen radioaktiivisuus laskee jo ensimmäisenä säilytys vuonna 99 % alkuperäisestä radioaktiivisuudesta [13]. Käytettyä polttoainetta varastoidaan ensimmäinen vuosi TG30B03-vaihtolatausaltaassa, joten vaihtolatausaltaan veteen kohdistuu huomattavasti suurempi säteilyannos, kuin käytetyn polttoaineen varastoaltaiden veteen. Säteilyn voimakkuus ympäröivään veteen on erityisen suuri tilanteessa, jossa kaikki reaktorissa oleva polttoaine on siirretty vaihtolatausaltaseen TG30B03. Edellä mainittu tilanne esiintyy laitosyksiköittäin joka neljäs vuosi, kun reaktori tyhjenetään erilaisten tarkastusmenettelyiden takia.

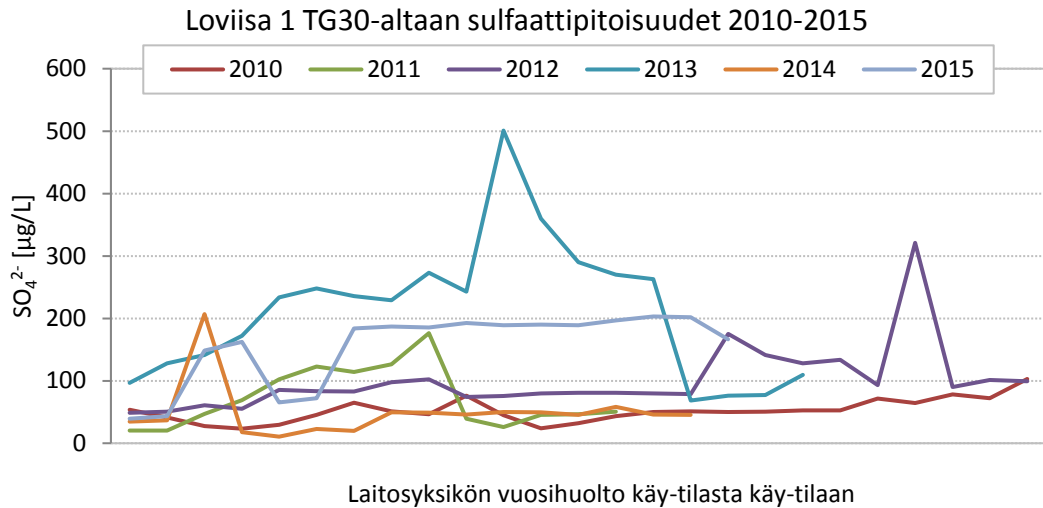
TM-puhdistusjärjestelmän suurimmaksi ongelmaksi epäillään tällä hetkellä kationinvaihtohartsin hajoamista TM10N01- ja TM10N03 -suodattimissa vetyperoksidin muodostumisen seurauksena. Ilmiö ei kuitenkaan ole yksiselitteinen, sillä vetyperoksidia ei ole pystytty mittaamaan muutamaa milligrammaa suurempia pitoisuuksia TG30-altaiden vedestä, eikä muistakaan TM-järjestelmällä puhdistettavista altaista tai säiliöistä. Vuosien 2011–2014 aikana vetyperoksidipitoisuusmittauksia on tehty näytteenottojärjestelmän kautta, jolloin H₂O₂-pitoisuudeksi on saatu 0,5–6 mg/l. Analysoitujen pitoisuuksien on ajateltu jäävän todellista pitoisuutta alhaisemmalle tasolle, koska vetyperoksidin on ajateltu hajoavan (reaktioyhtälö 20) osittain jo näytteenottoputkistossa. Tämän lisäksi suoria viitteitä kationinvaihtohartsin hajoamisesta ei ole saatu, sillä suoria mittauksia TM-puhdistusjärjestelmän eri kohdista ei ole suoritettu. Tällöin ei ole myöskään voitu osoittaa kiistattomasti, että TG30-altaiden ja primäärijäähdytteen kohonneiden sulfaattipitoisuuksien syynä olisi kationinvaihtohartsin hajoaminen TM10N01- ja TM10N03 -suodattimissa.



Kuva 21. TG30-altaan TOC-pitoisuudet Loviisa 1:llä vuosien 2010–2015 vuosihuolloissa.

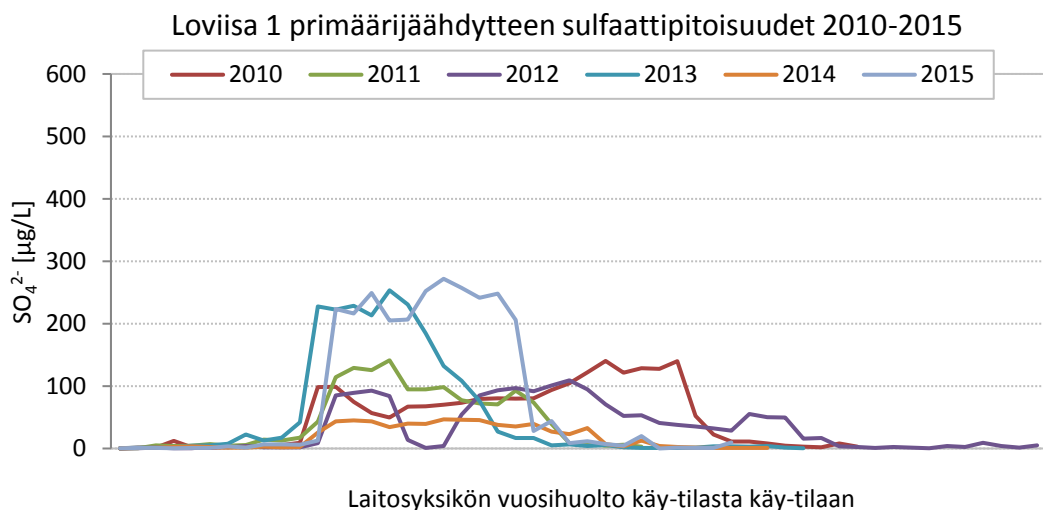
Oheisessa kuvassa 21 on esitetty Loviisa 1:n kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) pitoisuudet vuosien 2010–2015 vuosihuoltojen ajalta. Pystyakselilla on kuvattu TOC-pitoisuus yksikössä $\mu\text{g/l}$. Kuvassa 21 vaaka-akselilla kuvataan laitosyksikön käyttötilaa. Aikaväliksi on valittu laitosyksikön tehokäyttötilasta vuosihuollon yli seuraavaan tehokäyttötilaan vertailun helpottamiseksi. Kokonaisorgaanisen hiilen määrän voisi olettaa nousevan vaihtolatausaltaassa kationinvaihtohartsin hajoamisen seurauksena, koska kationinvaihtohartsit rakentuu orgaanisista yhdisteistä. Kuvasta 21 nähdään, että kokonaisorgaanisen hiilen määrässä ei kuitenkaan havaita merkittäviä muutoksia laitosyksikön vuosihuoltojen aikana. Loviisa 2:n vaihtolatausaltaassa ei myöskään havaita kokonaisorgaanisen hiilen merkittävää nousemista, vaan tilanne muistuttaa hyvin paljon Loviisa 1:n vastaavaa tilannetta. Loviisa 1:n ja 2:n primäärijäähdytteen TOC-pitoisuudet kasvavat yleensä hieman yksiköiden ylösajossa, mutta tasoittuvat ajan kanssa normaalille tasolle eli alle $100 \mu\text{g/l}$.

Sulfaattipitoisuuden on kuitenkin havaittu kasvavan TG30-altaiden vedessä vuosihuoltojen aikana. Kuvassa 22 on havainnollistettu sulfaattipitoisuuden kasvua Loviisa 1:n vaihtolatausaltaassa vuosien 2010–2015 vuosihuoltojen ajalta. Kuvassa 22 pystyakselilla on esitetty sulfaattipitoisuus yksikössä $\mu\text{g/l}$ ja vaaka-akselilla vastaava aikajakso kuin aiemmassa kuvassa 21. Kuvasta nähdään, että vuosien 2010–2012 ja 2014–2015 välillä sulfaattipitoisuus on pysynyt muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta alle $200 \mu\text{g/l}$ tasolla. Poikkeuksen tekee vuosi 2013, jolloin sulfaattipitoisuus on noussut noin $500 \mu\text{g/l}$ tasolle. Pyrkimyksenä on pitää TOC-pitoisuus alle $100 \mu\text{g/l}$:ssa tasolla, vaikka ohjearvona onkin $\leq 500 \mu\text{g/l}$ (taulukko 5). Erilainen vaihtelu sulfaattipitoisuudessa voi selittyä TM-puhdistusjärjestelmän erilaisella käyttöasteella sekä näytteenottoajankohdalla, jolla on havaittu olevan merkittävä vaikutus eri parametrien käyttäytymiseen.



Kuva 22. TG30-altaan sulfaattipitoisuudet Loviisa 1:llä laitosyksikön vuosihuollon aikana vuosina 2010–2015.

Primäärijäähdytteen sulfaattipitoisuudessa havaitaan selkeä kasvu, kuten kuvasta 23 voidaan todeta. Primäärijäähdytteen sulfaattipitoisuus nousee, koska vaihtolatausallas on yhteydessä reaktorialtaaseen ja primäärijäähdytteeseen polttoaineen vaihtolatauksen yhteydessä. Tällöin sulfaatti pääsee kulkeutumaan TG30-altaista suoraan reaktorissa kiertävään primäärijäähdytteen veteen. Primääripiiristä sulfaattipitoisuuden kasvu havaitaan voimakkaampana, koska primääripiirin tilavuus on pienempi kuin TG30-altaiden yhteenlaskettu tilavuus. Korrelaatio TG30-altaiden ja primääripiirin sulfaattipitoisuuden välillä on havaittavissa esimerkiksi kuvien 22 ja 23 vuosien 2013 ja 2015 sulfaattipitoisuuksia vertailemalla. Loviisa 2:lla havaitaan sama käyttäytyminen sulfaattipitoisuuden suhteen kuin Loviisa 1:llä.



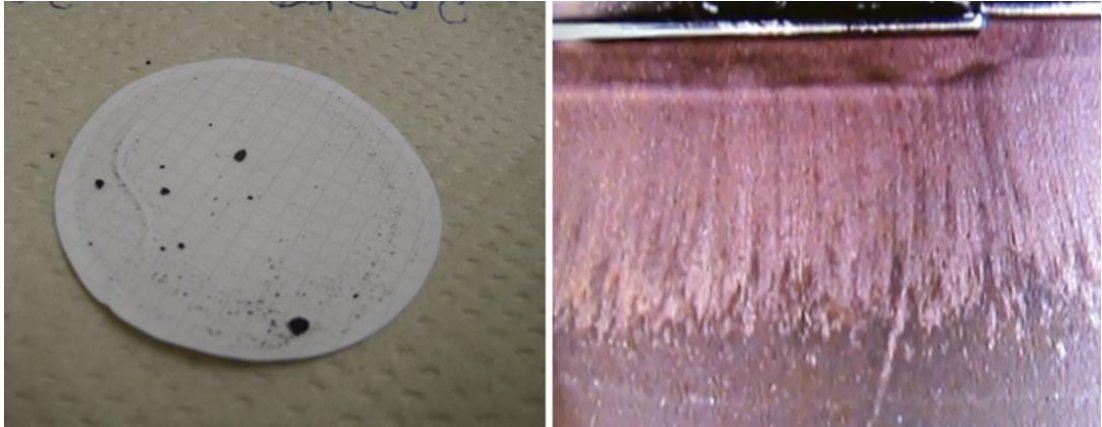
Kuva 23. Primäärijäähdytteen sulfaattipitoisuudet Loviisa 1:llä laitosyksikön vuosihuollon aikana vuosina 2010–2015.

Primäärijäähdytteen veden laadulla on ratkaiseva vaikutus polttoaineen eheyden turvaamiseksi. Primäärijäähdytteen veden tulisikin olla mahdollisimman puhdasta, eli vapaa

kaikesta liukoisesta ja suspendoituneesta korroosiomateriaalista, joka kerääntyy muuten polttoainesauvojen pintaan. [54] Loviisan voimalaitoksen kummallakin yksiköllä tehokäytön aikaiset epäpuhtauspitoisuudet ovat erittäin matalia. Epäpuhtauspitoisuudet kasvavat lähinnä vuosihuoltojen aikana, jolloin primääripiirin lämpötila on matala. Tällöin epäpuhtauksien vaikutukset materiaaleihin eivät ole niin merkittäviä. Epäorgaanisia suojoja, kuten natriumia, sulfaattia ja kloridia on kuitenkin kaikin keinoin pyrittävä pitämään matalana, jotta korroosion aiheuttamia ongelmia ei esiinny polttoainesauvojen huokoisessa pintarakenteessa tai järjestelmän muilla metallipinnoilla. Korroosiota voi esiintyä kahdella erilaisella mekanismilla: raerajakorroosiona (engl. Intergranular Corrosion, IGC) tai jännityskorroosiona (engl. Stress Corrosion Cracking, SCC) [54].

Korroosiotuotteet muodostavat aktivoituvia isotooppeja, jotka vapautuvat laitossyksikön alasajon ja jäähtymisen yhteydessä, kun laitossyksikköä ajetaan vuosihuoltoon. Tällöin aktivoituneet isotoopit ja nuklidit vapautuvat niin sanotun crud burstin yhteydessä, jossa pinnoilla olevat korroosiotuotteet lähtevät liikkeelle ja epäpuhtauspitoisuudet kasvavat. Korroosiotuotteiden lähtiessä liikkeelle niiden poistaminen onnistuu puhdistusjärjestelmien avulla. Tämä vähentää vuosihuollon aikaisia säteilyannoksia. Polttoaineen pinnalle kertyvät epäpuhtaudet voivat kuitenkin vahingoittaa polttoaineen pintakerrosta ja edistää polttoainevuotojen syntymistä. Epäpuhtaudet voivat myös johtaa CRUD:in aiheuttaman korroosion syntymiseen (engl. Crud Induced Localized Corrosion, CILC). [54] Tämän takia on tärkeää kiinnittää huomiota TM-puhdistusjärjestelmässä käytettävien hartsilaitteiden oikeaan valintaan, jotta korroosiota aiheuttavat sulfaattipitoisuudet saataisiin nykyistä paremmin hallintaan.

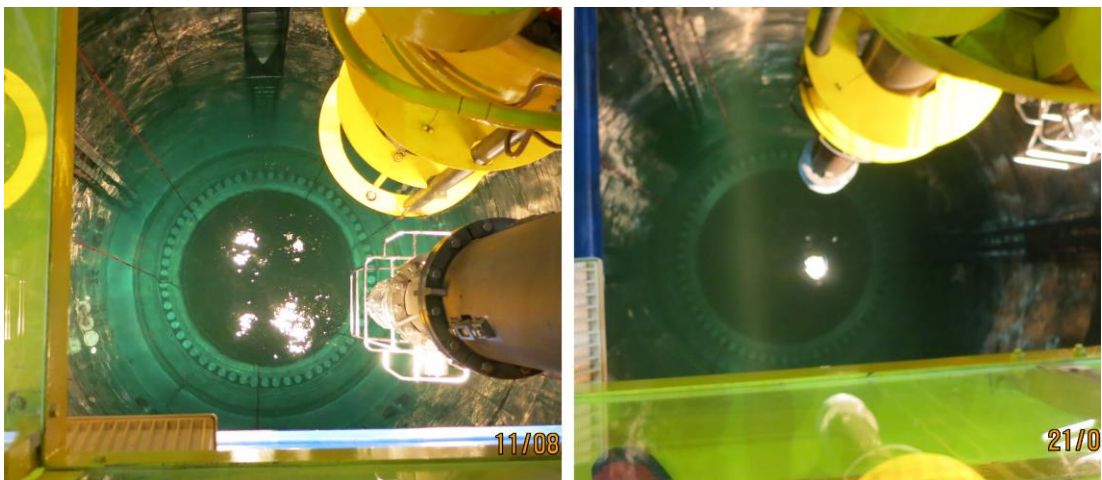
Korkeiden sulfaattipitoisuuksien lisäksi on havaittu, että Loviisa 2:n TH00B01-säiliössä havaitaan säännöllisin väliajoin kiintoainepartikkeleita. Kuvassa 24 on esitetty vuodelta 2011 oleva kuva membraanisuodattimesta Loviisa 2:n hätäsisävesisäiliön näytevedestä suodatetusta näytteestä, johon on kertynyt tummia kiintoainepartikkeleita. Loviisa 1:llä hätäsisävesisäiliöissä vastaavaa kiintoainepartikkelien esiintymistä ei ole havaittu. Kiintoainepartikkelit muistuttavat ulkonäöltään reaktorin paineastian pohjassa esiintyviä CRUD-partikkeleita, joten niiden alkuperä saattaisi hyvinkin olla reaktorialtaasta lähtöisin. Laitossyksikön vuosihuollossa TG30-altaita vajuutetaan TH00B01-säiliöihin, joten partikkelit voisivat teoriassa päätyä näihin säiliöihin. Toisaalta TM-puhdistusjärjestelmän ohjeessa on maininta, että järjestelmien ja laitosten väliset boorihappovesien siirrot tehdään TM-puhdistusjärjestelmän suodattimien kautta. [27, 28] Menettelyllä on tarkoitus ehkäistä mahdollisten epäpuhtauksien siirtymistä altaasta tai säiliöstä toiseen.



Kuva 24. Vasemmassa kuvassa Loviisa 2:n TH00B01-säiliön näytteestä havaittuja kiintoainepartikkeleita vuodelta 2011. Oikean puoleisessa kuvassa kuvakaappaus viideosta, jossa reaktorin paineastian pohjaa imuroidaan CRUD-partikkeleista puhtaaksi.

Eräänä vuonna havaittiin, että Loviisa 2:lta on päässyt TM-puhdistuslaitoksen ohi vesiä pumpun minimikiertolinjan kautta (kuva 16) suoraan TH00B01-säiliöön. Todennäköisesti näin on voinut käydä aiemminkin. Mikäli TM-puhdistusjärjestelmän kautta pääsee kaikesta huolimatta kuvassa 24 esitettyjä kiintoainepartikkeleita lävitse, voitaisiin tähän ehkä vaikuttaa ioninvaihtomateriaalin oikealla valinnalla.

Molempien laitossyksiköiden vuosihuolloissa reaktorihallissa sijaitsevat korkeapaineiset hätäisävesiakut (TH-akut, 4 kpl/laitossyksikkö) tyhjenetään reaktorialtaaseen reaktorin pinnannoston yhteydessä. Kuvassa 25 on havainnollistettu Loviisan voimalaitoksen vuosihuolloissa 2016 tehtyjä TH-akkujen purkaukskokeita, joissa reaktorikuilun pinta nostetaan tavoitetasoonsa. Vasemmassa kuvassa on Loviisa 1:n reaktorikuilu ja oikeassa kuvassa Loviisa 2:n reaktorikuilu. Kuvista nähdään, kuinka Loviisa 2:n pinnan nostossa vesi on huomattavasti sameampaa ja likaisempaa, kuin vastaavasti Loviisa 1:n TH-akkujen purkaukskokeen aikana.



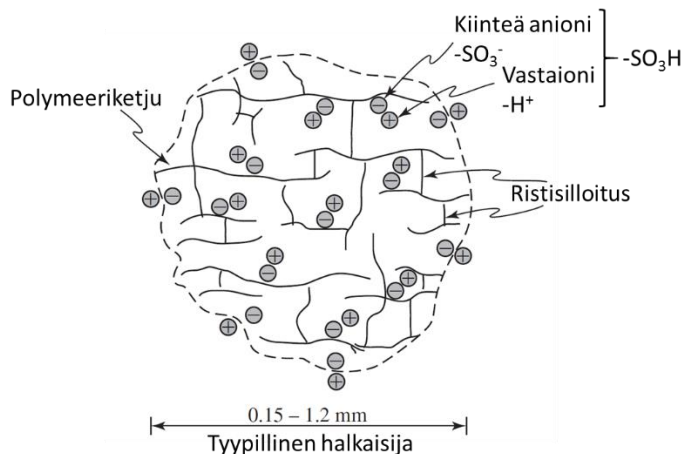
Kuva 25. Vasemmassa kuvassa Loviisa 1:n reaktorikuilu 11.8.2016 ja oikeassa Loviisa 2:n reaktorikuilu 21.9.2016 laitossyksiköiden vuosihuolloissa kuvattuna.

Todennäköisin syy Loviisa 2:n sameammalle reaktorikuilun vedelle on 1990-luvulla tehty koko primääripiirin dekontaminointi. Tämän on havaittu vaikuttavan reaktorissa olevien dummy-elementtien CRUD-partikkeleihin. Loviisa 2:lla on kaiken kaikkiaan enemmän kiintoainetta, joka lähtee liikkeelle TH-akkujen purkauskokeiden yhteydessä. Reaktorin pinnan noston jälkeen pyritään yleensä hyvin nopeasti saattamaan luvussa 3.4.5 esitelty allaspuhdistuslaitteisto puhdistamaan reaktorialtaan vettä. Allaspuhdistuslaitteistolla ei kuitenkaan välttämättä pystytä puhdistamaan kaikkia kiintoainepartikkeleita vedestä, sillä raskaammat partikkelit vajoavat reaktorialtaan pohjalle. Mitä ilmeisimmin nämä partikkelit voivat päätyä Loviisa 2:n TH00B01-säiliöön, josta niitä säännöllisin väliajoin havaitaan kuten vasemman puoleisesta kuvasta 24 käy ilmi. Reaktorihallissa käytöjen keskustelujen perusteella voidaan kuitenkin todeta, että tilanne on pysynyt vastaavana usean vuoden ajan.

4. IONINVAIHTOHARTSIT

4.1 Rakenne ja ominaisuudet

Ioninvaihtoon käytettävä hartsi valmistetaan polymeroimalla orgaanisia yhdisteitä huokoiseksi matriisiksi. Yleisin polymeeri, jota hartsimatriisissa käytetään, on ristosilloitettu polystyreeni, johon funktionaaliset ryhmät kuten sulfonihappo ($-\text{SO}_3\text{H}$) ja kvaternaarinen ammoniumhydroksidi ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$) ovat kiinnittyneet kovalenttisilla sidoksilla. Kovalenttisissa sidoksessa atomit jakavat sidoksen muodostavat elektronit keskenään. Divinyylibentseeniä (DVB) käytetään yleisesti styreenin ristosilloittajana. Mitä korkeampi ristosilloitusaste (DVB %) ioninvaihtohartsilla on, sitä paremmin ioninvaihtopartikkelit kestävät niihin kohdistuvaa rasitusta. Toisaalta korkea ristosilloitusaste hidastaa ioninvaihtohartsin kinetiikkaa, joka laskee diffuusiota ioninvaihtopartikkelin lävitse. [9]



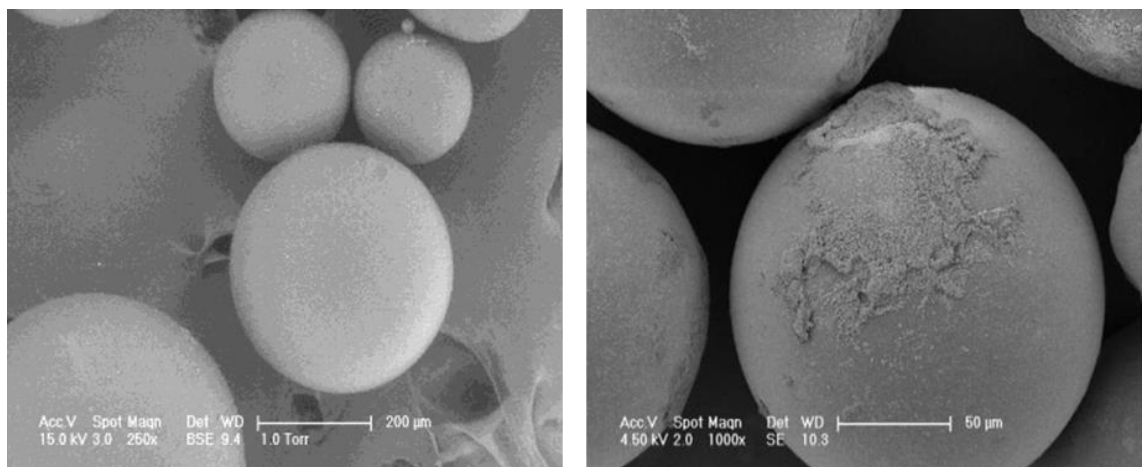
Kuva 26. Periaatekuva yksittäisestä kationinvaihtopartikkelista, joka on ristosilloitettu divinyylibentseenillä. Perustuu lähteeseen [9].

Kuvassa 26 on esitettyä yksittäisen kationinvaihtopartikkelin rakenne sekä sen tärkeimmät komponentit. Yksittäisen hartsiartikkelin koko vaihtelee tyypillisesti 0,15–1,2 mm välillä riippuen ioninvaihtohartsin laadusta ja valmistajasta. Hartsiartikkeli koostuu polymeeriketjuista, joita pitää kasassa niiden välinen ristosilloitus. Kuvan 26 tapauksessa polymeeriketjuun kiinnittyneet kiinteä anioni ja sen vastaioni muodostavat yhdessä sulfonihapporyhmän, jossa ioninvaihto tapahtuu. Funktionaalisten ryhmien määrä ioninvaihtopartikkelissa on rajallinen, joten niiden täytyessä tapahtuu ioninvaihtohartsin ehtyminen. Ioninvaihtohartsin ehtyminen vaihdettavan ionin suhteen tapahtuu aiemmin esitettyjen yhtälöiden 10–13 mukaisesti.

Ioninvaihtopartikkelit voidaan jakaa rakenteensa puolesta **geelimuotoisiin** ioninvaihtohartseihin sekä **makrohuokoisiin** ioninvaihtohartseihin. Ioninvaihtohartsin fyysisellä ra-

kenteella on vaikutusta ioninvaihtopartikkelien mekaaniseen kestävyys, turpoamisominaisuuksiin nesteessä, ioninvaihdontasapainoon ja ioninvaihdon kinetiikkaan. [7] Valittaessa ioninvaihtohartsia eri järjestelmiin on tarkasteltava useita erilaisia ominaisuuksia, kuten ioninvaihtomateriaalin fyysisistä rakennetta ja ristosilloitusastetta. Näiden lisäksi on huomioitava järjestelmien kemialliset ja fysikaaliset reunaehdot, joiden avulla voidaan löytää jokaiseen järjestelmään juuri oikeanlainen ioninvaihtoharts.

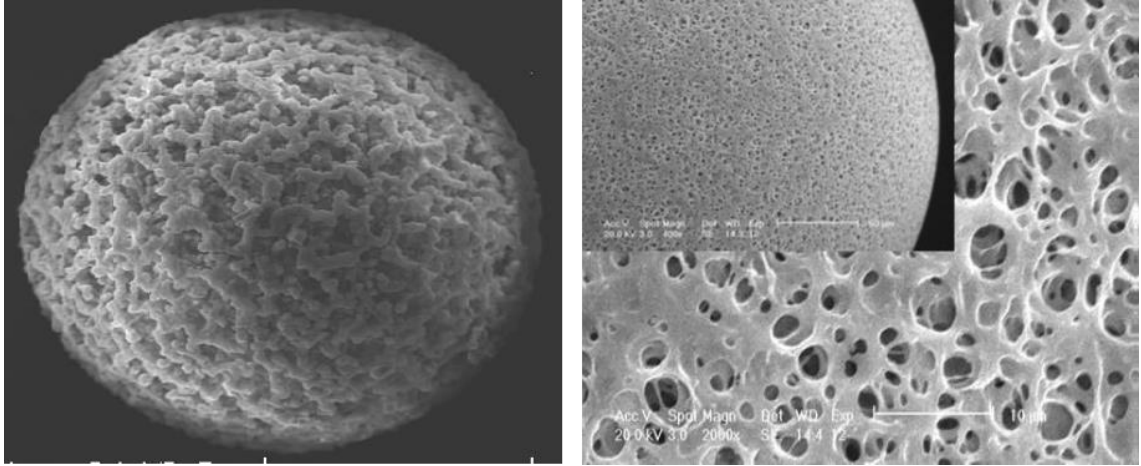
Kuvassa 27 on esitettyä geelimuotoisia ioninvaihtopartikkeleita kuvattuna elektronimikroskoopilla. Kuvasta 27 nähdään, kuinka geelimuotoisen ioninvaihtopartikkelin pinta on hyvin tasainen ja säännöllinen. Geelimuotoiset ioninvaihtohartsit ovat rakenteeltaan yleensä kiiltäviä, sileäpintaisia ja läpikuultavia. Läpikuultavuuden ansiosta valo pystyy kulkemaan geelimuotoisten ioninvaihtopartikkelien lävitse, josta ne erottaa makrohuokoisesta ioninvaihtohartsista. Geelimuotoisissa ioninvaihtohartsissa ristosilloitusaste näyttelee tärkeää osaa, sillä sen vaikutus ioninvaihtohartsin turpoamiseen on merkittävä. Alhaisen ristosilloitusasteen omaava geelimäinen ioninvaihtohartsit turpoaa enemmän, jonka takia suuret ionit diffundoituvat helpommin ja nopeammin ioninvaihtopartikkelin lävitse. Korkean ristosilloitusasteen omaava geelimuotoinen ioninvaihtohartsit turpoaa puolestaan vähemmän, jonka seurauksena suuret molekyylit ja ionit eivät diffundoitu välttämättä niin tehokkaasti kuin alhaisemman ristosilloituksen geelimuotoisissa ioninvaihtohartseissa. [7, 84]



Kuva 27. Geelimuotoisia ioninvaihtopartikkeleita mikroskooppikuvassa. [85]

Makrohuokoiset ioninvaihtohartsit ovat nimensä mukaisesti hyvin huokoisia ja ne sisältävät paljon erilaisia onkaloita. Makrohuokoisen ioninvaihtopartikkelin mikroskooppikuva on esitetty kuvassa 28. Kuvasta 28 nähdään kuinka ioninvaihtopartikkelin pinta on hyvin epätasainen ja täynnä pieniä reikiä, jotka helpottavat suurien molekyylien diffuusiota ioninvaihtohartsin lävitse. Makrohuokoisen ioninvaihtohartsin sisältämien onkaloiden ansiosta sen pinta-ala on huomattavasti suurempi kuin geelimäisellä ioninvaihtohartsilla. Tämän lisäksi makrohuokoinen ioninvaihtohartsit kestää paljon paremmin osmoottista shokkia, jolla tarkoitetaan käytännössä ioninvaihtohartsin jatkuvaa kutistumista ja turpoamista. Osmoottista shokkia esiintyy tilanteissa, joissa puhdistettavan liuoksen

suolakonsentraatio vaihtelee, koska nesteen suolapitoisuus vaikuttaa ioninvaihtohartsin kykyyn imeä itseensä nestettä. Osmoottinen shokki voi saada ioninvaihtopartikkelin hajoamaan tai murtumaan. [7, 84] Ioninvaihtopartikkelien hajotessa yhä pienemmiksi partikkeleiksi suodattimien paine-ero kasvaa. [9]



Kuva 28. Makrohuokoinen ioninvaihtopartikkeli mikroskooppikuvassa. [86]

Makrohuokoisen ioninvaihtohartsin ristosilloitusaste on aina huomattavasti korkeampi kuin tavallisen geelimuotoisen ioninvaihtohartsin, koska ilman korkeaa ristosilloittamista huokoinen ioninvaihtopartikkeli luhistuisi kasaan. Ioninvaihtopartikkelin huokoisuudella on kuitenkin erilaisia hyviä ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää erilaisissa järjestelmissä. [84] Ioninvaihtopartikkelien huokoisuutta lisäämällä voidaan vaikuttaa muun muassa seuraaviin ominaisuuksiin [82]:

1. Ioninvaihtopartikkeleista tulee elastisempia, jonka seurauksena ioninvaihtopartikkelien kyky vastustaa osmoottista shokkia ja mekaanista rasitusta lisääntyvät
2. Ioninvaihtopartikkelin pinta-ala kasvaa, jonka ansiosta ioninvaihto on tehokkaampaa, koska diffuusio ioninvaihtopartikkelin läpi on nopeampaa
3. Pinta-alan kasvaessa kolloidisten partikkelien ja metallisen kolloidisessa muodossa esiintyvien isotooppien poistaminen liuoksesta paranee
4. Ioninvaihtopartikkelin rei'issä ei ole funktionaalisia ryhmiä, jossa ioninvaihto tapahtuisi. Tämä alentaa ioninvaihtokapasiteettia, ellei ristosilloitusastetta (DVB %) lisätä.

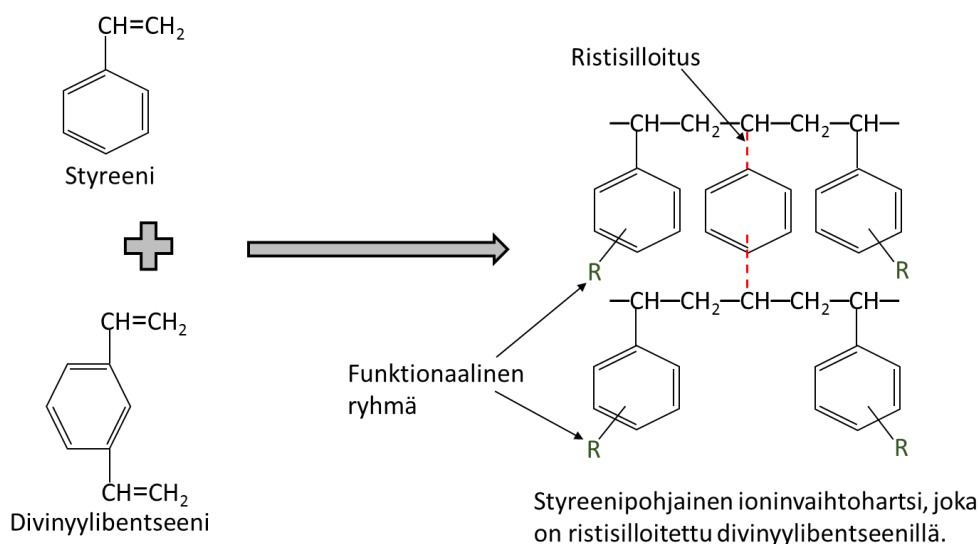
Kuvien 27 ja 28 ioninvaihtohartseja vertaillen voidaan hyvin ymmärtää, kuinka esimerkiksi kiintoainepitoisen veden puhdistaminen makrohuukoilla hartseilla on tehokkaampaa. Oikean puoleisesta kuvasta 27 nähdään, kuinka kiintoainetta on adsorboitunut geelimäisen ioninvaihtohartsin pintaan. Geelimäisessä ioninvaihtopartikkelin pinta on kuitenkin hyvin tasainen, jonka seurauksena kolloidisten partikkelien ja kiintoaineen kiinnittyminen voi olla löyhempää kuin ionisessa muodossa esiintyvien alkuaineiden. Muun muassa tästä syystä makrohuukoista ioninvaihtohartseja suositellaan käytettäväksi geelimäisen ioninvaihtohartsin päällä, koska makrohuukoilla ioninvaihtohartseilla pystytään poistamaan tehokkaammin kiintoainetta sekä erilaisia kolloidisia yhdisteitä. Kiintoai-

nepartikkelit pystyvät diffundoitumaan osittain makrohuokoisen ioninvaihtohartsin lävitse, jolloin kiintoaine jää loukkuun ioninvaihtopartikkelin sisään. Makrohuokoisella ioninvaihtohartsilla pystytään vaikuttamaan erityisesti partikkeleihin, joiden kokoluokka on alle 100 nm. [54]

Yleisesti ottaen makrohuokoisen ioninvaihtohartsin kyky puhdistaa korkeamman molekyylipainon omaavia yhdisteitä on parempi, kun taas geelimuotoinen korkeasti ristosilloitettu ioninvaihtoharts poistaa paremmin pienemmän molekyylipainon omaavia yhdisteitä. [54] Käytettäessä samanaikaisesti kummankin rakenteen omaavaa ioninvaihtohartsia saadaan molempien hartsilaatujen hyvät ominaisuudet esille.

4.1.1 Funktionaaliset ryhmät

Kuvassa 29 on havainnollistettu styreenin ja divinyylibentseenin välistä reaktiota, joita käytetään lähtöaineina vahvan kationin- ja anioninvaihtohartsin valmistamisessa. Bentseenirenkaaseen kiinnittyvät funktionaaliset ryhmät on esitetty kuvassa R –symbolein. Ioninvaihtohartsin valmistusprosessilla pystytään vaikuttamaan funktionaalisen ryhmän muodostumiseen. Valmistettaessa kationinvaihtohartsia käsitellään hartsimatriisia vahvalla rikkihapolla (H_2SO_4), jonka seurauksena funktionaaliseksi ryhmäksi saadaan sulfohapporyhmä. Anioninvaihtohartsia valmistetaan tekemällä sille klorometylaatio ja tämän jälkeen aminointi. Näiden prosessien jälkeen vahvan kationin- ja anioninvaihtohartsin perusrakenne on kuitenkin samanlainen, mutta funktionaalinen ryhmä on eri. [7]



Kuva 29. Styreenipohjaisen ioninvaihtohartsin valmistaminen. Perustuu lähteisiin [7, 82]

Kuvassa 29 havainnollistetaan punaisella katkoviivalla keskimmäisestä bentseenirenkaasta lähteviä ristisilloja, jotka pitävät divinyylibentseenillä ristosilloitetun polymeerirakenteen kasassa. Mikäli ristosilloitus syystä tai toisesta heikkenee, tapahtuu tämän seurauksena sidoksen katkeaminen. Vetyperoksidin tiedetään olevan voimakkaasti hapettava

aine, joka saa kyseisen ristosilloituksen katkeamaan helposti [75]. Kationinvaihtohartsin kohdalla tämä tarkoittaa sulfonihapporyhmän joutumista puhdistettavaan nesteeseen. Tämä pitäisi pystyä havaitsemaan kohonneina sulfaattipitoisuuksina, riippuen millaisessa muodossa katkennut hiilivetyryhmä esiintyy puhdistettavassa liuoksessa. Koska katkeava ryhmä koostuu myös suurimmaksi osaksi hiilivedystä, pitäisi kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) määrän kasvaa hiilivetyryhmän joutuessa ympäröivään nesteeseen.

4.1.2 Kokonaisorgaaninen hiili (TOC)

Kokonaisorgaaninen hiili (TOC) on yhdistelmä erilaisia orgaanisia yhdisteitä, joilla on erilainen alkuperä. Osa orgaanisista yhdisteistä voi esiintyä liuoksessa ionittomassa muodossa, jolloin niiden poistaminen ioninvaihdolla ei ole mahdollista. Ioninvaihdon tehokkuus TOC:in poistamisen suhteen riippuukin siitä, minkä tyyppisistä yhdisteistä on kyse ja minkälaisessa muodossa liuennut kokonaisorgaaninen hiili nesteessä esiintyy. Ioninvaihtohartsin hajotessa kokonaisorgaanisen hiilen määrä kasvaa, koska liuokseen päätyy orgaanista hiiltä erilaisissa muodoissa. [54, 75]

Kokonaisorgaaninen hiili on ongelmallinen, koska epäpuhtautena esiintyvät kloridi- ja sulfaatti-ionit voivat esiintyä liuoksessa epäorgaanisesti (ionisesti) kloridina ja sulfaattina, mutta myös orgaanisesti sitoutuneena kloridina- ja sulfaattina. Kirjallisuudessa orgaanisesti sitoutuneesta kloridista- ja sulfaatista käytetään lyhenteitä Organically Bound Chloride (OBCl) ja Organically Bound Sulfate (OBS). [54] Toisin sanoen, orgaanisesti sitoutunut sulfaatti- tai kloridi pääsee ioninvaihtimen lävitse kokonaisorgaanisen hiilen mukana, vaikka ionikromatografisten mittausten perusteella vaikuttaa siltä, että sulfaattia tai kloridia ei havaita. Orgaanisesti sitoutuneita yhdisteitä (OBCl ja OBS) ei voida havaita ionikromatografilla, koska ne eivät esiinny ionisessa muodossa. Nämä yhdisteet hajoavat termisesti tai radiolyytisesti primäärijäähdytteessä ja polttoainealtaissa, jossa ne tuottavat kloridi- ja sulfaatti-ioneita. Orgaanisesti sitoutuneista kloridi- ja sulfaatti-ioneita merkitään myös lyhenteellä TOX (engl. Total Organic Hetero-atoms, TOX), jossa X-symboli viittaa sulfaatti- tai kloridi-ioniin. [54]

4.1.3 Ristosilloitus

Geelimuotoisen ioninvaihtohartsin ristosilloitusaste on tyypillisesti noin 8 % divinyyli-bentseenin suhteen. Makrohuokoisilla ioninvaihtohartseilla kyseinen ristosilloitusaste vaihtelee 15–30 % välillä. Ristosilloitus antaa ioninvaihtohartseille niiden luontaisen fyysisen vahvuuden, mutta vaikuttaa myös ioninvaihtopartikkelin kykyyn imeä itseensä nestettä. Liian alhainen ristosilloitusaste tekee hartsi-partikkelista pehmeän, jonka seurauksena se saattaa hajota helpommin. Mikäli ristosilloitusaste on liian korkea hartsi-partikkelista tulee hauras, ioninvaihdon kinetiikka hidastuu ja ioninvaihdon tasapaino kulkee epäedulliseen suuntaan. [7] Ristosilloitusasteen kasvattaminen muuttaa seuraavia ominaisuuksia [82]:

1. Ioninvaihtopartikkeleista tulee mekaanisesti kestävämpiä, mutta vähemmän elastisia
2. Ioninvaihtopartikkelin rakenteesta tulee tiheämpi, jolloin kosteuspitoisuus laskee
3. Ioninvaihtopartikkelien tiheys ja massa kasvavat
4. Ioninvaihtopartikkelin kokonaiskapasiteetti ja selektiivisyyskerroin kasvavat
5. Ioninvaihtopartikkelien kyky sietää haastavia olosuhteita (hapettavat, radioaktiiviset, kuumat) kasvavat.

Ristisilloitus on tärkein ominaisuus joka vaikuttaa ioninvaihtopartikkelin rakenteellisiin ominaisuuksiin. Kostean ioninvaihtohartsin vesipitoisuus on kääntäen verrannollinen hartsipartikkelin ristisilloitusasteeseen. Mitä heikommin ristisilloitetusta ioninvaihtohartsista on kyse, sen enemmän hartsipartikkeli turpoo ja imee itseensä nestettä. Mittaamalla ioninvaihtohartsin kosteuspitoisuutta, pystytään päättämään kuinka ristisilloittunut ioninvaihtopartikkeli on. [9] Tietoa voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi laboratorioissa tehtävissä mittauksissa, jossa ioninvaihtopartikkelit altistetaan esimerkiksi hapettaville olosuhteille kuten vetyperoksidille. Ristisilloituksen katketessa ioninvaihtopartikkelien kosteuspitoisuus kasvaa, joka pystytään havaitsemaan laboratoriomittauksien perusteella. Ioninvaihtopartikkelin vesipitoisuus voidaan esittää kaavalla 22.

$$\% DC = \frac{DW}{WW} * 100 \% \quad (22)$$

Kaavassa 22 symbolilla % DC (engl. Dry Content, DC) ilmaistaan ioninvaihtohartsin kuiva-ainepitoisuutta prosentteina ja kirjainyhdistelmällä DW (engl. Dry Weight, DW) puolestaan ioninvaihtohartsin kuivapainoa. Vastaavasti symboli WW (engl. Wet Weight, WW) tarkoittaa ioninvaihtohartsin märkätainoa. Kuiva-ainepitoisuus voidaan määrittää helposti punnitsemalla ioninvaihtohartsin ennen ja jälkeen 105 °C lämpökaapin, jolloin ioninvaihtopartikkeleista poistuu niihin absorboitunut neste. [9] Kyseinen menettely voidaan suorittaa myös erilaisten halogeenikuivaimien avulla käyttämällä ioninvaihtohartsseille tarkoitettua kuivausohjelmaa, jota käytetään tässä työssä hyväksi. Laitteisto laskee kuiva-ainepitoisuuden (% DC) edellä esitetyllä kaavalla 22. [83]

Edellä esitetyssä luettelossa kohdassa 3. esitettiin selektiivisyyskerroimen kasvaminen ristisilloitusasteen (DVB %) kasvaessa. Esimerkiksi suhteellinen affiniteetti cesiumiin ja kobolttiin kasvaa, kun ristisilloitusastetta kasvatetaan. Käytännössä tämä tarkoittaa, että korkeammin ristisilloitetulla kationinvaihtohartsilla kyseisten radioaktiivisten isotooppien poistaminen on tehokkaampaa. [54] Pelkkä ristisilloitusasteen kasvattaminen ei kuitenkaan yksistään riitä parempaan puhdistustehokkuuteen, vaan ioninvaihtohartsin fyysisellä rakenteella on myös vaikutusta erilaisten radioaktiivisten isotooppien ja molekyylien poistamiseen liuoksesta, kuten luvussa 4.1 todettiin.

4.2 Käytössä olevat ioninvaihtohartsit

Loviisan voimalaitoksen primääripiirin kaikissa puhdistusjärjestelmissä käytetään tällä hetkellä Puroliten valmistamaa NRW100-kationinvaihtohartsia ja saman valmistajan NRW400-anioninvaihtohartsia. Molemmat käytössä olevat ioninvaihtohartsit ovat rakenteeltaan geelimäisiä divinyylibentseenillä ristosilloitettuja ioninvaihtohartseja. Molempien ioninvaihtohartsien toimintaperiaate, funktionaaliset ryhmät ja ionimuodot ovat samat kuin luvussa 3.1.2 kuvattiin. Käytössä olevien ioninvaihtohartsien perustiedot on esitetty taulukossa 8. Taulukon tiedoista nähdään, että käytetyt ioninvaihtohartsit ovat perusominaisuuksiltaan lähellä toisiaan. Suurimpana erona huomataan, että NRW400-anioninvaihtohartsin kapasiteetti on noin puolet NRW100:n kapasiteetista.

Taulukko 8. Nykyisin käytössä olevien ioninvaihtohartsien perustiedot. [87]

Näyte	NRW100	NRW400
Muoto	gel	gel
Partikkelikoko [μm]	425–1200	425–1200
Käyttölämpötila [$^{\circ}\text{C}$]	≤ 120	≤ 100
Kapasiteetti [eq/l]	1,8	1,0
Kosteussisältö [%]	51–55	48–54
Ristosilloitusaste [%]	8	-

NRW100- ja NRW400-ioninvaihtohartsit on valittu järjestelmiin lähinnä hintansa puolesta, sillä varsinaista vertailua muihin ioninvaihtohartseihin esimerkiksi puhdistustehokkuuden puolesta ei ole suoritettu. Osaltaan tämä johtuu siitä, että molemmilla laitostyösköillä on paljon erilaisia puhdistusjärjestelmiä. Tämän lisäksi usean eri ioninvaihtohartsilaadun pitäminen varastossa aiheuttaa haasteita logistiikan puolesta, sillä kyseistä laatua on oltava aina varastossa kun ioninvaihtohartsin kapasiteetti loppuu. NRW100- ja 400-ioninvaihtohartsit ovat olleet käytössä vuosikausia, koska aiemmin ei ole ollut paljon varteenotettavia vaihtoehtoja. Viimeisimpinä vuosikymmeninä uusia ioninvaihtomateriaaleja on kuitenkin tullut markkinoille siinä määrin, että niiden hyödynnettävyyttä ja käytettävyyttä puhdistusjärjestelmissä on syytä tutkia. Yhä enemmän kehitys menee suuntaan, jossa erilaisiin järjestelmiin kehitetään yksilöllisiä ioninvaihtomateriaaleja.

4.3 Kokeelliseen osuuteen tilatut ioninvaihtohartsit

Valmistautuminen kokeelliseen osioon aloitettiin jo hyvissä ajoin kahden ensimmäisen viikon aikana diplomityön suunnitelman kirjoittamisen yhteydessä. Työn alkuvaiheessa käytiin läpi yli 65 ioninvaihtohartsin tiedot, jotka kerättiin Excel-tilaukseen vertailua varten. Hartsien vertailussa pyrittiin löytämään juuri TM- ja TD63-järjestelmiin sopivimmat ioninvaihtohartsit, joten vertailussa tukeuduttiin vahvasti valmistajien Internet-sivuilta löytyviin tietoihin kyseisistä ioninvaihtohartseista [87, 88]. Vertailun perusteella tilattiin kahdelta eri valmistajalta (Purolite ja Dow Chemical Company) yhteensä 12 eri-

laista ioninvaihtohartsia, joista 5 oli anioninvaihtohartseja ja 7 kationinvaihtohartseja. Tilatuista ioninvaihtohartseista puolet olivat geelimuotoisia ioninvaihtohartseja ja puolet makrohuokoisia ioninvaihtohartseja. Jokaista ioninvaihtohartsia toimitettiin 2–3 L erä. Referenssinä kokeissa käytettiin aiemmin luvussa 4.2 esiteltyjä NRW100- ja NRW400 -ioninvaihtohartseja. Tilattujen ioninvaihtohartsien tietoja on esitetty taulukoissa 9 ja 10. NRW-alkuiset ioninvaihtohartsit ovat Puroliten valmistamia ja IRN-alkuiset Dow Chemical Companyn valmistamia.

Taulukko 9. Tilattujen anioninvaihtohartsien tärkeimmät tiedot. [87, 88]

Näyte	NRW8000	IRN78	NRW5010	NRW5070	IRN9766
Muoto	gel	gel	macro	macro	macro
Partikkelikoko [μm]	570 \pm 50	580–680	425–1200	425–1200	600–840
Käyttölämpötila [$^{\circ}\text{C}$]	≤ 100	≤ 120	≤ 100	≤ 100	-
Kapasiteetti [eq/l]	1,3	1,1	0,4	1,0	$\geq 0,85$
Kosteussisältö [%]	40–45	54–60	70–75	50–55	66–75

Taulukoiden 9 ja 10 tiedot on kerätty ioninvaihtohartsien valmistajien sivuilta, jossa ei ole kaikkia tietoja suoraan saatavilla. Esimerkiksi ioninvaihtohartsien ristosilloitusasteesta koskevat tiedot eivät ole yleisesti julkista tietoa. Tiedot NRW-kationinvaihtohartsien ristosilloitusasteista (taulukko 10) on saatu vuoden 2012 sähköpostiviestistä [89], jolloin tietoja vielä jaettiin avoimemmin eteenpäin. IRN-kationinvaihtohartsien ristosilloitusasteesta ei toimitettu tietoja yhteydenottopyynnöistä huolimatta. Taulukoiden 9 ja 10 tietoja vertailemalla huomataan, että tilatuista ioninvaihtohartseista korkein ioninvaihtokapasiteetti on NRW8000-anioninvaihtohartsilla ja NRW1180-kationinvaihtohartsilla. Ioninvaihtohartsien yhteydessä toimitettujen analyysitodistusten perusteella voidaan kuitenkin todeta, että IRN-alkuisissa ioninvaihtohartseissa kokonaiskapasiteetti on yleensä aina Internet-sivuilla ilmoitettua korkeampi.

Taulukko 10. Tilattujen kationinvaihtohartsien tärkeimmät tiedot. [87–89]

Näyte	NRW1180	IRN99 H	IRN97 H	IRN77	NRW160	NRW1600	IRN9652
Muoto	gel	gel	gel	gel	macro	macro	macro
Partikkelikoko [μm]	425–1200	350–850	300–850	600–700	425–1200	570 \pm 50	600–800
Käyttölämpötila [$^{\circ}\text{C}$]	≤ 120	$\leq 60^*$	≤ 120	≤ 120	≤ 120	≤ 120	-
Kapasiteetti [eq/l]	2,6	2,4	2,0	1,8	2,1	2,1	$\geq 1,95$
Kosteussisältö [%]	30–35	37–43	45–51	49–55	43–48	43–48	-
Ristosilloitusaste [%]	18	-	-	-	16	16	-

Taulukoiden tietoja vertaillen huomataan, että Puroliten valmistamien ioninvaihtohartsien yleinen partikkelikoko vaihtelee 425–1200 μm välillä, lukuun ottamatta anionimuotoista NRW8000 ja kationimuotoista NRW1600 ioninvaihtohartsia, joiden partikkelikoko on 570 \pm 50 μm . Dow Chemical Companyn valmistamat IRN-ioninvaihtohartsien partikkelikoko on pääsääntöisesti pienempi kuin Puroliten vastaavilla ioninvaihtohartseilla. Partikkelikoon voisi ajatella vaikuttavan ioninvaihdon kinetiikkaan, joten tämä on hyvä

huomioida eroavaisuutena kahden eri valmistajan ioninvaihtohartseja vertaillen. Korkeasti ristosilloitetulla IRN99 H kohdalla tähdellä merkitty tulos kertoo käyttölämpötilan, mutta valmistajan sivuilla [88] ei kerrota maksimikäyttölämpötilaa muiden ioninvaihtohartsien tapaan. Tämän voisi kuitenkin olettaa olevan samaa luokkaa, kuin matalammin ristosilloitetulla IRN97 H ioninvaihtohartsilla.

Dow Chemical Companyn valmistamia IRN77- ja IRN78 ioninvaihtohartseja ei testattu ajan puutteen vuoksi, sillä niitä voidaan pitää vastaavina ioninvaihtohartseina kuin Puraliten NRW100- ja NRW400-ioninvaihtohartseja. Tämän lisäksi kyseisiä IRN-ioninvaihtomassoja on käytetty 2000-luvulla eri järjestelmissä, joka käy myös ilmi liitteen 1 tiedoista. Tässä työssä keskitytään enemmän uuden sukupolven ioninvaihtohartsien hyödynnettävyyteen ja käytettävyyteen TM- ja TD63-järjestelmissä. Mikään ei kuitenkaan estä IRN77- ja IRN78-ioninvaihtohartsien testaamista tämän työn jälkeen.

5. KOKEELLISET MENETELMÄT

5.1 Analysointilaitteet- ja menetelmät

5.1.1 Metrohm 905 Titrande automaattititraattori

Näytteiden boorihappopitoisuudet määritettiin Metrohm automaattititraattorin avulla, jossa on valmiit ajo-ohjelmat eri boorihappopitoisuuden omaaville näytteille. Laitteiston käytössä ja kalibroinnissa noudatettiin laitteiston analyysilaitteohjetta [98]. Näytteiden analysoinnissa käytettiin valmiiksi määritettyä ajo-ohjelmaa "H₃BO₃, isot, neutraalit, EKV" puhtaille ja tunnetuille näytteille. Menetelmässä dekanterilasiin punnitaan noin 10 g näytettä, joka titrataan ekvivalenttipisteeseen 0,5 mol/l vahvuisella natriumhydroksidiliuoksella. Boorihappo on hyvin heikko yhden arvoinen happo, jonka takia laitteisto lisää näytteen joukkoon mannitolia. Mannitoli muodostaa yhdessä boorihapon kanssa mannitolikompleksin, jonka happovakio on huomattavasti suurempi kuin pelkän boorihapon. [8] Laitteisto laskee automaattisesti natriumhydroksidin titrauskulutuksen perusteella liuoksessa olevan boorihappopitoisuuden ja ilmoittaa sen yksikössä g/kg.

5.1.2 Radiometer CDM230 johtokykyanalyysointilaitteisto

Veteen liuenneiden ionien määrää ja veden puhtautta seurattiin veden sähkönjohtavuutta eli konduktiivisuutta mittaamalla. Sähkönjohtavuusmittaukset tehtiin CDM230 johtokykyanalyysointilaitteistolla, joka mittaa näytteen konduktanssia. Konduktanssi muutetaan konduktiivisuudeksi kertomalla konduktanssi kalibroinnissa määritetyllä kennovakion arvolla. Johtokykyanalyysointilaitteistolle kalibroitettiin uusi kennovakio 7 vuorokauden välein 0,05 % NaCl-standardilla. Kalibrointi tehtiin laitteiston analyysilaitteohjeen mukaisesti [99]. Laitteisto ilmoittaa liuoksen sähkönjohtavuuden yksikössä $\mu\text{S}/\text{cm}$.

5.1.3 Shimadzu TOC-L hiilianalysointilaitteisto

Kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) pitoisuudet määritettiin Shimadzu TOC-L hiilianalysointilaitteistolla, jonka toimintaa ja käyttöä kuvataan laitoksen sisäisessä analyysilaitteohjeessa [42]. Hiilianalysointilaitteisto on kalibroitu 0–500 $\mu\text{g}/\text{L}$ alueelle. Näytteistä tehdään tarvittaessa laimennoksia, mikäli suurimman standardin yli meneviä pitoisuuksia havaitaan analysoitavissa näytteissä. Jokaisen analysointikerran yhteydessä näytteenä ajetaan puhdasta vettä sekä standardeja, joilla varmennutaan hiilianalysointilaitteiston luotettavasta toiminnasta.

TOC-pitoisuuden määrittäminen perustuu näytteen hapettamiseen korkean lämpötilan polttoputkessa, jossa näyte kuumennetaan 680 °C lämpötilaan katalyytin läsnä ollessa. Näytteen

sisältämä kokonaishiili (engl. Total Carbon, TC) hajoaa tai reagoi katalyyttisen polton seurauksena, jolloin muodostuu hiilidioksidia. Hiilidioksidi kulkeutuu puhtaan synteettisen ilman mukana (kantajakaasu) ensin epäorgaanisen hiilen reaktioastiaan, jonka jälkeen se jatkaa matkaansa elektroniseen kuivaimen jäädytettäväksi ja kuivattavaksi. Tämän jälkeen kantajakaasu jatkaa matkaansa detektorille, joka on spesifinen CO₂:lle. Detektorilla hiilidioksidi tuottaa analogisen signaalin, jonka detektori muuttaa piikiksi jonka pinta-ala voidaan laskea. Piikin pinta-ala on suoraan verrannollinen näytteen sisältämään hiilen määrään. TOC:in analysoinnissa käytettiin NPOC-menetelmää, jossa kaikki näytteet hapotettiin suolahapolla ja kuplitettiin ennen niiden injektointia instrumenttiin. Kuplituksen tarkoituksena on poistaa näytteestä liuennut hiilidioksidi, kun taas hapotuksella pyritään estämään muun muassa emäksisten näytteiden aiheuttama detektorin herkkyyspieneneminen. [42]

5.1.4 Dionex DX-120 ja DX-500 ionikromatografrit

Anioniset epäpuhtaudet määritettiin Dionex DX-500 ionikromatografilla ja kationiset yhdisteet DX-120 laitteistolla. Molempien analysaattoreiden käyttö perustuu laitoksen sisäisiin analyysilaitteohjeisiin [80, 97]. Ionikromatografiassa hartsilla täytetyn kolonnin läpi ajetaan eluenttia, jonka tehtävänä on toimia liikkuvana faasina. Eluentin kulkiessa kolonnin läpi tapahtuu näytteen komponenttien jakautumista paikallaan pysyvän faasin ja liikkuvan faasin välillä. Nesteessä eli liikkuvassa faasissa aineet pyrkivät adsorboitumaan kiinteän aineen pintaan. Tämän seurauksena erilaiset molekyylit kulkevat kolonnin läpi eri nopeudella, jonka takia aineet voidaan erottaa toisistaan. Menetelmässä mitataan liuoksen sähkönjohtavuutta ajan funktiona, jonka perusteella laite piirtää piikin jokaisesta liuoksen sisältämästä ionista erikseen. Retentioajan ja laitteeseen ajatun standardin perusteella pystytään määrittämään mistä ionista on kyse. [8] Retentioaika on jokaiselle ionille ominainen, jolla tarkoitetaan aikaa jonka kuluttua aine on kulkeutunut kolonnin lävitse.

Mikäli sulfaatti tai joku muu anioni on sitoutuneena orgaaniseen aineeseen (TOC), sitä ei pystytä havaitsemaan ionikromatografiaan perustuvalla mittausmenetelmällä ilman näytteen erillistä käsittelyä. Tässä työssä näytteen erillistä käsittelyä ei tehty, koska tarvittavaa laitteistoa ei ollut käytettävissä. Jotkin ionit, kuten asetaatti- (CH₃COO⁻) ja formiaatti (HCOO⁻) ovat esimerkkejä yhdisteistä, jotka voidaan havaita ionikromatografilla erillisinä yhdisteinä, mutta näkyvät myös kokonaisorgaanista hiiltä mittaamalla.

5.1.5 PerkinElmer Lambda25 spektrofotometrilaitteisto

Piidioksidin määrittäminen suoritettiin laboratorion sisäisen analyysilaitte- ja menetelmäohjeiden [78, 100] mukaisesti Lambda25 spektrofotometrilaitteistolla. Piidioksidin määrittäminen tehtiin valmiiksi määritettyä ajo-ohjelmaa "SiO₂_suuret_prim.piiri" apuna käyttäen, joka on tarkoitettu suuren piipitoisuuden omaaville yhdisteille. Piitä sisältävästä 1000 µg/l käyttöstandardista laimennettiin muovisiin 50 mL:n mittapulloihin standardit vastaten 25,

50, 100 ja 200 µg/l piipitoisuuksia. Lopussa ajettiin kalibroitistandardeja normaaleina näytteitä, joilla varmennuttiin laitteiston antamien tulosten oikeellisuus. Standardeihin ja näytteisiin lisättiin 1 ml 2 M rikkihappoliuosta, 1 ml ammoniummolybdaattiliuosta ja 1 ml pelkistinliuosta. Happamassa ympäristössä ammoniummolybdaatti pelkistyy heteropoly-siniseksi kutsutuksi yhdisteeksi, jonka sininen väri voidaan mitata spektrofotometrin avulla. Liuoksiin muodostuneen sinisen värin intensiteetti on suoraan verrannollinen liuoksen sisältämään piidioksidin määrään [79].

5.1.6 Mettler Toledo HX204 Halogeenikuivain

Kationinvaihtohartsien kosteuspitoisuudet määritettiin halogeenikuivaimella Mettler Toledo HX204. Kosteuspitoisuudet laskettiin vähentämällä laitteen antama kuiva-ainepitoisuus sadasta prosentista. Ennen ioninvaihtohartsien punnitsemista halogeenikuivaimen, asetettiin suppiloon suodatinpaperi johon ioninvaihtohartsia siirrettiin kertakäyttölusikalla tarvittava määrä. Ioninvaihtohartsin annettiin asettua suodatinpaperissa noin 5 minuutin ajan, jonka aikana ioninvaihtohartsista imeytyi ylimääräinen irtovesi suodatinpaperiin ja suppilon kautta dekanterilasiin. Toimenpiteen tarkoituksena oli estää irtoveden siirtyminen halogeenikuivaimen, joka olisi voinut vääristää punnitustuloksia, sillä tarkoituksena oli punnita vain kostea hartsia eikä vettä.

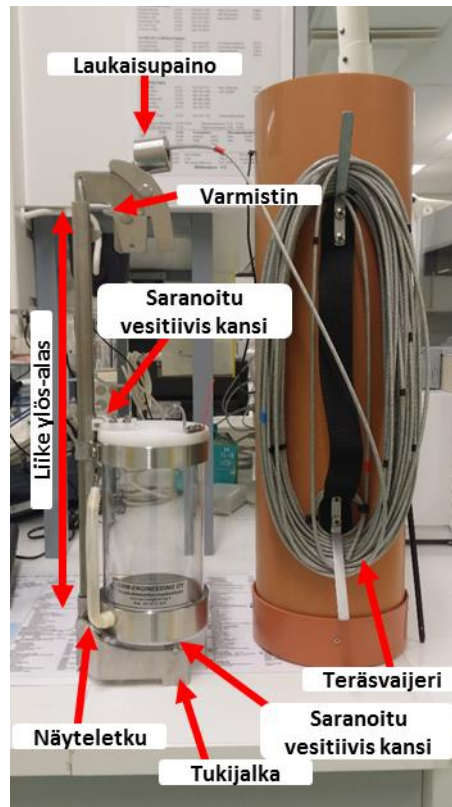
Kuiva-ainepitoisuuden määrittämisessä käytettiin apuna laitteistolle laadittua ohjetta [83], jossa on esitetty erillisen hellän kuivauksen ohjelma ioninvaihtohartsien kosteuspitoisuuksien määrittämiselle. Kuiva-ainepitoisuudet oli määritettävä, jotta kokeita varten voitiin punnita yhtä suuret määrät ioninvaihtohartsia. Hellän kuivauksen aikana lämpötila nostetaan lineaarisesti 105 °C lämpötilaan 3 minuutin aikana, jossa näytettä pidetään niin kauan, että näytteen massanmuutosgradientti on < 1 mg/50 s. Näytteen alku- ja loppupainosta laitteisto laskee automaattisesti näytteen kuiva-ainepitoisuuden prosentteina.

5.1.7 Vetyperoksidimittaukset

Vetyperoksidimittauksissa käytettiin kahden eri valmistajan H₂O₂-määrittämiseen tarkoitettuja testiliuskoja. Ensimmäinen testiliuska oli Machenery-Nagelin valmistama Quantofix Peroxide peroksidiliuska, joka oli tarkoitettu käytettäväksi alueella 1–100 mg/l H₂O₂. Testiliuskan värinmuutosta verrattiin skaalaan, jossa oli värisävyt 0–1–3–10–30–100 mg/l H₂O₂ välein. Toinen testiliuska oli Merck Milliporen valmistama MQuant peroksidiliuska, jonka käyttöalue oli 1–25 mg/l H₂O₂. Värinmuutosta verrattiin referenssiskaalaan, jossa värisävyt olivat 0,5–2–5–10–25 mg/l H₂O₂ välein. Molemmat testiliuskat perustuvat vetyperoksidin reagointiin peroksidaasin ja orgaanisen hapetus-pelkistys indikaattorin kanssa muodostaen sinisiä hapetusyhdisteitä. Kumpaakin testiliuskaan käytettiin kokeilumielessä näytteiden analysoinnissa. Meneteltyllä varmennuttiin, että molemmat liuskat antoivat samankaltaisia tuloksia.

5.1.8 Limnos-vesinäytteenotin

Loviisa 1:n vuosihuollossa tutkittiin TG30-altaissa esiintyvää vetyperoksidin määrää. Vetyperoksidin määrittäminen prosessivesistä normaalein näytteenottomenettelyin tiedettiin olevan hankalaa, joten ajatuksena oli ottaa näyte suoraan vaihtolatausaltaasta 10TG30B03. Hypoteesina oli, että vetyperoksidin havaitseminen suoraan vaihtolatausaltaasta otetusta näytteestä pitäisi olla huomattavasti helpompaa, sillä vaihtolatausaltaassa muodostuva vetyperoksidi ei pitäisi hajota niin nopeasti vedeksi ja hapeksi (reaktioyhtälö 21).



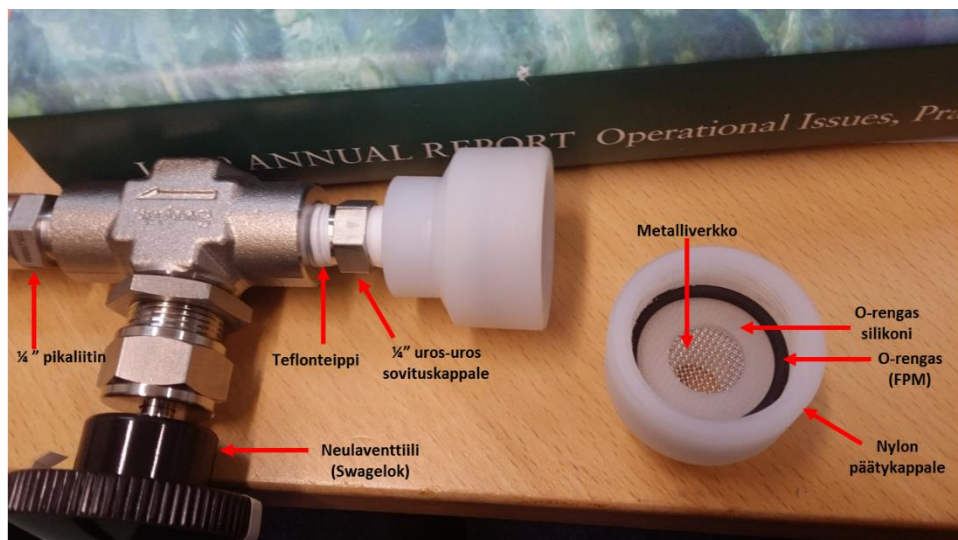
Kuva 30. GWM-Engineerin valmistama vesinäytteenotin.

Näytteenotto suoritettiin uudella ja käyttämättömällä GWM-Engineeringin valmistamalla Limnos-vesinäytteenottomella, joka on esitetty kuvassa 30. Vesinäytteenottomenettely on hyvin yksinkertainen. Näytteenotin lasketaan teräsvaijerin avulla haluttuun vesisyvyyteen, jolloin näytesylinteri on viritettynä näytteenottomenettelyyn yläasentoon varmistimen avulla (kuva 30). Varmistin estää näytteenottomenettelyyn sulkeutumisen vahingossa. Saranoituvat vesitiiviit kannet avautuvat pystyasentoon, jolloin neste virtaa jatkuvasti näytesylinterin läpi. Kun haluttu näytteenottosyvyys on saavutettu, laukaisupaino tiputetaan teräsvaijeria pitkin kohti varmistinta joka päästää näytesylinterin sulkeutumaan veden alla. Saranoitu vesitiivis alakansi painautuu tiiviisti näytteenottomenettelyyn alaosassa sijaitsevaa tukijalkaa vasten. [76] Näytteenottomenettelyyn ansiosta vesinäyte voidaan ottaa juuri halutusta syvyydestä. Tämän jälkeen vesinäytteenotin nostetaan ylös teräsvaijerin avulla, josta vesinäyte valutetaan näyteletkua pitkin 1 litran näytepulloon.

5.2 Tutkimuksen lähtökohdat

5.2.1 Koelaitteiston esittely

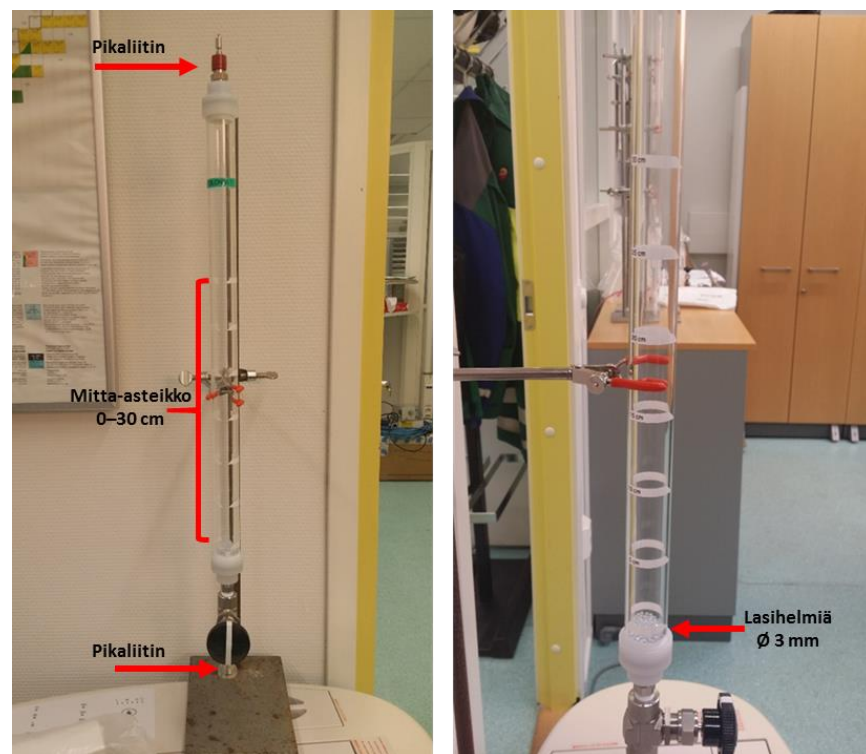
Ioninvaihtohartsien tutkimuksia varten rakennettiin oma koelaitteisto, jolla ioninvaihtohartsien esikäsitteily ja testaus saataisiin mahdollisimman todenmukaiseksi suhteessa laitoksella tehtäviin ioninvaihtohartsien käsittelyyn. Mallina koelaitteiston rakentamisessa käytettiin vanhoja akryyliputkia, joita oli aikoinaan käytetty ioninvaihtohartsien tutkimuksissa. Kolonneina käytettävät akryyliset putket (30/26 mm) tilattiin erikseen, samoin kuten suppilot sekä silikoniletkut ja silikonimatto. Koelaitteistoon tarvittavat venttiilit, pikaliittimet ja sovituskappaleet olivat Swagelokin valmistamia. Muut osat kuten nyloniset tangot, mustat o-renkaat, metalliverkko ja tiivistyksessä käytetty teflonteippi löytyivät Loviisan voimalaitoksen varastosta hylytavarana.



Kuva 31. Koelaitteiston komponentteja.

Kuvassa 31 on esitettyä koelaitteiston nyloniset päätykappaleet, jotka kiinnittyvät kierrellä akryyliputkiin. Kaikkien kierteiden ja osien tiivistys tehtiin käyttämällä valkoista teflonteippiä (kuva 31). Akryyliputket ja nyloniset päätykappaleet työstettiin Loviisan voimalaitoksen konekorjaamolla. Akryyliputket toimitettiin 2 metrin pituisina putkina, jotka katkaistiin 50 cm pituisiksi kolonneiksi. Putkien ulkoreunaan sorvattiin kierre, jonka avulla nylontangoista valmistetut päätykappaleet saatiin sovitettua akryyliputkiin tiiviisti teflonteipin avulla. Nyloniset päätykappaleet sorvattiin akryyliputkiin sopivaan muotoon (kuva 31) ja niihin tehtiin 1/4 tuuman kierteet, jolla saatiin sovitettua Swagelokin osat niihin. Kuvassa 31 esitetty silikoninen o-renkas ja metalliverkko valmistettiin levyistä stanssaamalla ne noin 25 mm kokoisiksi kiekkoiksi, jotka sovitettiin nylonisiin päätykappaleisiin. Mustat fluorikumista (FPM) valmistetut o-renkaat asetettiin silikonista valmistettujen o-renkaiden päälle.

Ennen kolonnien kasaamista kaikki kappaleet pestiin huolellisesti koneistuksesta jääneistä rasvoista ja mahdollisista muista epäpuhtauksista. Apuna pesussa käytettiin laboratorion tiskikonetta sekä perinteistä käsin tiskausta. Kasauksen jälkeen jokaista kolonnia huuhdottiin alhaalta ylöspäin ionivaihdetulla vedellä useita tunteja mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Tässä yhteydessä myös varmistettiin tehtyjen liitoksien vedenpitävyys ja tarvittaessa vuotavat kohdat korjattiin teflonteippiä lisäämällä. Huuhtelun lopulla mitattiin varmuuden vuoksi sähkönjohtavuus kolonnin läpi tulleesta vedestä. Menettelyllä todennettiin, että kolonnin läpi virtaavan veden sähkönjohtavuus oli sama kuin huuhtomisessa käytetty ionivaihdetun veden sähkönjohtavuus. Kyseisellä toimenpiteellä pystyttiin varmistamaan ettei kolonneista irronnut mahdollisesti häiritseviä epäpuhtauksia nesteeseen.



Kuva 32. Kokeissa käytettävä kolonni, joita valmistettiin yhteensä 8 kappaletta.

Kuvassa 32 on esitettyä kolonni kokonaisuudessaan kasattuna. Kolonneja valmistettiin kaiken kaikkiaan 8 kappaletta, joista seitsemää käytettiin tässä työssä hyväksi. Kolonnit numeroitiin yhdestä viiteen sekä niihin laadittiin 5 cm välein asteikko hartsipatjan lukemisen helpottamiseksi. Kahta muuta kolonnia käytettiin H_3BO_3 -liuoksen puhdistuksessa. Ioninvaihtohartseille tehtävissä kokeissa kolonnien pohjalla päätettiin käyttää 3 mm halkaisijan omaavia lasihelmiä. Kokeellisesti määritettiin, että punnittaessa 18 grammaa lasihelmiä muodostuvan lasihelmipatsaan korkeus oli noin 2 cm. Lasihelmipatsaan yläosa asetettiin nollassaksi, josta eteenpäin mitta-asteikko tehtiin 30 cm:iin asti. Lasihelmet tilattiin erikseen, samoin kun tarvittavat kourat ja muhvit, joita tarvittiin kolonnien käsittelyä ja säilytystä varten.

Valmistettujen kolonnien sisähalkaisija oli 26 mm ja korkeus 500 mm. Kolonnin mittojen perusteella voitiin laskea suoran ympyrälieriön kaavaa hyväksikäyttäen kolonnin kokonaistilavuus. Kolonnin tilavuudeksi saatiin noin 265,5 ml. Tästä pystyttiin laskemaan, että kolonnissa 1 cm vastaa noin 5,31 ml. Ioninvaihtohartsit toimitetaan ja ladataan Loviisan voimalaitoksella käytettäviin suodattimiin tilavuuden perusteella, joten kolonnien tilavuuden tietäminen on tärkeää. Ioninvaihtohartsia ei pystytä lataamaan kolonnieihin tarkasti täsmälleen yhtä paljon, vaan korkeus mitattiin jokaisessa hartsinäytteessä erikseen. Mitatusta korkeudesta laskettiin hartsipatjan tilavuus.

Kokeellisessa osiossa käytettyihin kolonnien virtausnopeuksiin päädyttiin Exceliin tehdyn virtauslaskennan avulla, jossa käytettiin hyväksi TM- ja TD63-järjestelmien suodattimien todellisia mittoja sekä puhdistusvirtauksien nopeuksia. Taulukon 7 tiedoista poimittiin puhdistuskiertojen massavirrat, josta laskettiin virtausnopeus yksikössä m/s huomioiden eri järjestelmien suodattimien halkaisijat sekä kinemaattisen viskositeetin että tiheyden muutokset 50 °C vedelle. TD63-järjestelmän virtausnopeudeksi saatiin 2,8 kg/s massavirralla noin 0,0036 m/s ja TM-puhdistusjärjestelmän virtausnopeudeksi noin 0,01 m/s 18 kg/s massavirralla. Tuloksista laskettiin mikä pitäisi olla kolonnin virtausnopeus 30 cm hartsipatjalla, jotta se vastaisi kyseisten järjestelmien virtausnopeuksia. Laskennan perusteella saatiin, että TD63-järjestelmän testejä tehtäessä pitäisi käyttää noin 114 ml/min virtausta ja TM-puhdistusjärjestelmässä puolestaan 330 ml/min virtausnopeutta. TD63-järjestelmää koskevissa kokeissa päädyttiin käyttämään pääsääntöisesti 80 ml/min virtausnopeutta ja TM-järjestelmän kokeissa 160 ml/min virtausnopeutta. Liitteessä 2 on esitettyinä virtausnopeuksia käsittelevä Excel-laskentataulukko.

5.2.2 Tutkimuksissa käytettävä vesi

Ioninvaihtohartsien käsittely ja testaaminen päätettiin toteuttaa Loviisa 1:n apurakennuksen näytteenottohuoneessa. Näytteenottohuoneeseen tulee näytevalutuksia eri puolilta Loviisan voimalaitosta, mutta huoneeseen ei tule erillistä ioninvaihdetun veden vesilinjaa. Ioninvaihtohartsien kuohkeutusvetenä päätettiin käyttää näytteenottohuoneeseen tulevaa höyrystimien ulospuhallusjärjestelmän (RY) vettä, joka on puhdistettu RY-ioninvaihtojärjestelmän avulla. Veden laatua seurataan jatkuvatoimisilla sähkönjohtavuus ja pH-mittauksilla, joten vedenlaadun tiedettiin pysyvän koko ajan vakiona. Tämän lisäksi järjestelmästä otetaan tehokäytön aikana kerran viikossa näyte. Loviisa 1:n RY-järjestelmän näytenäyte on RY31 ja Loviisa 2:n puolestaan RY32.

Ennen anioninvaihtohartsin SiO₂-tutkimusta pyydettiin laboratoriota analysoimaan Loviisa 2:n RY32-vedestä SiO₂-pitoisuus, koska vettä oli tarkoitus käyttää anioninvaihtohartsin huuhtelussa ja kuohkeutuksessa. Analysoidun näytteen SiO₂-pitoisuudeksi saatiin 21,7 µg/l. Huuhteluissa ja kuohkeutuksissa vettä kului enimmillään noin 2,5 litraa, joten SiO₂-pitoisuudella ei todettu olevan merkitystä ioninvaihtohartsien vertailun kannalta, sillä samaa vettä käytettiin kaikissa huuhteluissa. Lisäksi tutkimuksessa käytettävän näy-

teliuksen (20TB10B03) silikaattipitoisuus oli noin tuhat kertainen kuohkeutusveden silikaattipitoisuuteen verrattuna. Loviisa 1:n RY31:stä ei määritetty SiO_2 :sta, koska laitosyksikkö oli vuosihuollossa eikä vettä ollut saatavilla. Vettä ei myöskään käytetty SiO_2 -tutkimuksessa.

Loviisa 2:n vuosihuollon alkaessa ja Loviisa 1:n vuosihuollon päättyessä otettiin uudestaan näytteet RY31- ja RY32-näytestä, joista pyydettiin laboratoriota määritettiin kokonaisorgaanisen hiilen määrä (TOC). Määrittelyssä oli tarkoitus varmistaa ettei kuohkeutusveden mukana kulkeudu merkittäviä määriä TOC:ia tutkittaviin ioninvaihtohartsihin. Loviisa 1:n RY-veden kokonaisorgaanisen hiilen määräksi saatiin 57,17 $\mu\text{g/l}$ ja Loviisa 2:n 40,05 $\mu\text{g/l}$. Tason todettiin olevan erittäin hyvä tutkimuksia varten, sillä laboratoriossa ultrapuhtaan veden (Milli-Q vesi) TOC-pitoisuus vaihtelee tyypillisesti 10–40 $\mu\text{g/l}$ välillä. Molempien laitostyöyksiköiden RY-vedenlaadun todettiin olevan riittävä ioninvaihtohartsien kuohkeutuksessa ja puhdistuksessa käytettäväksi.

5.2.3 H_3BO_3 -liuoksien valmistaminen ja puhdistaminen

Vanhojen analyysipöytäkirjojen perusteella tiedettiin, että käytössä olevan anioninvaihtohartsin NRW400:an boorikapasiteetti on vaihdellut välillä 2,1–3,7 mol/l. H_3BO_3 -kapasiteetti kuvaa kuinka paljon ioninvaihtohartsin pystyy absorboimaan itseensä booria kunnes kyllästyy H_3BO_3 :n suhteen. Tämän takia Exceliin tehtiin laskentaohjelma (ohjelma 1), jonka avulla pystyttiin arvioimaan kuinka paljon liuoksia täytyisi valmistaa anioninvaihtohartsin kyllästämisestä varten. Loviisan voimalaitoksen TM-järjestelmässä puhdistettavien liuoksien H_3BO_3 -pitoisuus vaihtelee 13–15 g/kg välillä ja TD63-järjestelmässä 40–45 g/kg välillä, joten kokeita varten valmistettiin kahden eri pitoisuusalueen H_3BO_3 -liuoksia. Kyllästävä anioninvaihtimen korkeudeksi oletettiin 30 cm:n, joka vastasi tilavuudeltaan noin 160 millilitraa ioninvaihtohartsia. Tämän perusteella laskettiin Exceliin tehdyllä laskentaohjelmalla vaihteluvälit kyllästykselle, jotka on esitetty ohjelmassa 1.

Anioninvaihtohartsin kyllästäminen

Anioninvaihdin

V	0,1593 L	Hartsinäytteen tilavuus	
c	2,81 mol/L	Hartsin H_3BO_3 -kapasiteetti	NRW400 vaihteluväli 2,1 - 3,7 mol/L
n	0,447633 M	Ainemäärä joka tarvitaan kyllästykselle	

Käytettävä liuos

q_{i1}	42,1236 g/L	H_3BO_3 -pitoisuus (TD63-kokeet)
q_{i2}	13,5873 g/L	H_3BO_3 -pitoisuus (TM-kokeet)
M	61,83 g/mol	Boorihapon moolimassa
c_1	0,68 mol/L	H_3BO_3 -konsentraatio (TD63-kokeet)
c_2	0,22 mol/L	H_3BO_3 -konsentraatio (TM-kokeet)

Kyllästy

V_1	0,66 L	Tarvittava H_3BO_3 -määrä (40-45 g/kg)	vaihteluväli kyllästykselle 0,46 L - 0,92 L
V_2	2,04 L	Tarvittava H_3BO_3 -määrä (13-15 g/kg)	vaihteluväli kyllästykselle 1,38 L - 2,82 L

Ohjelma 1. Exceliin tehty laskentaohjelma anioninvaihtohartsin kyllästämisestä varten.

Testattavia anioninvaihtohartseja oli 5 kappaletta, joten konservatiivisen arvioinnin perusteella päätettiin valmistaa noin 21 litraa 14 g/kg boorihappoliuosta ja noin 10 litraa 42,5 g/kg boorihappoliuosta. Boorihappoliuoksen säilytysastiat huuhdeltiin useaan kertaan laboratorion ultrapuhtaalla vedellä epäpuhtauksien poistamiseksi. Liuokset valmistettiin kiinteästä boorihaposta (Merck 1.00165.1000, boric acid for analysis), joka todettiin analyysihin sopivaksi. Boorihapon huonon liukenevuuden takia liuoksia täytyi lämmittää liuotuksen yhteydessä, jotta kaikki boorihappo saatiin kunnolla liukenemaan nesteeseen. Liuotuksen jälkeen tarkistettiin valmistettujen liuoksien boorihappopitoisuudet, jotka olivat noin 13,8 g/kg ja 42,1 g/kg.

Valmistetuista liuoksista määritettiin niiden sisältämät anioniset epäpuhtaudet, koska liuosten haluttiin olevan erittäin puhtaita ioninvaihtohartsien kokeita varten. Menettelyllä haluttiin lisäksi varmistaa, että muut anioniset epäpuhtaudet eivät vaikuttaisi tutkittavan parametrin käyttäytymiseen esimerkiksi niiden erilaisen affiniteetin kautta. Molemmat liuokset sisälsivät kuitenkin melko runsaasti kloridia (26 µg/l / 74 µg/l) ja sulfaattia (54 µg/l / 168 µg/l). Epäpuhtauksien todettiin olevan peräisin käytetystä boorihaposta, sillä väkevämmässä boorihappoliuoksessa kloridi- ja sulfaattipitoisuudet olivat noin kolminkertaiset boorihappopitoisuuden tapaan. Tämä muodostui ongelmaksi, koska valmistettuja liuoksia oli yhteensä yli 30 litraa, jotka sisälsivät edellä mainittuja epäpuhtauksia.

Kokeissa käytettävät boorihappoliuokset päätettiin puhdistaa tähän työhön valmistettujen kolonnien avulla. Samalla pystyttiin pilotoimaan kolonnien toimivuutta ja käytettävyyttä epäpuhtauksien puhdistuksessa. Kahteen kolonniin ladattiin laitoksella yleisesti käytettävää NRW400-anioninvaihtohartsia noin 30 cm. Anioninvaihtohartsit kuohkeutettiin ja huuhdottiin ionivaihdetulla vedellä. Tämän jälkeen NRW400-anioninvaihtohartsi kyllästettiin boraattimuotoon juuri valmistetuilla liuoksilla. Ohjelmalla 1 laskettiin tarvittava boorihappomäärä anioninvaihtohartsin kyllästymiseen H_3BO_3 -suhteen. Kyseisestä erästä oli aiemmin määritetty boorikapasiteetti (2,81 mol/l), jota käytettiin laskennassa hyväksi. Anioninvaihtohartsia kyllästettiin niin kauan, kunnes anioninvaihtimen jälkeen tulevan veden H_3BO_3 -pitoisuus ei enää muuttunut. Kyllästymisen onnistuminen todettiin ottamalla näyte kolonnin läpi ajetusta boorihappoliuoksesta, josta määritettiin H_3BO_3 -pitoisuus.

Kun molempien anioninvaihtimien todettiin olevan boraattimuodossa aloitettiin valmistettujen liuoksien puhdistaminen. Liuokset saatiin puhdistettua erittäin hyvin kloridin (0,2 µg/l / 1,8 µg/l) ja sulfaatin (0,5 µg/l / 5,1 µg/l) suhteen, sillä pitoisuudet laskivat vain murto-osaan alkuperäisistä epäpuhtauspitoisuuksista. Tutkimuksia varten valmistettua boorihappoa kuului anioninvaihtimien booraukseen kuitenkin odotettua suurempi määrä, joten kumpaakin liuosta valmistettiin lisää. Valmistetut liuokset ajettiin anioninvaihtohartsin läpi, jonka jälkeen liuoksista määritettiin uudestaan H_3BO_3 -pitoisuus sekä anioniset epäpuhtaudet. Valmistettujen liuoksien boorihappopitoisuudet olivat 13,6 g/kg ja 42,1 g/kg. 41,2 g/kg boorihappoliuoksen SiO_2 -pitoisuudeksi saatiin 31,75 µg/l. Näitä liuoksia käytettiin sellaisenaan anioninvaihtohartsien tutkimuksissa (luvut 5.3.2 ja 5.3.3).

5.2.4 H₃BO₃-kapasiteetin määrittäminen

Tilatuista anioninvaihtohartseista määritettiin H₃BO₃-kapasiteetit laboratorion sisäisen analyysimenetelmäohjeen [77] mukaisesti. Menetelmässä 50 ml:n anioninvaihtohartsierä regeneroitiin 5 % natriumhydroksidilla ja 10 % natriumvetykarbonaatilla. Regeneroinnin jälkeen ioninvaihtohartsin läpi tiputettiin 500 ml:n mittapulloon 300 ml H₃BO₃-liuosta, jonka pitoisuus oli noin 40 g/l, vastaten konsentraatiota 0,65 mol/l. Tämän jälkeen hartsi pestiin ultrapuhtaalla vedellä, kunnes mittapullo täyttyi merkkiin. Mittapulloa sekoitettiin ja siitä otettiin 25 mL:n näyte, josta määritettiin happo-emästitrauksen avulla liuoksen boorihappokonsentraatio. Mittaliuoksena käytettiin tarkistettua natriumhydroksidiliuosta. Liuoksen indikaattorina toimi fenoliftaleiini, jonka värinmuutos kirkkaasta vaaleanpunaiseen kertoi liuoksen ekvivalenttipisteen. NaOH-liuoksen kulutuksen perusteella voitiin laskea liuoksien boorikapasiteetti. Boorikapasiteetit laskettiin vähentämällä hartsin läpi tullut boorihappomäärä hartsiin laitetusta boorihappomäärästä jaettuna elvytetyn hartsin määrällä. Boorikapasiteetit saatiin yksikössä mol/l ja ne on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Anioninvaihtohartsien boorikapasiteettitulokset.

Näyte	NRW400	NRW5010	NRW5070	NRW8000	IRN78	IRN9766
Yksikkö	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l
H ₃ BO ₃ -kapasiteetti	2,81*	3,51	3,63	3,87	3,80	3,72

*määritetty aiemmin laboratorion toimesta

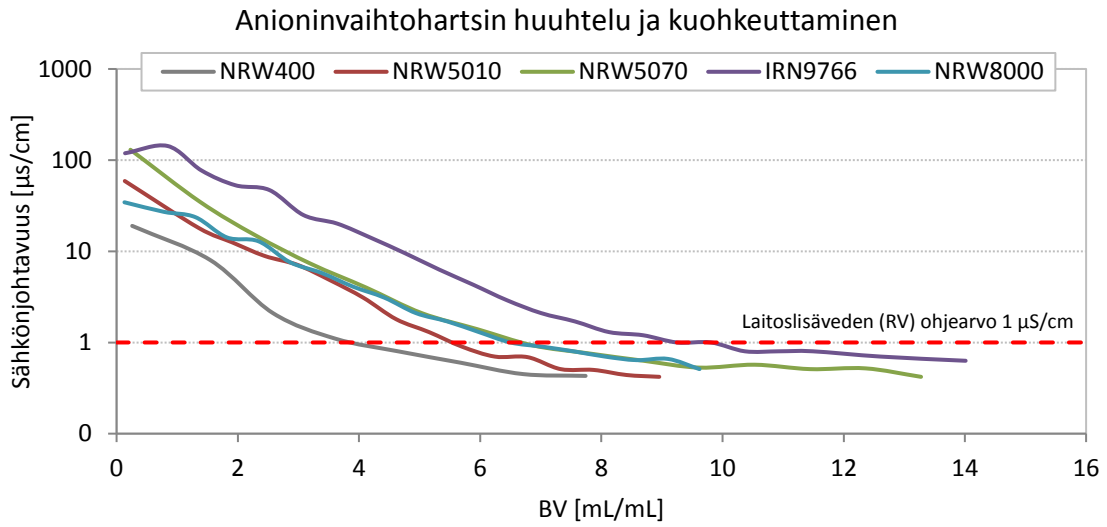
Testattavista anioninvaihtohartseista haluttiin määrittää boorikapasiteetit ennen kokeiden aloittamista. Menettelyllä haluttiin varmentua, että valmistetut boorihappoliuokset varmasti riittävät anioninvaihtohartsien booraukseen. Anioninvaihtohartsien boorikapasiteettien perusteella ja ohjelman 1 avulla laskettiin, että boorihappoliuokset tulisivat riittämään anioninvaihtohartsien boraattimuotoon saattamiseksi.

5.3 Anioninvaihtohartsin tutkiminen

5.3.1 Esikäsittely

Anioninvaihtohartsin esikäsittelyä varten kolonneihin 1–5 punnittiin tarkasti 18 grammaa 3 mm lasihelmiä. Tämän jälkeen kolonneihin ladattiin ioninvaihtohartsia noin 30 cm:n asti. Mittauksessa käytettiin hyväksi kolonneihin tehtyä mitta-asteikkoa. Ioninvaihtohartsit kuohkeutettiin yksitellen aloittaen kolonnista 1. Ioninvaihtohartsiin mahdollisesti jäävät ilmataskut ja ilmakuplat pyrittiin saamaan pois kolonnista kevyellä ravistelulla ja kopautuksilla. Ioninvaihtohartsin huuhtelussa virtausnopeutena käytettiin korkeinta mahdollista virtausnopeutta, jolla ioninvaihtohartsi leijui kevyesti kolonnissa, mutta ei pakautunut kolonnin yläosaan aiheuttaen paine-eroa. Vapaan leijumisen tarkoituksena oli myös varmistaa, että ioninvaihtohartsin sisältämät epäpuhtaudet irtoavat kunnolla huuhtelun aikana. Tyypillisesti tämä virtausnopeus vaihteli 37–80 ml/min välillä.

Kuohkeutuksen aikana ioninvaihtohartsista poistuvia epäpuhtauksia seurattiin sähkönjohtavuusmittauksen avulla. Mittaustulokset on esitetty kuvassa 33. Ensimmäinen näyte otettiin 30 sekuntia kuohkeutuksen aloittamisesta ja loput noin kahden minuutin välein aina siihen asti, kunnes sähkönjohtavuus saavutti arvon $\leq 0,65 \mu\text{S}/\text{cm}$. Virtausnopeutta mitattiin kuohkeutuksen aikana useaan otteeseen, jolla varmistuttiin käytettävästä keskimääräisestä virtausnopeudesta. Virtausnopeuden määrittämisessä käytettiin sekuntikelloa ja 50 ml:n mittalasia. Kun keskimääräinen virtausnopeus tiedettiin, voitiin laskea kullekin ajan hetkelle kumulatiivinen virtausmäärä.



Kuva 33. Anioninvaihtohartsin huuhtelu ja kuohkeuttaminen tutkimuksia varten suoritettiin Loviisa 2:n höyrystimien ulospuhallusjärjestelmän (RY) suodatuslaitoksen RY32-vedellä.

Kuvassa 33 on esitettyä logaritmisella asteikoilla sähkönjohtavuus hartsipatjan tilavuuden (engl. Bed Volume, BV) funktiona. BV:llä tarkoitetaan virranneen veden määrän suhteessa hartsipatjan tilavuuteen. Käytännössä vaaka-akselilla arvo 4 tarkoittaa, että 160 millilitran hartsipatjan läpi on virrannut 640 millilitraa nestettä ($640/160=4$). Kuvasta 33 nähdään, että NRW400-anioninvaihtohartsi puhdistuu kaikkein nopeimmin epäpuhtauksista, kun taas makrohuokoiset ioninvaihtohartsit NRW5070 ja IRN9766 vaativat noin kaksinkertaisen määrän vettä puhdistuakseen riittävästi. Kuvassa 33 on esitettyä punaisella katkoviivalla RV-veden ohjearvoksi asetettu $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ [19], jota voidaan pitää hyvänä tavoitteena kuohkeutusveden sähkönjohtavuudelle ioninvaihtohartseja kuohkeutettaessa. Kuvan 33 perusteella pystytään arvioimaan tarvittavaa kuohkeutusaikaa, mikäli laitoksella käytettäviin ioninvaihtosuodattimiin ladataan tulevaisuudessa esimerkiksi makrohuokoisia ioninvaihtohartseja, jotka vaativat pidemmän puhdistusajan puhdistuakseen riittävästi.

Kun ioninvaihtohartsit olivat puhdistuneet riittävästi säädettiin virtausnopeus arvoon 40 ml/min. Kuohkeutusta suoritettiin tällä virtausnopeudella 5 minuutin ajan. Kuohkeutuksen aikana raskaat hartsipartikkelit laskeutuvat kolonnin pohjalle, kun taas kevyemmät

partikkelit jäävät hartsipatjan päälle. 5 minuutin kuohkeutuksen jälkeen irrotettiin pika-liitin kolonnista, jonka jälkeen veden virtaus kolonniin lakkasi. Irrotuksen yhteydessä käynnistettiin välittömästi sekuntikello mittaamaan kulunutta aikaa. 5 minuutin jälkeen mitattiin kolonnissa oleva hartsipatjan korkeus. Tämä korkeus asetettiin viralliseksi hartsipatjan korkeudeksi, josta laskettiin hartsipatjan tilavuus. Hartsipatjan korkeudet mitattiin myös viikonlopun yli olleista hartseista, joissa huomataan pieniä muutoksia liittyen hartsien pakkautumiseen tiukemmin kolonneihin. Anioninvaihtohartsin huuhtelu- ja kuohkeutustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 3.

5.3.2 Piidioksidin puhdistaminen

Kun hartsipatjat olivat asettuneet huuhtelun ja kuohkeutuksen jälkeen, aloitettiin tutkittavien ioninvaihtohartsien saattaminen boraattimuotoon aiemmin valmistetulla puhtaalla noin 42 g/kg boorihappoliuoksella. Anioninvaihtohartsien boorihapon tarve laskettiin jokaiselle anioninvaihtohartsille mitattujen hartsipatjoiden (liite 3) ja määritettyjen boorikapasiteettien perusteella (taulukko 11) käyttämällä laskentaohjelmaa (ohjelma 1). Laskennan perusteella boorihappoa kului noin 0,6–0,9 litraa jokaista näytettä kohden. Puhtaan boorihappoliuoksen sähkönjohtokyvyksi mitattiin noin 48,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Anioninvaihtohartsien boraattimuotoon saattamista seurattiin sähkönjohtavuuden perusteella, koska apurakennuksessa ei ollut käytössä H_3BO_3 -titraattoria. Boorauksien onnistuminen todettiin lopulta laboratorioanalyysillä, jolloin kaikkien tutkittavien anionihartsien todettiin boorautuneen riittävästi. Tällöin läpi ajetun boorihappoliuoksen H_3BO_3 -pitoisuus oli kaikissa näytteissä > 41 g/kg.

Anioninvaihtohartsien boorauksen jälkeen aloitettiin tutkimus, jonka tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin erilaiset anioninvaihtohartsit pystyvät poistamaan silikaattia puhdistettavasta liuoksesta. Ajatuksena oli simuloida tilannetta, jossa anioninvaihtohartsia käytettäisiin TD63-puhdistusjärjestelmän TD63N02-anioninvaihtimessa puhdistamassa TB-säiliöiden väkevää boorihappoliuosta. Tämän takia pyydettiin käyttöyksikön prosessinhoitajia toimittamaan noin 10 litraa näytettä väkevän boorihapon säiliöistä normaalin viikoittaisen näytteenoton yhteydessä. Näyte otettiin 6.9.2016 klo 20:00 Loviisa 2:n TB10B03-säiliöstä, jota käytettiin anioninvaihtohartsien testauksessa näyteliuoksena.

Yhden tutkimuksessa käytettävän kolonnin tilavuuden tiedettiin olevan noin 265,5 ml. Tämän takia jokaisen kolonnin läpi ajettiin ensin 270 ml näytettä, jotta voitiin varmentua, että kolonnin sisältö oli vaihtunut aikaisemmin käytetystä puhtaasta boorihappoliuoksesta näyteliuokseksi. 270 millilitran näytevalutuksen aikana virtausnopeus säädettiin kokeita varten arvoon 80 ml/min. Tämän jälkeen jokaisen hartsikolonnin läpi ajettiin näytteet 160, 320, 480, 640 ja 1280 millilitran fraktioin vastaten 1, 2, 3, 4 ja 8 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Yhden fraktion tilavuus vastasi yhtä BV:tä, joka oli noin 160 millilitraa. Näytteet kerättiin 250 ml:n näytepulloihin, jotka toimitettiin laboratorioon piidioksidin määrittystä varten. Standardien ja näytteiden lisäksi piipitoisuus määritettiin vielä

käytetystä boorihappoliuoksesta, joilla anioninvaihtohartsit boorattiin. Luvussa 6.2.1 ja liitteessä 4 on esitettyä piidioksidin puhdistamista koskevat mittaustulokset.

5.3.3 Kokonaisorganisen hiilen puhdistaminen

Edellisen koesarjan jälkeen käytetyt kolonnit huuhdottiin ja tyhjennettiin käytetyistä anioninvaihtohartseista. Kolonneja huuhdeltiin reilulla määrällä vettä, jonka jälkeen mitattiin kolonnien läpi johdetun veden sähkönjohtavuutta. Kun todettiin, että kolonnit olivat riittävän puhtaita ne täytettiin uudelleen noin 30 cm:n asti testattavilla anioninvaihtohartseilla. Kolonnien järjestys pidettiin samana kuin edellisen luvun kokeissa eli esimerkiksi koloniin 1 ladattiin NRW400-anioninvaihtohartsia ja koloniin 5 NRW8000-anioninvaihtohartsia.

Kolonnien täytön jälkeen aloitettiin tutkittavien anioninvaihtohartsien booraus noin 13,6 g/kg boorihappoliuoksella. Laskennan perusteella saatiin tuloksesi, että boorihappoa kuluisi noin 2,0–2,7 litraa jokaista näytettä kohden. Puhtaan boorihappoliuoksen sähkönjohtokyvyksi mitattiin noin 8,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Boorauksen etenemistä seurattiin jälleen sähkönjohtavuusmittauksen avulla ja boorauksen onnistuminen todettiin lopulta laboratorioanalyseillä, jolloin kaikkien tutkittavien anioninvaihtohartsien todettiin boorautuneen riittävästi. Tällöin läpi ajatun boorihappoliuoksen H_3BO_3 -pitoisuus oli kaikissa näytteissä $> 13,1$ g/kg.

Ajatuksena oli tutkia, voitaisiinko jollain muulla anioninvaihtohartsilla poistaa TOC:ia tehokkaammin, kuin nykyisin käytössä olevalla NRW400:lla. Loviisa 2:n vuosihuollon aikana haettiin näyteliuokseksi TM10N03-kationinvaihtimen jälkeistä vettä. Näytteenotto suoritettiin maanantaina 26.9 Loviisa 2:n TM-puhdistusjärjestelmän seurantanäytteen yhteydessä näytepisteestä TV72S03.

Ennen varsinaisten kokeiden aloittamista tutkittiin anioninvaihtohartseista irtoavaa hiilen määrää mittaamalla viimeisten boorausliuoksien ($>13,1$ g/kg) TOC-pitoisuus. TOC-pitoisuudet mitattiin, koska ei ollut aivan selvää, kuinka paljon kyseisistä anioninvaihtohartseista eluoituu TOC:ia puhdistettavaan nesteeseen boorauksen yhteydessä. Mitatuista pitoisuuksista selvisi, että tutkittavista ioninvaihtohartseista eluoitui yllättävän paljon kokonaisorganista hiiltä, sillä NRW400:stä mitattu TOC-pitoisuus oli 116,9 $\mu\text{g}/\text{l}$, kun taas makrohuokoisen NRW5010:n TOC-pitoisuus oli 251,5 $\mu\text{g}/\text{l}$. TOC-pitoisuuksien vertailua ei voinut tehdä mikäli anioninvaihtohartseista irtoaa näin suuria ja erilaisia määriä kokonaisorganista hiiltä. Liuoksesta mitattu kokonaisorganisen hiili ei voinut olla peräisin käytettävästä boorausliuoksesta, sillä boorausliuoksen TOC-pitoisuudeksi saatiin kahdella rinnakkaisella näytteellä 95 $\mu\text{g}/\text{l}$. Kaikkia putkia huuhdottiin Loviisa 1:n RY31-näytteen vedellä, jonka TOC-pitoisuudeksi oli aikaisemmin mitattu 57,17 $\mu\text{g}/\text{l}$. Tarkoituksena oli saada kaikkien tutkittavien anioninvaihtohartsien TOC-pitoisuus samalla tasolle.

Jokaista kolonnia huuhdottiin noin tunnin verran 160 ml/min virtauksella, jolloin yhden kolonnin läpi menevä virtausmäärä oli suurin piirtein 10 litraa. Jokaisen huuhtoutumisen loppupuolella otettiin näyte, josta määritettiin TOC-pitoisuus. Analysoiduiksi TOC-pitoisuuksiksi saatiin noin 28–44 µg/l, joiden todettiin olevan riittävän alhaisia kokeiden suorittamista varten (taulukko 12). Huuhtominen voitiin suorittaa anioninvaihtohartsien boorauksesta huolimatta, sillä käytetyn veden tiedettiin sisältävän erittäin vähän anionisia epäpuhtauksia. Puhtaan veden vesimolekyylit dissosioituvat heikosti ympäröivään nesteeseen, kuten aikaisemmin reaktioyhtälön 9 kohdalla todettiin. Tämän takia ioninvaihtoa ei juurikaan tapahdu booratun anioninvaihtohartsin huuhtomisesta huolimatta, joten boorauksta ei enää tarvinnut suorittaa.

Taulukko 12. Anioninvaihtohartsien sisältämät TOC-pitoisuudet.

Näyte	NRW400	NRW5010	NRW5070	IRN9766	NRW8000
Yksikkö	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
TOC ennen huuhtelua	116,9	251,5	128,8	167,8	131,0
TOC huuhtelun jälkeen	44,78	28,73	28,43	38,68	29,63

Kolonniin läpi ajettiin ensin 270 mL näytettä, jotta kolonneista saatiin huuhdottua puhdas RY31-vesi pois. Virtausnopeutena käytettiin aikaisemmin boorauksessa käytettyä 160 ml/min virtausnopeutta. Tämän jälkeen hartsikolonniin läpi ajettiin näytteet 160, 640, 1280, 1920, 2560 ja 3200 millilitran fraktioin vastaten 1, 4, 8, 12, 16, 20 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Suuremmalla 20 BV:n virtausmäärällä pyrittiin varmentumaan ioninvaihtohartsien riittävästi huuhtoutumisesta, sillä kokonaisorgaanisen hiilen luotettavaan mittaamiseen liittyi omat haasteensa. Yhden fraktion tilavuudeksi tuli 160 millilitraa. Näytteet kerättiin 250 mL:n näytepulloihin, jotka toimitettiin laboratorioon TOC-pitoisuuksien määrittämistä varten. Luvuissa 6.2.2 ja 6.2.3 sekä liitteessä 5 on esitettyä kokonaisorgaanisen hiilen ja sulfaatin puhdistamista koskevat mittaustulokset.

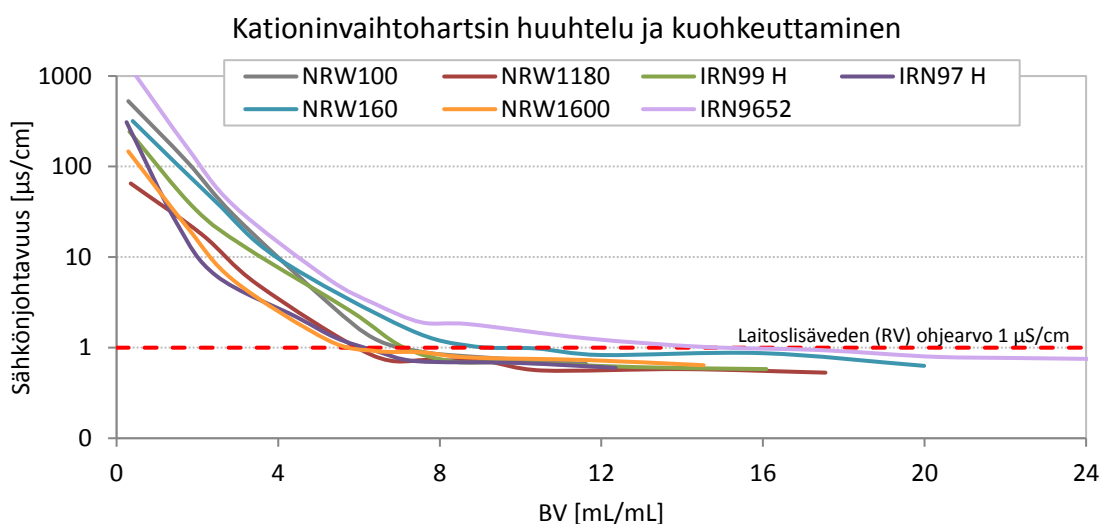
5.4 Kationinvaihtohartsin tutkiminen

5.4.1 Esikäsittely

Anioninvaihtohartsien testien jälkeen kolonnit huuhdottiin, purettiin ja pestiin kaikista mahdollisista anioninvaihtohartsien jäämistä, joita kolonneihin oli saattanut jäädä edellisten kokeiden osalta. Tämän jälkeen kolonnit kasattiin ja niitä huuhdeltiin RY31- ja RY32-näytepisteiden vedellä. Huuhtomisen jälkeen kolonneihin ladattiin testattavia kationinvaihtohartseja, joita oli yhteensä 7 kappaletta. Kationinvaihtohartsien esikäsittely suoritettiin samalla tavalla kuin anioninvaihtohartsien osalta. Ainoana erona oli käytettävä virtausnopeus, joka vaihteli kationinvaihtohartseilla 85–150 ml/min välillä. Kationinvaihtohartseja pystyi kuohkeuttamaan korkeammalla virtausnopeudella, sillä niiden

ominaispaino on suurempi kuin vastaavilla anioninvaihtohartseilla. Suurempi ominaispaino eli hartsiartikkelin massa on riippuvainen ioninvaihtopartikkelin ristosilloitusasteesta, kuten aiemmin jo todettiin.

Kuvassa 34 on havainnollistettu seitsemän eri kationinvaihtohartsin kuohkeuttamista ja niistä irtoavia epäpuhtauksia, joita mitattiin sähkönjohtavuuden avulla. Kuvasta 34 nähdään, kuinka suurin osa vastavirtahuuhdotuista kationinvaihtohartseista on puhdistunut jo 8 BV:n kohdalla, kun huuhteluveden sähkönjohtavuus laskee $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Poikkeuksen tässä tekevät kuitenkin makrohuokoisista kationinvaihtohartseista NRW160 ja IRN9652. Makrohuokoista kationinvaihtohartsia IRN9652 täytyi huuhtoa melkein 35 BV:n verran, jotta huuhteluveden sähkönjohtavuus laski $< 0,65 \mu\text{S}/\text{cm}$ tavoitearvoon muiden testattavien kationinvaihtohartsien tapaan.



Kuva 34. Kationinvaihtohartsien huuhtelu ja kuohkeuttaminen.

Tulosten perusteella vaikuttaakin siltä, että Dow Chemical Companyn valmistamat makrohuokoiset ioninvaihtohartsit tarvitsevat pidempiä huuhteluaikoja, jotta niitä voisi käyttää laitoksen ioninvaihtosuodattimissa. Erot saattavat johtua esimerkiksi siitä, että kyseisen valmistajan makrohuokoisissa hartseissa ioninvaihtopartikkelit eivät ole niin huokoisia, joten diffuusio ioninvaihtopartikkelien läpi on hitaampaa. Pienempi huokoisuus saattaa johtua pienemmästä partikkelikoosta. Hitaamman diffuusion takia huuhtelua täytyy suorittaa pidemmän aikaa, jotta irtoavat epäpuhtaudet saadaan tavoitetasolle. Kationinvaihtohartsien huuhtelu- ja kuohkeutustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 3 heti anioninvaihtohartsien kuohkeutustulosten jälkeen.

5.4.2 Kosteusmääritykset ja hapetuskoel

Kationinvaihtohartsien vastavirtahuuhtelun jälkeen ioninvaihtohartseja kuohkeutettiin vielä useaan otteeseen RY31- ja RY32-näytepisteiden vedellä, jotta kaikki mahdollinen kokonaisorgaaninen hiili saatiin irtoamaan ioninvaihtohartseista. Tässä yhteydessä RY-

näytepisteistä määritettiin uudestaan TOC-pitoisuudet, jossa RY31-näytepisteen kokonaisorgaanisen hiilen määräksi saatiin 43,60 µg/l ja Loviisa 2:n RY32-näytepisteen 26,40 µg/l. Molempien laitousyksiköiden RY-vedenlaadun todettiin edelleen riittäväksi ioninvaihtohartsien kuohkeutukseen ja puhdistukseen. Kun huuhtelua oli suoritettu jokaisen näytteen kohdalla muutaman tunnin ajan, otettiin kuohkeutusvedestä näytteet TOC-määrittystä varten, jolla varmennuttiin, että TOC-pitoisuudet kaikissa hartsinäytteissä ovat suurin piirtein samalla tasolla. Taulukossa 13 on esitettyinä huuhdeltujen ioninvaihtohartsien mitatut TOC-pitoisuudet.

Taulukko 13. *Huuhdeltujen kationinvaihtohartsien TOC-pitoisuudet.*

Näyte	NRW100	NRW1180	IRN99 H	IRN97 H	NRW160	NRW1600	IRN9652
Yksikkö	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
TOC-pitoisuus	45,05	49,74	45,77	55,07	61,15	43,25	59,68

Tuloksista voidaan todeta, että kaikkien hartsinäytteiden TOC-pitoisuus vaihteli 45–60 µg/l välillä. TOC-pitoisuuksien todettiin olevan riittävän alhaisia ja lähellä toisiaan, jonka jälkeen hartsinäytteet siirrettiin 1 L muovisiin hartsinäyteastioihin. Hartsiaasiat täytettiin laboratorion ultrapuhdalla Milli-Q vedellä 800 ml:n merkkiin asti, jonka jälkeen hartsien annettiin turvota ionivaihdetussa vedessä vähintään 1 vuorokauden ajan. Menettelyn tarkoituksena oli, että ioninvaihtopartikkelit imevät itseensä maksimimäärän nestettä. Vuorokauden jälkeen määritettiin kationinvaihtohartsien kuiva-ainepitoisuudet. Jokaista kationinvaihtohartsia punnittiin noin 2,8–2,9 g ja jokaisesta mittauksesta suoritettiin rinnakkainen määrittys, jolla varmennuttiin että tulokset ovat luotettavia keskenään.

Kationinvaihtohartsien kuiva-ainepitoisuuksien määrittämisen jälkeen punnittiin kosteita hartsinäytteitä korkillisiin 250 ml:n säilöpulloihin niin, että kuivaa hartsinäytettä oli jokaisessa näyteastiassa 5 grammaa. Punnitukset suoritettiin samalla tavalla kuin kuiva-ainepitoisuuksien määrittämisen kanssa. Laskennassa käytettiin hyväksi halogeenikuivaimen avulla saatuja kuiva-ainepitoisuuksia. Punnitusten jälkeen laitettiin lämpökaappi temperoitumaan 60 °C lämpötilaan, jossa kokeet suoritettiin. Valittu lämpötila vastaa TM-puhdistusjärjestelmässä kiertävän veden korkeinta nimellisarvoa [28, 29]. Kokeita varten haettiin Loviisa 1:n polttoainealtaan vedestä TG30B03 2 litraa näytettä, jota pipetoitiin täyspipetillä tarkasti jokaiseen säilöpulloon 200 ml. Säilöpulloissa oleva vesi ja ioninvaihtohartsin suhde oli 2,5 % ioninvaihtohartsin suhteen. Kokeissa haluttiin käyttää TG30B03-altaan vettä, koska sen tiedettiin sisältävän vetyperoksidia, joka hajottaa nykyistä NRW100-kationinvaihtohartsia. Seitsemän kationinvaihtohartsin lisäksi tehtiin yhteen säilöpulloon nollanäyte, johon ei lisätty lainkaan kationinvaihtohartsia.

Kokeet aloitettiin viikon alussa maanantaina, jolloin tehtiin näytteiden punnitseminen ja mittaaminen keittopulloihin sekä niiden siirto lämpökaappiin. Tiistaista lähtien säilöpulloista pipetoitiin 150 millilitraa nestettä pois, josta ensimmäisestä 100 millilitrasta otettiin näyte TOC-määrittystä varten. Ennen pipetointia säilöpullojen annettiin jäähtyä veto-

kaapissa noin 1–1,5 tunnin ajan, jotta niiden sisältämä neste oli jäähtynyt huoneenlämpötilaan. 150 millilitran tilalle mitattiin mittalasilalla uutta TG30B03-altaan vettä, jolloin veden ja ioninvaihtohartsin suhde pysyi vakiona. Tarkoituksena oli tutkia, kuinka erilaisista ioninvaihtohartseista irtoaa kokonaisorgaanista hiiltä näyteliuokseen. Irtoavasta hiilen määrästä pystytään päättämään, mikä ioninvaihtohartsi soveltuisi parhaiten **kestävyytensä puolesta** käytettäväksi TM-puhdistusjärjestelmän suodattimiin TM10N01- ja TM10N03. Mitä vähemmän näyteliuoksessa olisi kokonaisorgaanista hiiltä, sen kestävämmästä ioninvaihtohartsista olisi kyse. Kyseinen koesarja ei kuitenkaan ota kantaa itse ioninvaihdon kinetiikkaan tai sen tehokkuuteen.

TOC-näytteet laimennettiin ennen analysointia 100 mL:n mittapulloihin 1/20 laimennoksella. Kolmesta eniten TOC:ia irronneista kationinvaihtohartseista jouduttiin tekemään 1/40 ja 1/50 laimennoksia, jotta analysoidut TOC-pitoisuudet jäivät kalibrointisuoran suurimman standardin alapuolelle. Luvussa 6.4.1 ja liitteessä 6 on esitettyinä kosteusmäärittäjä ja hapetuskoetta koskevat mittaustulokset.

5.4.3 Puhdistustehokkuudet

Edellä esitetyt koesarjan perusteella tiedettiin, mikä kationinvaihtohartseista soveltuisi parhaiten käytettäväksi TM-puhdistusjärjestelmään kestäväytensä puolesta. Nyt mielenkiintona oli mikä kationinvaihtohartsi poistaisi parhaiten liuoksessa esiintyviä kationisia yhdisteitä. Tästä syystä seitsemään kolonniin ladattiin edellä tutkittuja kationinvaihtohartseja, jotka kuohkeutettiin tässä työssä vakiintuneiden käytäntöjen mukaisesti käyttäen hyväksi kuvan 34 ja liitteen 3 tietoja. Hartsipatjoja huuhdottiin usean tunnin ajan RY31- ja RY32 -näytepisteiden vedellä samaan tapaan kuin aiemmissa testeissä. Hartsipatjojen läpi ajetuista vedestä otettiin näytteet, joilla varmennuttiin, että hartseista ei irronnut kokonaisorgaanista hiiltä, eikä kationisia tai anionisia epäpuhtauksia näyteliuokseen. Tämän jälkeen hartsipatjojen korkeudet mitattiin ja laskettiin niistä ioninvaihtohartsien tilavuudet.

Kun kationinvaihtohartsit oli huuhdeltu ja todettu puhtaiksi haettiin 20 litran näyteastiaan Loviisa 1:n polttoainealtaan TG30B03 vettä. Testeissä päätettiin käyttää polttoainealtaan vettä, koska sen todettiin olevan näytematriisina ihanteellinen kationinvaihtohartseja testattaessa. Ajatuksena oli, että kolonnien läpi ajetuista näytteistä voidaan määrittää epäpuhtauspitoisuudet, mutta myös kationinvaihtohartseista irtoava TOC-pitoisuus. Vastavalla näytejärjestelyllä pystytään mittaamaan kahta erilaista ominaisuutta yhdellä koejärjestelyllä. Vaikka tässä testiosiossa ei käytetäkään TD63-puhdistusjärjestelmän vettä näytematriisina, voidaan kuitenkin olettaa, että kationisten yhdisteiden poistaminen eri ioninvaihtohartseilla tapahtuu yhtä tehokkaasti hieman erilaisesta näytematriisista huolimatta.

Prosessista haetun näyteliuoksen joukkoon lisättiin ionikromatografilla käytettävää kationistandardia, jonka pitoisuus litiumin, natriumin, ammoniumin, kaliumin, magnesiumin

ja kalsiumin suhteen oli 100 mg/l. Lisäys tehtiin siten, että lopullisen 20 litran näyteliuoksen pitoisuudeksi saatiin noin 1 mg/l edellä mainittujen kationien suhteen. Taulukossa 14 on esitettyinä näyteliuoksen määritetyt kationipitoisuudet. Polttoainealtaan veteen oli lisättävä kationisia yhdisteitä sisältävää standardia ennen kationinvaihtohartsien testausta, sillä polttoainealtaan vedessä olevien kationisten epäpuhtauksien määrä on niin pieni, että eroja puhdistustehokkuuden suhteen ei muuten olisi saatu aikaiseksi. Ennen kationisten yhdisteiden määrittämistä näyte laimennettiin 1/20 suhteella, sillä ionikromatografian kalibroitaisuoran suurin standardi oli 100 µg/l.

Taulukko 14. 10TG30B03 sisältämät kationiset yhdisteet standardin lisäyksen jälkeen.

Kationi	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
Yksikkö	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Pitoisuus	895	977	952	843	886	934

Jokaista seitsemää kolonnia huuhdottiin 10 minuuttia RY31-näytevedellä, sillä kolonneissa olevat kationinvaihtohartsit olivat olleet samaisessa näytevedessä viikonlopun ylitse. Huuhtomisen jälkeen kolonnien läpi ajettiin ensin 270 mL näytettä, jonka jälkeen kerättiin kokonaisorganisen hiilen määrittämistä varten fraktiot 500, 1100, 1700 ja 2300 millilitran välein vastaten suunnilleen 3, 7, 11 ja 14 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Vastaavat näytteet otettiin kationien määrittämistä varten fraktioin 600, 1200, 1800 ja 2400 millilitran välein vastaten suunnilleen 4, 8, 12 ja 16 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Näytteet kerättiin 100 mL:n näytepulloihin, jotka toimitettiin laboratorioon analysoitaviksi. Virtausnopeutena käytettiin 160 ml/min virtausta. Näytteet laimennettiin 100 mL:n mittapulloihin suhteella 1/10 ennen niiden analysointia ionikromatografilla. Luvuissa 6.4.2–6.4.4 ja liitteissä 7–8 on esitettyinä natriumin ja radioaktiivisten nuklidien puhdistus tulokset sekä TOC-pitoisuutta koskevat mittaustulokset.

6. TYÖN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

6.1 Ioninvaihtohartsien kustannusten vertailu

Yksi tämän työn tavoitteista oli selvittää mahdollisten kustannussäästöjen saaminen uuden sukupolven ioninvaihtomateriaaleja hyödyntämällä. Tämän lisäksi tarkoituksena oli selvittää mikä testatuista ioninvaihtohartseista soveltuisi parhaiten käytettäväksi TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä. Aikaisemmin ioninvaihtohartseja tilattaessa pääpainona on ollut ioninvaihtohartsin hinta, joka ilmoitetaan tyypillisesti muodossa euroa per litra (€/l) ioninvaihtohartsia. Vaihtoehtoisia ioninvaihtohartseja vertaillaessa on kuitenkin syytä huomioida myös ioninvaihtomateriaalin ioninvaihtokapasiteetti (eq/l), joka on riippuvainen funktionaalisten ryhmien määrästä polymeeri-hartsimatriisissa. Tästä syystä onkin syytä tarkastella näiden kahden eri muuttujan suhdetta keskenään eli ioninvaihtohartsin ioninvaihtokapasiteettia suhteessa ioninvaihtohartsin hintaan.

Arvioitaessa mahdollisia kustannussäästöjä, on syytä huomioida nykyisin käytössä olevien suodattimien yksilöllinen hartsinvaihtotaajuus, joka selviää muun muassa suodattimien hartsinvaihtovälien historiasta sekä hartsijättekirjanpidon Excel-tilaukista [25, 90]. Tätä työtä varten TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmistä olevat hartsinvaihtotaajuudet on esitetty liitteessä 1. Ioninvaihtohartsien käyttöiän arvioinnissa kannattaa käyttää empiirisesti todettuja hartsinvaihtotaajuuksia, jotka on todennettu laitosyksiköiden noin 35–40 vuoden käytön aikana. Ioninvaihtohartsien käyttöikänsä vaikuttaa puhdistusjärjestelmien erilainen käyttöaste, puhdistettavan liuoksen epäpuhtauspitoisuus sekä prosessissa tapahtuvat toivotut ja ei-toivotut muutokset, joten paras mahdollinen arvio saadaan suodattimien historiatietoja tulkitsemalla.

Ioninvaihtohartsin ioninvaihtokapasiteetin loppuessa, suodattimien vanhat ioninvaihtohartsit poistetaan korkea-aktiivisen jätteen varastosäiliöihin. Loviisan voimalaitoksen kaikki käytetyt ioninvaihtohartsit tullaan kiinteyttämään betonimatriisiin. Yhteen jäteastian mahtuu käytettyä ioninvaihtohartsia tällä hetkellä noin 420 litraa. Ioninvaihtohartsien kiinteyttäminen jäteastioihin ja loppusijoittaminen Loviisan voimalaitoksen voimalaitosjäteluolaan aiheuttaa laitoksen käytön kannalta merkittäviä lisäkustannuksia. Syntyvän ioninvaihtohartsijätteen määrään voidaan vaikuttaa käyttämällä korkeamman ioninvaihtokapasiteetin omaavia ioninvaihtohartseja, joten kokonaiskustannusten laskemisessa täytyy huomioida syntyvän jätteen määrä. Tähän tarvitaan arvio yhden kiinteytettävän jäteastian kustannuksista. Arvio jäteastian kustannuksista voidaan muodostaa joko laskemalla voimalaitosjäteluolan aiheuttamat lisäkustannukset jäteastialle tai laskemalla vain jäteastian kiinteytyksestä aiheutuvat kustannukset. Tätä työtä varten on saatu arvio yhden kiinteytettävän jäteastian kustannuksista, jota tässä työssä käytetään laskennan perusteena.

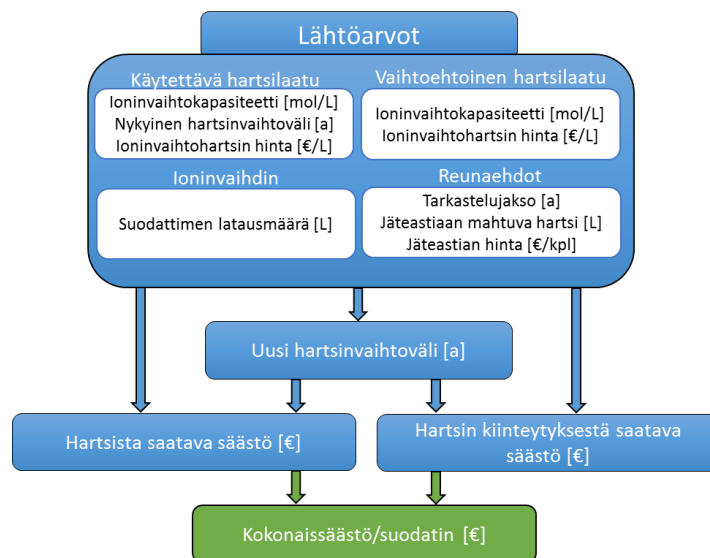
Suurimpia tekijöitä, jotka vaikuttavat mahdollisten kustannussäästöjen syntymiseen ovat laitossyöksiköiden voimassa olevat käyttöluvat. Laitossyöksiköiden nykyiset käyttöluvat päättyvät vuosina 2027 ja 2030 eli reilun kymmenen vuoden päästä, jolloin ne saavuttavat 50 vuoden käyttöiän. Teknisesti on täysin mahdollista, että voimalaitossyöksiköihin voidaan tehdä parannuksia, jotka tähtäävät huomattavasti laitossyöksiköiden nykyistä pidempään käyttöön. Esimerkiksi Helsingin Uutisten haastattelema ydinturvallisuusasioista vastaava työ- ja elinkeinoministeriön yli-insinööri Aurela kertoo [92], että USA:ssa tutkitaan 80 vuoden ja Venäjällä 100 vuoden käyttöikä ydinvoimaloille. Käyttöiän pidentäminen nähdään tämän lisäksi kustannustehokkaana tapana tuottaa hiilidioksidivapaata sähköä jo olemassa olevia voimalaitossyöksiköitä uudistamalla, sillä täysin uusi ydinvoimalaitos maksaa useita miljardeja euroja. [92] Pidemmällä tarkastelujaksolla voidaan saavuttaa suurempia kustannussäästöjä, kuin lyhyellä tarkastelujaksolla, koska syntyvän ioninvaihtohartsijätteen määrä on riippuvainen laitossyöksiköiden käyttöiästä.

Tätä työtä varten laadittiin edellä esitettyjä kohtia silmällä pitäen laskentaohjelma Exceltaulukon, joka laskee TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmästä saatavat kustannussäästöt vaihtoehtoisia ioninvaihtohartseja käyttämällä. Laskentaohjelma vertaa nykyisin käytössä olevan hartsilaadun kokonaiskapasiteettia (eq/l tai mol/l), hintaa ja hartsinvaihtoväliä eli taajuutta vaihtoehtoisen hartsilaadun kokonaiskapasiteettiin ja hintaan. Tämän avulla ohjelma laskee hartsinvaihtotaajuuden uudelle ioninvaihtomateriaalille. Kyseisen toimenpiteen jälkeen ohjelma huomioi suodattimen ioninvaihtohartsin määrän ja vertaa tarkastelujaksoksi asetetun aikaikkunan sisällä mahdollisesti saatavaa ioninvaihtohartsin hinnasta saatavaa säästöä. Ioninvaihtohartsin kiinteytyksestä saatava säästö saadaan vertaamalla vanhan- ja uuden ioninvaihtohartsin hartsinvaihtotaajuutta, jonka avulla pystytään laskemaan kuinka paljon ioninvaihtohartsia kuluu vähemmän kuin nykyistä ioninvaihtohartsia valitulla tarkastelujaksolla. Oletus pätee silloin, kun vaihtoehtoisen ioninvaihtohartsilaadun ioninvaihtokapasiteetti on suurempi kuin nykyisin käytössä olevan ioninvaihtomateriaalin. Kiinteytyksen aiheuttamissa kustannuksissa huomioidaan lisäksi jäteastian mahtuva ioninvaihtohartsin määrä sekä yhden jäteastian hinta. Laskentaohjelman laskentaproseduuria on havainnollistettu tämän luvun loppupuolella kuvassa 35.

Edellä kuvatulla menettelyllä ohjelma laskee jokaiselle ioninvaihtimelle yksilöllisesti saatavan säästön ja summaa sen tämän jälkeen koko puhdistusjärjestelmää koskeväksi säästökseksi. Puhdistusjärjestelmistä mahdollisesti saatava kokonaissäästö muodostuu tässä työssä Loviisa 1:n ja Loviisa 2:n TD63-puhdistusjärjestelmien sekä Loviisa 1:n TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtimia tarkastelemalla, joita on yhteensä 7 kappaletta. Järjestelmien sisältämä yhteen laskettu ioninvaihtohartsin tilavuus on 10 000 litraa. Liitteessä 9 esitetyssä laskentaohjelmassa ei ole esitettyä käytettävän ioninvaihtohartsilaadun eikä vaihtoehtoisen ioninvaihtohartsilaadun hintoja, vaan ne on ohjelmistoa käyttävän henkilöstön tiedossa. Tämän lisäksi liitteen 9 tiedoista on jätetty pois jäteastian- eli kokillin arvioitu hinta. Laskentaohjelmaa hyväksikäyttäen on mahdollista arvioida syntyvä kus-

tannussäästöjä käytettävästä hartsilaadusta vai itse ioninvaihtohartsin kiinteytyksestä, jolloin kiinteytettävää jätettä syntyy vähemmän. Tällä hetkellä ei ole myöskään tiedossa, voidaanko uuden tyyppisiä ioninvaihtohartseja laittaa jäteastiaan yhtä paljon kuin aikaisemmin käytössä olleita. Tämä selviää vasta vuosien päästä, kun saadaan uusia ioninvaihtohartseja jätteeksi. Edellä esitetty laskentaohjelma ei huomioi rahan aika-arvoa, joka on hyvä pitää mielessä laskelmia tehtäessä ja ioninvaihtomateriaaleja vertaillessa.

Exceeliin laadittua laskentaohjelman käyttöä on mahdollista laajentaa myös muihin puhdistusjärjestelmiin, joissa ioninvaihtohartseja käytetään (kuva 1). Mitä suurempia määriä ioninvaihtohartseja kuluu, sitä suurempia säästöjä on mahdollista saavuttaa käyttämällä korkeamman ioninvaihtokapasiteetin omaavia ioninvaihtohartseja. Suurempia säästöjä saadaan etenkin silloin, kun on kyse radioaktiiviseksi jätteeksi päätyvästä ioninvaihtohartsista. Kationinvaihtohartsin kokonaiskapasiteettia arvioitaessa kannattaa käyttää laboratoriossa määritettyä natrium-kapasiteettia (mol/l), joka määritetään aina uuden ioninvaihtoerän vastaanottoanalyysien yhteydessä. Vastaavasti anioninvaihtohartsille kannattaa käyttää kloridi-kapasiteettia (mol/l). Natrium- ja kloridi-kapasiteetit antavat todellishemmän kuvan ioninvaihtomateriaalin kokonaiskapasiteetista, kuin ioninvaihtomateriaalin mukana toimitettavan analyysitodistuksen kokonaiskapasiteetti, joka ilmoitetaan tyyppillisesti ekvivalentti per litra (eq/l) muodossa. Laskentaohjelmaan voidaan syöttää kummatkin yksiköt sellaisenaan, kunhan vertailtavien ioninvaihtohartsilaatujen kokonaiskapasiteetit ovat samassa yksikössä.



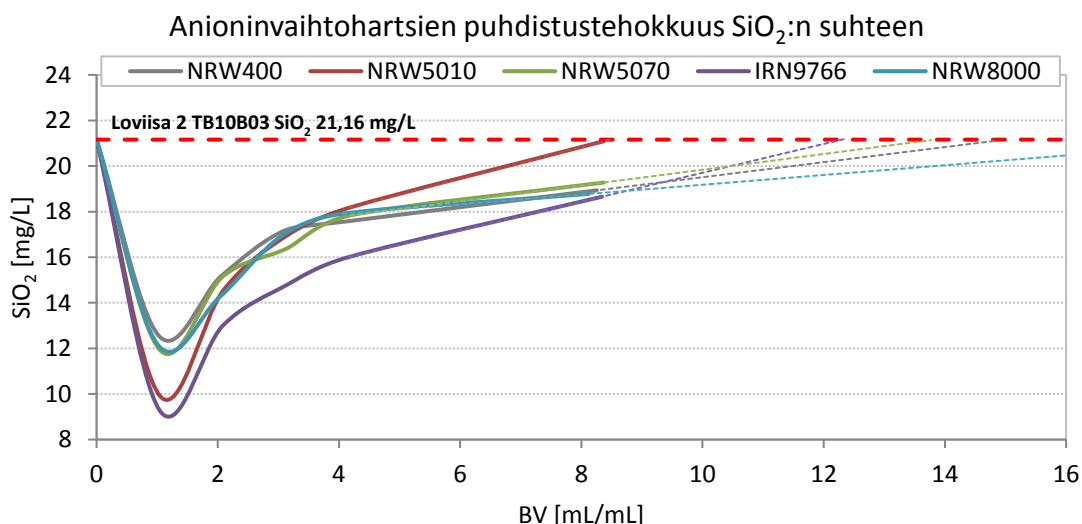
Kuva 35. Laskentaohjelman laskentaproseduuri.

Laskentaohjelmaa käyttämällä huomataan, että varsinainen taloudellinen säästö tulee muodostumaan kiinteytettävän ioninvaihtohartsin pienemmästä määrästä, eikä niinkään ioninvaihtohartsin hinnasta. Tällöin ioninvaihtohartsinlaatua vaihtamalla saattaa hetkellisesti syntyä totuttua korkeampia kustannuksia, mutta pidemmällä aikavälillä säästöjä saadaan aikaiseksi. Varsinaisia numeroarvoja saatavista säästöistä ei tässä työssä esitetä, mutta 10 vuoden tarkastelujaksolla ollaan huomattavasti lähempänä kuusi- kuin viisimeroisia lukuja.

6.2 Anioninvaihtohartsit

6.2.1 Piidioksidin puhdistaminen

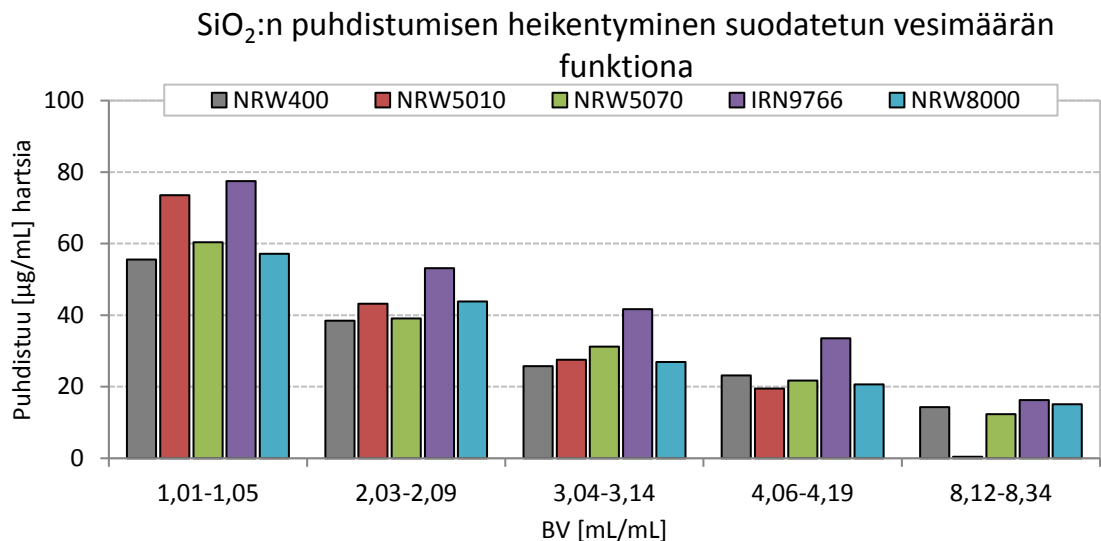
Anioninvaihtohartsien mitatut SiO_2 -tulokset hartsipatjan tilavuuden funktiona on esitetty kuvassa 36. Pystyakselilla on esitetty SiO_2 -pitoisuus yksikössä mg/l ja vaakakselilla puolestaan hartsipatjan tilavuus (BV). Näyteliuoksena käytetyn Loviisa 2:n TB10B03-säiliön SiO_2 -pitoisuudeksi saatiin 21,16 mg/l:ssa. Kyseisen liuoksen SiO_2 -pitoisuus on merkitty kuvaan punaisella katkoviivalla. Kuvasta 36 nähdään, että kaikki anioninvaihtohartsit poistavat liuksesta aluksi piitä. Kuitenkin jo ensimmäisen 160 mL:n fraktion jälkeen puhdistustehokkuus SiO_2 :n suhteen heikkenee merkittävästi. Liuoksia suodatettiin yhteensä 8 hartsipatjan tilavuuden verran, jonka jälkeen nähdään että makrohuokoisen NRW5010-ioninvaihtohartsin kyky poistaa silikaattia on käytännössä heikentynyt olemattomiin, sillä läpiajetun liuoksen SiO_2 -pitoisuudeksi mitattiin 21,09 mg/l. Referenssinä tutkimuksessa on NRW400-anioninvaihtohartsit, jota nykyisin käytetään TD63N02-suodattimessa ioninvaihtohartsina.



Kuva 36. Anioninvaihtohartsien SiO_2 -tulokset.

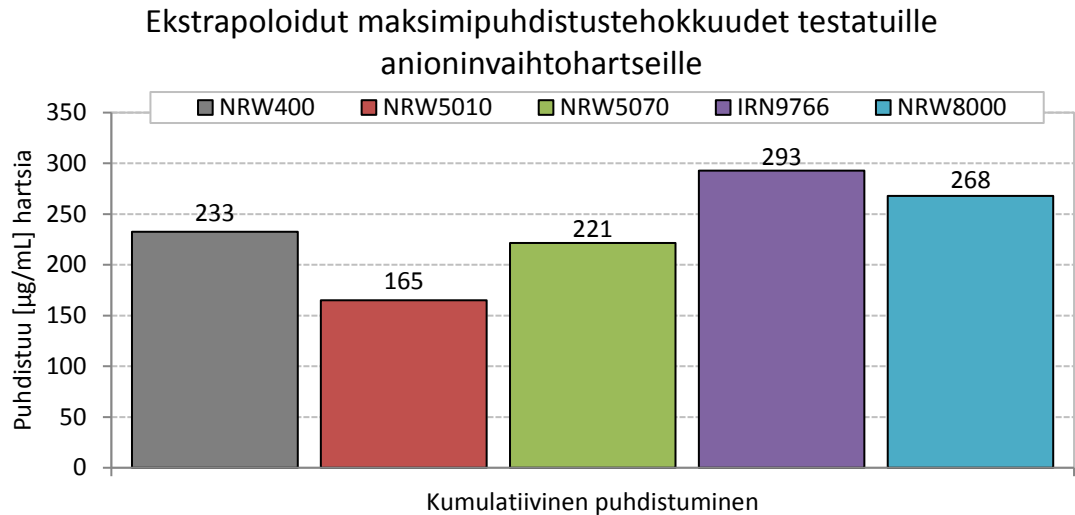
Kuvaan 36 on merkitty ohuella katkoviivalla ioninvaihtohartsien ekstrapoloituvat tulokset kahden viimeiseen pisteen perusteella. Ekstrapoloitujen trendiviivojen perusteella voidaan sanoa, että pisimpään SiO_2 :sta pystyy puhdistamaan NRW8000-ioninvaihtohartsit ja tämän jälkeen nykyisin käytössä olevalla NRW400-ioninvaihtohartsit. Näiden jälkeen tulevat makrohuokoiset ioninvaihtohartsit NRW5070 ja IRN9766. Kyseinen tutkimustulos SiO_2 :n poistamisen tehokkuudesta on linjassa ioninvaihtomateriaalien valmistajien ilmoittamien ioninvaihtohartsien kokonaiskapasiteettien kanssa (taulukko 9). Suurin kokonaiskapasiteetti on NRW8000:lla (1,3 eq/l) ja pienin NRW5010:llä (0,40 eq/l). Kuva 36 ei kuitenkaan ota kantaa varsinaiseen SiO_2 :n kokonaispuhdistustehokkuuteen.

Tutkimustulosta havainnollistetaan vielä kuvien 37 ja 38 avulla. Kuvassa pystyakselilla on esitettyä ioninvaihtomateriaalin puhdistustehokkuus yksikössä $\mu\text{g/mL SiO}_2$. Kuvasta 37 nähdään, kuinka puhdistustehokkuus heikkenee eri ioninvaihtomateriaalien välillä ja kuinka nopeaa heikkeneminen todellisuudessa on. Kuten aiemmin todettiin, NRW5010 on käytännössä jo kokonaan kyllästynyt silikaatin suhteen noin 8 BV:n jälkeen. Muut testatut ioninvaihtomateriaalit käyttäytyvät likimain samalla lailla eli kyllästyvät SiO_2 :n suhteen samalla nopeudella. Puhdistustehokkuuksissa on sen sijaan eroja, sillä makrohuokoinen ioninvaihtoharts IRN9766 puhdistaa testatuista ioninvaihtohartseista silikaattia kaikkein tehokkaimmin, joka näkyy kuvassa 37 korkeimpana violetina pylväänä. Väkevän boorihappoliuoksien säiliöissä esiintyvä silikaatti on liuoksessa ionimuodossa, jolloin anioninvaihtohartsilla voidaan puhdistaa silikaattia ioninvaihtohartsin kyllästymispisteeseen asti. Silikaatin affiniteetti (yhtälö 12) ioninvaihtomateriaaliin on kuitenkin huomattavasti alhaisempi kuin esimerkiksi kloridilla ja nitraatilla, jonka takia ioninvaihtohartsit kyllästyvät huomattavasti nopeammin silikaatin suhteen.



Kuva 37. Puhdistustehokkuuden heikentyminen SiO_2 :n suhteen suodatetun vesimäärän funktiona.

Kuvassa 38 on esitettyä ekstrapoloiduista tuloksista lasketut maksimipuhdistustehokkuudet kaikille viidelle testatulle anioninvaihtohartsille. Tulokset saatiin laskemalla kuvassa 36 esitettyjen trendiviivojen ja näyteliuoksen alle jäävä pinta-ala Riemannin summan avulla summaamalla suorakulmioita yhteen. Riemannin summan avulla saatava pinta-ala on suoraan verrannollinen ioninvaihtohartsin kykyyn puhdistaa liuoksesta silikaattia. Tulosten perusteella on mahdollista todeta, että jo nykyisin käytössä oleva NRW400-ioninvaihtohartsit puhdistaa paremmin silikaattia kuin makrohuukoiset ioninvaihtohartsit NRW5010 ja NRW5070. Ongelmana on kuitenkin kaikissa tapauksissa ioninvaihtohartsin nopea ehtyminen silikaatin suhteen, sillä piidioksidin poistaminen normaaleilla ioninvaihtomenettelyillä näyttää olevan myös laboratoriotulosten perusteella hankalaa. Kokeellisen osion tulokset vahvistavat teorian, jossa silikaatin puhdistaminen ioninvaihdon avulla todetaan ongelmalliseksi [54, 58].

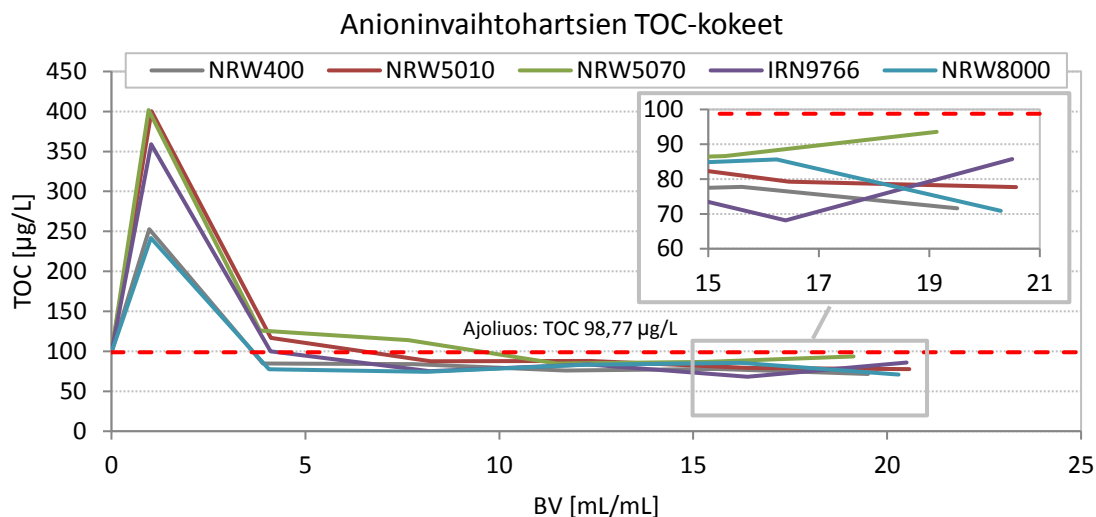


Kuva 38. Anioninvaihtohartsien maksimaaliset puhdistustehokkuudet.

Kuvassa 38 esitettyjen tietojen perusteella on mahdollista arvioida, kuinka paljon silikaattia voitaisiin teoriassa puhdistaa kyseisillä ioninvaihtohartseilla. Mikäli oletettaisiin, että käytettäisiin nykyistä ioninvaihtohartsia NRW400:aa ja suodattimeen ladattaisiin 1000 L ioninvaihtomateriaalia saataisiin puhdistettua 233 000 milligrammaa SiO₂:sta. Mikäli puhdistettava liuos sisältää noin 20 mg/l:ssa SiO₂:sta, saadaan puhdistettua noin 11 m³ liuosta. Tämän jälkeen ioninvaihtohartsi on täysin kyllästynyt SiO₂:n suhteen, eikä puhdistumista enää tapahdu. Vastaavasti jos käytettäisiin makrohuokoista IRN9766:sta puhdistusmäärä olisi hieman yli 14,5 m³. TB-säiliöiden suuren tilavuuden (70+70 m³) ja niiden sisältämän korkean silikaattipitoisuuden (~20 mg/l) takia ioninvaihtomateriaalin vaihdolla **ei pystytä** pääsemään eroon nykyisestä SiO₂-ongelmasta.

6.2.2 Kokonaisorgaanisen hiilen puhdistaminen

Kuvassa 39 on esitettyinä analysoidut TOC-pitoisuudet hartsiapatjan tilavuuden funktiona. Pystyakselilla on TOC-pitoisuus yksikössä µg/l. Näyteliuoksena käytetyn TM10N03-suodattimen jälkeisen veden kokonaisorgaanisen hiilen pitoisuudeksi saatiin 98,77 µg/l (punainen katkoviiva). Kuvasta 39 nähdään, kuinka ensimmäisen 160 mL:n fraktion jälkeen TOC-pitoisuudet kasvavat merkittävästi kaikissa näytteissä. Erityisen paljon kasvua on kaikissa makrohuokoisissa ioninvaihtohartseissa NRW5010:ssä, NRW5070:ssä ja IRN9766:ssä. Geelimäisissä ioninvaihtohartseissa NRW400:ssa ja NRW8000:ssa TOC-pitoisuudet eivät kasva niin voimakkaasti, vaan asettuvat ensimmäisessä näytteessä 250 µg/l tuntumaan. 4 BV:n kohdalla geelimäisten ioninvaihtohartsit jo puhdistavat kyseistä liuosta, kun makrohuokoisista ioninvaihtohartseista irtoaa edelleen kokonaisorgaanista hiiltä.



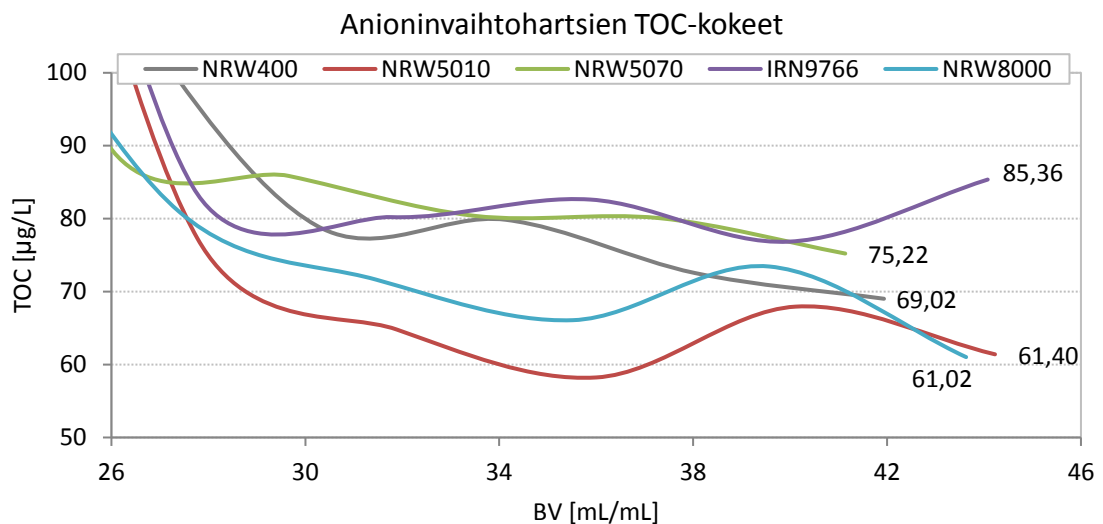
Kuva 39. Anioninvaihtohartsien TOC-kokeet.

Puhtaan RY31-liuoksen vaihtuminen boorihappopitoiseksi TV72S03 näytteeksi aiheuttaa ioninvaihtoahartseissa jonkinlaisen transientti- eli muutosilmiön, jossa anioninvaihtoahartseista pääsee eluoitumaan TOC:ia näytteisiin. Tilanne kuitenkin vakautuu 15 BV:n jälkeen, jossa on havaittavissa trendien tasoittumista keskenään. Kuvaan 39 on piirretty suurennettu kuva 15–21 BV:n väliltä, josta nähdään että parhaiten TOC-pitoisuuksia saadaan puhdistettua kahdella geelimäisellä ioninvaihtoahartsilla NRW400:lla ja NRW8000:lla. Molemmilla ioninvaihtoahartseilla tulokseksi saatiin noin 70 µg/l. Makrohuokoisilla ioninvaihtoahartseilla vaikuttaa olevan vaikeampi puhdistaa liuoksesta TOC:ia.

TOC-pitoisuuksien määrittystä jatkettiin 20 BV:n jälkeen, koska tuloksista ei saanut tarpeeksi kattavaa kuvaa anioninvaihtoahartsien kyvystä puhdistaa liuoksesta TOC:ia. Tämän takia haettiin prosessista lisää vastaavaa TM10N03-suodattimen jälkeistä vettä noin 21 litraa, jolla jatkettiin anioninvaihtoahartsien vertailua keskenään. Käytettävään näyteliuokseen lisättiin pipetillä TOC-analysaattorilla käytettävää perushiilistandardia 4,5 millilitraa, jonka pitoisuus oli 1000 mg C/l. 4,5 millilitran lisäyksen laskettiin kasvattavan puhdistettavan liuoksen kokonaisorgaanisen hiilen määrän noin 300 µg/l:ssa. Lisäyksen ajateltiin vaikuttavan suotuisasti eroihin eri ioninvaihtoahartsien puhdistustuloksia vertaillessa. Uudesta näyteliuoksesta ajettiin kolme rinnakkaista tulosta, joiden keskiarvoksi saatiin 308,7 µg C/l.

Kaikkien kolonnien läpi ajettiin ensin 320 millilitraa (2 BV:tä) uutta liuosta, jotta anioninvaihtoahartsit saataisiin tasoittumaan TOC:in suhteen nopeammin. Tällöin hartsipatjojen läpi oli ajettu yhteensä 3520 millilitraa näytettä vastaten 22 BV:tä. Tämän jälkeen hartsikolonniin läpi ajettiin uudestaan näytteet 3680, 4320, 4960, 5600, 6240 ja 6880 millilitran välein vastaten 23, 27, 31, 35, 39 ja 43 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Virtausnopeus pidettiin vakiona edellisiin testauksiin nähden.

Kuvaan 40 on kerätty tiedot uusista TOC-mittauksista, jossa pystyakselin skaalaus muutettiin 50–100 µg/l välille. Mittauksissa havaittiin vastaava transientti-ilmio TOC:in suhteen kuin aikaisemmassa mittaussarjassa. Ensimmäisen kerätyn fraktion jälkeen TOC-pitoisuudet kasvavat noin 117–173 µg/l, mutta tasoittuvat tällä kertaa huomattavasti nopeammin noin 80 µg/l tuntumaan. Kuvaan 40 otettiin mukaan vain toisesta fraktiosta (27 BV:stä) eteenpäin olevat näytteet, jotta anioninvaihtohartsien trendien eroavaisuudet saadaan paremmin näkyville kuvaajan avulla. Kuvasta 40 nähdään, että erot anioninvaihtohartsien suodatustehokkuuksissa pysyvät melko hyvin 60–90 µg/l välillä. Kuvan 40 tietojen perusteella vaikuttaa edelleen siltä, että geelimäiset anioninvaihtohartsit pärjäävät kokonaisorgaanisen hiilen poistamisessa makrohuokoisia ioninvaihtohartseja paremmin. Makrohuokoinen NRW5010-ioninvaihtohartsi näyttää kuitenkin kuvassa 40 esitettyjen mittausten perusteella poistavan melko hyvin kokonaisorgaanista hiiltä.

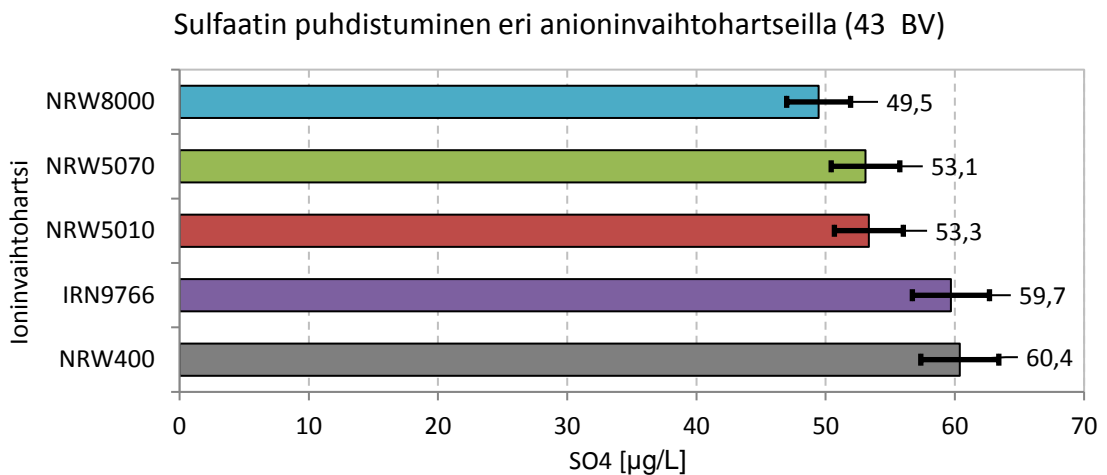


Kuva 40. Anioninvaihtohartsien TOC-kokeet.

Kuvan 40 tuloksia tulkittaessa on kuitenkin hyvä muistaa, että puhdistettava liuos sisälsi huomattavasti enemmän (> 300 µg/l) kokonaisorgaanista hiiltä kuin aikaisemmassa mittaussarjassa. Tästä huolimatta lopullinen TOC-pitoisuus jää näytteissä > 60 µg/l:ssa eli suurin piirtein samalle tasolle kuin kuvan 39 tapauksessa. Näytteeseen lisätty perushiilistandardi valmistetaan kaliumvetyftalaatista (C₈H₅KO₄), jota käytetään analyttisessä kemiassa mittaliuoksien valmistuksessa. Kaliumvetyftalaatti esiintyy liuoksessa ionimuodossa, joten sen poistaminen näyttää onnistuvan todella hyvin edellä testatuilla anioninvaihtohartseilla. Perushiilistandardin lisäyksen perusteella voidaan todeta, että ionisessa muodossa esiintyvä TOC voidaan poistaa ioninvaihdolla (kuva 40), mutta ionittomassa muodossa esiintyvä TOC pääsee anioninvaihtimien lävitse. Tämä mahdollistaa orgaanisesti sitoutuneen kloridin- ja sulfaatin pääsemisen anioninvaihtohartsin lävitse.

6.2.3 Sulfaatin puhdistaminen

Edellä esitettyjen analyysien lisäksi viimeisestä 43 BV:n näytesarjasta tutkittiin vielä sulfaattipitoisuudet anionikromatografilla. Mielenkiintona oli kuinka hyvin anioninvaihtohartsit pystyvät puhdistamaan sulfaattia liuoksesta, joka on yleisin puhdistettava anioninen epäpuhtaus TM-puhdistusjärjestelmässä erityisesti vuosihuoltojen aikana. Tulokset sulfaatin puhdistumisen suhteen on esitetty kuvassa 41. Palkkeihin on lisätty vaakasuuntaiset virhepalkit, jotka kuvaavat $\pm 5\%$ virheen suuruutta kumpaakin suuntaan kyseisestä tuloksesta. Virhepalkki ei huomioi esimerkiksi keskihajonnan aiheuttamaa virhettä, vaan 5% negatiivisen tai positiivisen poikkeaman analyysituloksesta.



Kuva 41. Näyteliuoksen sulfaattipitoisuus eri ioninvaihtohartsien läpi suodatettuna.

Kuvasta 41 nähdään, kuinka erilaiset anioninvaihtohartsit puhdistavat kolonnien läpi ajettusta näytteestä sulfaattia. Käytössä oleva geelimuotoinen NRW400-anioninvaihtohartsi näyttää puhdistavan heikoiten sulfaattia, kun taas NRW8000:lla puhdistuminen oli parasta. Makrohuokoiset ioninvaihtohartsit NRW5070, NRW5010 ja IRN9766 sijoittuvat puhdistustehokkuudessa kahden geelimuotoisen ioninvaihtohartsin välille. Erot sulfaatin puhdistumisen suhteen ovat NRW5070:lla ja NRW5010:lla suurin piirtein samanlaiset kuten IRN9766:lla ja NRW400:lla. Kuitenkin kaikista viidestä anioninvaihtohartsista NRW8000 erottuu selvästi edukseen. Vastaavia positiivisia tuloksia NRW8000:lla saatiin jo kokonaisorganisen hiilen puhdistumisen suhteen (kuvat 39 ja 40).

6.2.4 Suosituksia käytettävistä hartsilaaduista

Tätä työtä varten ei tehty monipisteoptimointiin perustuvaa Excel-laskentaa, joka olisi osoittanut tässä työssä tehtyjen kokeiden perusteella parhaimman ioninvaihtohartsin käytettäväksi esitetyissä puhdistusjärjestelmässä. Tähän ratkaisuun päädyttiin ohjaajan kanssa käytyjen keskustelujen perusteella, jossa todettiin ettei kyseinen menettely olisi tuonut lisäarvoa tälle työlle tai tulevaisuudessa tehtäville ioninvaihtomateriaalien vaih-

dolle. Vaihtoehtoisesti päädyttiin kohta kohdalta perustelemaan uuden ioninvaihtohartsilaadun parempia ominaisuuksia nykyisin käytössä oleviin ioninvaihtomateriaaleihin verrattuna.

TD63-puhdistusjärjestelmiä on kaksi kappaletta, joista toinen sijaitsee Loviisa 1:llä ja toinen Loviisa 2:lla. Loviisa 2:lla käsitellään molempien laitosten Loviisa 1:n ja Loviisa 2:n boorihappopitoinen vesi, joka kasvattaa sen käyttöastetta hieman Loviisa 1:n järjestelmään verrattuna. TD63-järjestelmä koostuu kationinvaihtimesta TD63N01 ja anioninvaihtimesta TD63N02. Seuraavassa kohdassa esitetään TD63N02-anioninvaihtimessa käytettävään ioninvaihtohartsiin muutoksia seuraavin perusteluin:

1. Anioninvaihtomateriaalin vaihdolla ei pystytä pääsemään eroon nykyisestä SiO₂-ongelmasta (kuvat 37–39), mutta anioninvaihtomateriaaleja voidaan optimoida kustannusmielessä käyttämällä liitteessä 9 esitettyä laskentaa hyväksi.
2. NRW8000:n ioninvaihtokapasiteetti oli testatuista anioninvaihtohartseista kaikkein suurin (taulukko 9), joka samalla tarkoittaa sitä, että kiinteytettävää ioninvaihtohartsijätettä syntyy kaikkein vähiten. Laskentaohjelman perusteella päädyttiin arvioon, jossa NRW8000-anioninvaihtohartsi todettiin kaikkein parhaimmaksi vaihtoehdoksi käyttää TD63N02-suodattimissa
3. Anionisista epäpuhtauksista kloridin esiintyminen väkevän boorihappoliuoksen säiliöistä oli työhön valitulla tarkasteluvälillä yleisin. Kloridia esiintyy kuitenkin säiliöissä erittäin harvoin natriumiin ja kaliumiin verrattuna. Testatuilla anioninvaihtohartseilla kloridin puhdistuminen oli erittäin hyvää, sillä kaikissa läpiajetuissa näytteissä kloridipitoisuus oli < 1 µg/l luokkaa. Tiedot käyvät ilmi samoista näytteistä, joista määritettiin sulfaattipitoisuus (kuva 41).
4. Makrohuokoisten anioninvaihtohartsien käyttöä TD63N02-suodattimissa ei suositella tämän työn tulosten perusteella, sillä huokoisen ioninvaihtomateriaalin käytön ei todettu tuovan lisäarvoa geelimäisen anioninvaihtohartsin rinnalla. Makrohuokoisten anioninvaihtohartsien ioninvaihtokapasiteetti on yleensä alhainen (taulukko 9), joten niiden käyttö kasvattaisi syntyvän ioninvaihtohartsijätteen määrää, joka nostaisi kiinteytyksestä syntyviä kustannuksia.

TM-puhdistusjärjestelmässä on käytössä kaksi kationinvaihdinta TM10N01 ja TM10N03 sekä anioninvaihdin TM10N04. TM-puhdistusjärjestelmään kuuluu lisäksi kationinvaihdin TM10N02, joka ei ole ollut käytössä 2000-luvun jälkeen. Seuraavassa kohdassa esitetään TM10N04-anioninvaihtimessa käytettävään ioninvaihtohartsiin muutoksia seuraavin perusteluin:

1. Erilaisilla anioninvaihtohartseilla ei havaittu suuria eroja (kuvat 39 ja 40) TOC:in puhdistumisen suhteen, sillä kaikissa kokeissa TOC-pitoisuudet jäivät suurin piirtein samalle tasolle. Kummankin koesarjan yhteydessä havaittiin kuitenkin korrelaatio, jossa parhaiten kokonaisorganista hiiltä saatiin puhdistettua kahdella geelimäisellä ioninvaihtohartsilla NRW400:lla ja NRW8000:lla. Toisessa koesarjassa (kuva 40)

makrohuokoisista ioninvaihtohartseista parhaiten pärjäsi NRW5010-anioninvaihtohartsi. NRW5010:llä on kuitenkin erittäin alhainen kokonaiskapasiteetti suhteessa geelimäisiin ioninvaihtohartseihin (taulukko 9).

2. Yleisin ja tärkein syy TM-puhdistuskierrätyksen käytölle on polttoainealtaissa ja primäärijäähdytteessä havaittu runsas sulfaatin esiintyminen erityisesti vuosihuoltojen ja polttoaineen vaihtolatauksen aikana. Tästä syystä tutkittiin erilaisten anioninvaihtohartsien puhdistustehokkuuksia sulfaatin suhteen, sillä ainoastaan anioninvaihtohartsi pystyy puhdistamaan liuoksessa esiintyvän sulfaatin. Tulosten perusteella (kuva 41) havaittiin, että NRW8000-anioninvaihtohartsi puhdistaa parhaiten sulfaattia testatuista ioninvaihtohartseista. Erot puhdistustuloksissa eivät kuitenkaan olleet järin suuria.
3. NRW8000:n ioninvaihtokapasiteetti oli testatuista anioninvaihtohartseista kaikkein suurin (taulukko 9), joka samalla tarkoittaa sitä, että kiinteytettävää ioninvaihtohartsijätettä syntyy kaikkein vähiten. Liitteessä 9 esitetyn laskentaohjelman perusteella päädyttiin arvioon, jossa NRW8000-anioninvaihtohartsi todettiin kaikkein parhaimmaksi vaihtoehdoksi käyttää TM10N04-suodattimessa.
4. Makrohuokoisten anioninvaihtohartsien käyttöä TM10N04-suodattimessa ei suositella samoista syistä kuin TD63N02-suodattimen osalta.

6.2.5 Jatkotutkimus- ja kehitystarpeet

TD63-puhdistusjärjestelmän silikaatin (SiO_2) konsentroitumisongelmaan ei pystytä tämän työn tulosten perusteella vaikuttamaan anioninvaihtomateriaalin vaihdolla. Silikaatin kulkeutumista TN-veden ja pulverimaisen boorihappojauheen yhteydessä tulisi kuitenkin tutkia. Oheisessa toimenpidelistauksessa otetaan kantaa miten konsentroitumisongelman kanssa tulisi toimia:

1. Käytettävän boorihappojauheen SiO_2 -pitoisuuteen tulee kiinnittää huomiota ja valita käytettäväksi mahdollisuuksien mukaan sellaista boorihappojauhetta, jonka silikaatipitoisuus on mahdollisimman matala. Huomionarvoista on, kuinka paljon silikaattia tulee käytettävästä boorihappojauheesta ja kuinka paljon sitä pääsee läpi täyssuolapoistolaitoksen ioninvaihtimista (UA). UA-laitoksen sekaioninvaihtimien jälkeen on yhdyslinja suoraan laitoslisävesisäiliöille (RV). Yhdyslinjassa on jatkuvatoiminen silikometri (SiO_2 -analysointori) sekä jatkuvatoimiset sähkönjohtavuusmittaukset veden laadun seuraamiseksi.
2. TD63-järjestelmän ongelmia ja haasteita käsittelevässä luvussa 3.3.4 todettiin, että silikaatti voi esiintyä vesiliuoksessa myös polymeerinä (kolloidinen silikaatti). Pitkinä polymeeriketjuina esiintyessään silikaatilla ei ole sähkövarauksellista ioniluonetta ja näin ollen sen poistaminen normaaleilla ioninvaihtoprosesseilla on teoriassa mahdotonta. Kolloidisessa muodossa olevan silikaatin havaitseminen on hankalaa myös sen takia, että se ei näy liuoksen sähkönjohtavuutta mitattaessa. Tämä johtuu

nimenomaan siitä, että polymeeriketjulla ei ole sähkövarausta. Tällöin nykyisin käytössä olevalla jatkuvatoimisella SiO₂-analysointilaitteella ja sähköjohtavuusmittauksilla **kolloidisessa muodossa esiintyvää silikaattia ei pystytä havaitsemaan.**

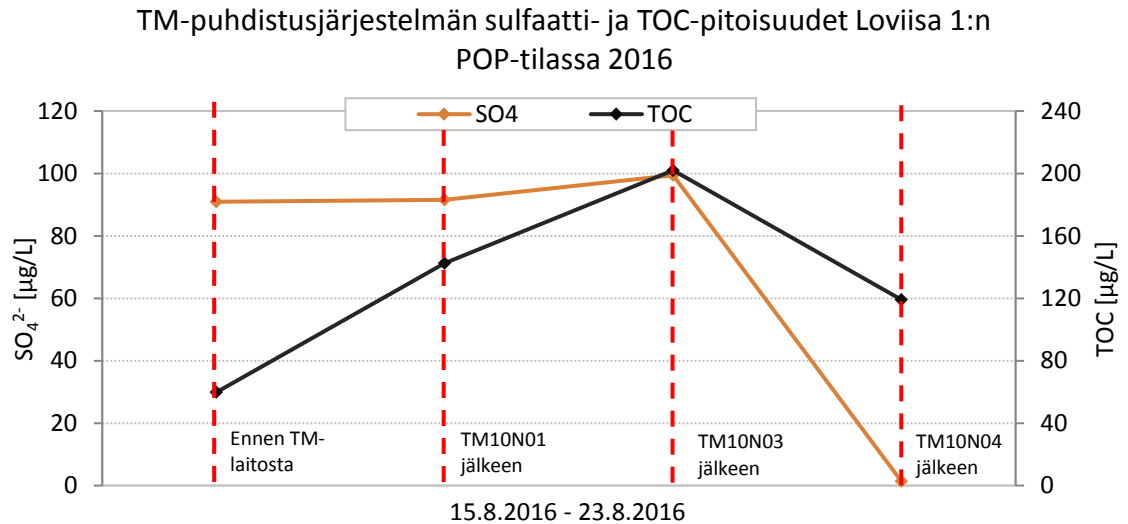
3. Mikäli kolloidisessa muodossa esiintyvä silikaatti pääsee tätä kautta laitoksen eri prosesseihin, joissa tarvitaan ionivaihdettua vettä, voi kolloidisessa muodossa oleva silikaatti hajota ioniseen muotoon korotetussa lämpötilassa ja paineessa. Tällaiset olosuhteet ovat esimerkiksi reaktorissa ja boorivesien käsittelyjärjestelmässä (TD), jossa TD30N01-evaporaattorilla höyrystetään vettä boorihappoliuoksen konsentroimiseksi. Reaktorissa ja evaporoinnissa kolloidisessa muodossa oleva silikaatti voisi teoriassa hajota ionisessa muodossa olevaksi silikaatiksi.
4. Täyssuolanpoistolaitoksen ioninvaihtimien jälkeen tulisivat ottaa näyte, josta tutkitaisiin mahdollisesti kolloidisessa muodossa esiintyvän silikaatin määrää. Näytevedettä voitaisiin kuumentaa laboratoriossa erilaisin menettelyin (lämpökaappi, märkäpoltto-laitteisto), jonka jälkeen tutkittaisiin kasvaisiko näyteveden silikaattipitoisuus. Mikäli näin on, voitaisiin tästä päätellä kuinka paljon silikaattia todellisuudessa pääsee UA-laitoksen läpi eri prosesseihin ja mitä asialle voisi tehdä. Eri puolilta Loviisan voimalaitosta voisi myös ottaa näytteitä TN- ja TU-vedestä ja tutkia vaihteleeiko silikaatin määrä eri ionivaihdetun veden näytepisteissä ja kuinka paljon. UA-laitoksen näytteenotto ja lämpökäsittely kertoisivat kuitenkin heti tilanteen SiO₂:n mahdollisesta kulkeutumisesta laitoksen muihin järjestelmiin.
5. Nykyiseen SiO₂-ongelmaan tulisivat kiinnittää hyvissä ajoin huomiota, ennen kuin Loviisan voimalaitoksen polttoaineen toimittaja asettaa SiO₂-pitoisuudelle rajoituksia. Eräät polttoaineen toimittajat ovat asettaneet SiO₂:lle rajaksi 1 mg/kg, kun tällä hetkellä Loviisan voimalaitoksella primääripiirin boorauksessa havaittavat SiO₂-pitoisuudet ovat 3,5–7,5 mg/l luokkaa (kuva 14).
6. Ydinvoima-alaa käsittelevissä lähteissä [53, 75] esitetään, että SiO₂-ongelmasta voidaan päästä eroon käyttämällä **käänteisosmoosiin** perustuvaa suodatusmenetelmää. Käänteisosmoosin avulla pystytään poistamaan SiO₂:sta, 99,9 % kolloidisista orgaanisista yhdisteistä ja 99,5 % orgaanisista hapoista. [64] Käänteisosmoosia voitaisiin käyttää silikaatin poistamiseen väkevän boorihapon varastosäiliöistä.

6.3 Prosessinäytteet

6.3.1 TM-puhdistusjärjestelmä

Kuvassa 42 on esitetty TM-puhdistusjärjestelmästä analysoidut sulfaatti- ja TOC-pitoisuudet Loviisa 1:n POP-tilassa vuonna 2016. Kaikista neljästä näytteenottopisteestä laskettiin kuuden päivän keskiarvotulokset sulfaatti- ja TOC-pitoisuuksille, josta muodostettiin kuvassa 42 esitetyt trendit. Oranssi viiva edustaa sulfaattipitoisuuden kehitystä ja musta viiva puolestaan TOC-pitoisuuden kasvua. Vasemmalla pystyakselilla on kuvattuna sulfaattipitoisuus ja oikealla pystyakselilla TOC-pitoisuus yksiköissä µg/l. Sulfaatti-

ja TOC-pitoisuudet vaihtelivat päiväkohtaisesti jonkin verran riippuen TM-puhdistusjärjestelmän käyttöasteesta sekä prosessissa tapahtuvista muutoksista. Tämän takia kuvassa 42 esitetyt tulokset esitettiin näytepisteiden keskiarvotuloksina, jolloin kuvaajasta saatiin myös huomattavasti selkeämpi. Keskiarvotulokset antavat myös suunnan mitä TM-puhdistusjärjestelmässä todellisuudessa tapahtuu puhdistuskierrätyksen ollessa päällä. Tämä oli prosessinäytteenottojen ensisijainen tarkoitus.



Kuva 42. TM-puhdistusjärjestelmän eri kohdista analysoidut sulfaatti- ja TOC-pitoisuudet vuoden 2016 vuosihuollossa.

Kuvasta 42 nähdään, että sulfaattipitoisuus ennen TM-puhdistusjärjestelmää oli noin 91 µg/l ja TOC-pitoisuus noin 60 µg/l. Ensimmäisen kationinvaihtimen (TM10N01) jälkeen sulfaattipitoisuus pysyy suurin piirtein vakiona, ollen noin 92 µg/l. TOC-pitoisuus kasvaa TM10N01-suodattimen jälkeisessä näytteessä kuitenkin merkittävästi, sillä analysoiduksi keskiarvopitoisuudeksi saatiin noin 142 µg/l. Toisen kationinvaihtimen (TM10N03) jälkeen havaitaan sulfaattipitoisuudessa noin 8 µg/l kasvu, jonka jälkeen sulfaattipitoisuus on noin 100 µg/l. TOC-pitoisuus jatkaa kasvamistaan toisen kationinvaihtimen jälkeen, sillä TOC-pitoisuudeksi saatiin yli 200 µg/l. Anioninvaihtimen jälkeisessä näytteestä (TM10N04) nähdään, että epäpuhtautena esiintyvä sulfaatti saadaan todella hyvin puhdistettua. Kaikissa kuudessa analysoidussa näytteessä sulfaattipitoisuudeksi saatiin alle 2 µg/l. Sen sijaan anioninvaihtimen jälkeisessä näytteessä TOC-pitoisuus on noin 119 µg/l. Anioninvaihdin puhdistaa osan kokonaisorgaanisesta hiilestä, mutta TOC:in nettovaikutus jää silti positiiviseksi.

Taulukossa 15 on laskettuna jokaisen analysoidun parametrin nettovaikutukset tutkimuksen ajalta 15.8–23.8. Taulukon tiedot on laskettu vähentämällä TM-puhdistuslaitoksen jälkeen otetuista näytteistä ennen TM-puhdistuslaitosta otettujen näytteiden epäpuhtaus- ja TOC-pitoisuudet. Taulukossa 15 negatiivinen nettovaikutus on kuvattu vihreällä värillä ja positiivinen nettovaikutus punaisella värillä. Negatiivinen nettovaikutus tarkoittaa, että TM-puhdistusjärjestelmä puhdistaa kyseisestä parametria ja positiivinen nettovaikutus vastaavasti että puhdistumista ei tapahdu. Taulukon tiedoista nähdään, että järjestelmällä

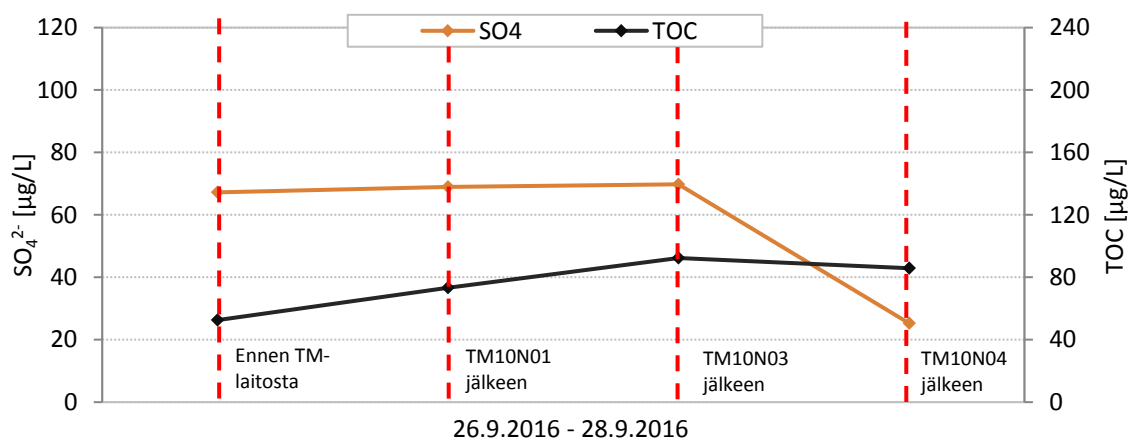
saadaan puhdistettua hyvin sellaisia anionisia epäpuhtauksia, joita on paljon. Kokonaisorgaanista hiiltä joutuu kuitenkin vaihtolatausaltaaseen melko suuria määriä. Tiistain 23.8 TOC-tulosta ei huomioitu lopullisessa nettovaikutuksessa, sillä se oli luultavasti virheelinen ja näyte oli ehditty hävittämään ennen sen mahdollista uudelleen analysointia.

Taulukko 15. TM-puhdistusjärjestelmän puhdistustehokkuus Loviisa 1:n POP-tilassa

parametri	Nettovaikutukset						Keskiarvo
	Ma 15.8	Ti 16.8	To 18.8	Pe 19.8	Ma 22.8	Ti 23.8	
Cl ⁻ [µg/l]	-0,91	-0,07	-0,02	-0,36	-0,21	-0,24	-0,30
F ⁻ [µg/l]	-0,02	0,06	-0,02	-0,06	-0,02	-0,07	-0,02
SO ₄ ²⁻ [µg/l]	-70,28	-78,30	-68,90	-76,55	-168,54	-74,98	-89,59
NO ₃ ⁻ [µg/l]	-60,02	-13,09	-2,09	-2,47	-3,92	-0,38	-13,66
Ac [µg/l]	15,54	11,56	0,00	0,00	0,00	0,00	4,52
Fo [µg/l]	1,07	5,16	8,73	7,53	10,05	10,59	7,19
HPO ₄ ²⁻ [µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO ₂ ⁻ [µg/l]	-0,85	-0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,15
C ₂ O ₄ ²⁻ [µg/l]	-1,63	-1,71	-3,12	0,00	-9,89	-5,31	-3,61
TOC [µg/l]	45,20	62,50	57,20	80,20	30,40	188,90*	55,10

Loviisa 2:n vuosihuollossa tehtiin vastaavia näytteenottoja kuin Loviisa 1:n vuosihuollossa. Tarkoituksena oli vertailla Loviisa 2:n vuosihuollossa TM-puhdistusjärjestelmän tehokkuutta sillä samaa puhdistusjärjestelmää käytetään kummallakin laitossyksiköllä. Loviisa 2:n tuoreen polttoaineen lataus valmistui lauantaina 24.9 klo 9.00. Näytteenottoa suoritettiin aikavälillä 26.9–28.9 koska venttiilivika esti laitoksen käytön latauksen aikana. Alun perin suunnitelmana oli ottaa näytteitä nimenomaan latauksen aikana, jolloin polttoaineen liikuttelu aiheuttaa yleensä epäpuhtauspitoisuuksien kasvua TG30-altaissa.

TM-puhdistusjärjestelmän sulfaatti- ja TOC-pitoisuudet Loviisa 2:n vuosihuollossa 2016



Kuva 43. TM-puhdistusjärjestelmän eri kohdista analysoidut sulfaatti- ja TOC-pitoisuudet vuoden 2016 vuosihuollossa.

Kuvassa 43 on esitettyä Loviisa 2:n vuosihuollossa analysoidut sulfaatti- ja TOC-pitoisuudet TM-puhdistusjärjestelmän osalta. Värit ja pystyakselien arvot ovat vastaavat kuin Loviisa 1:n vuosihuolloissa (kuva 42). Kuvasta 43 nähdään vastaava ilmiö TOC-pitoisuuden kasvussa kuin aiemmin kuvassa 42. Ilmiö on kuitenkin lievempi, sillä TOC-pitoisuus on ennen TM-laitosta on noin 53 µg/l. TM10N01-suodattimen jälkeen TOC kasvaa noin 73 µg/l:ssa ja TM10N03-suodattimen jälkeen 92 µg/l:ssa. Molempien kationinvaihtimien jälkeen TOC-pitoisuus kasvaa noin 20 µg/l:ssa. TOC-pitoisuuden kasvu on huomattavasti hitaampaa kuin Loviisa 1:n vuosihuollon aikana, jolloin TM10N01-suodattimen jälkeen kasvua oli ensin noin 80 µg/l ja tämän jälkeen noin 60 µg/l. Sulfaattipitoisuus kasvaa TM-puhdistusjärjestelmässä vain kolmella mikrogrammalla TM10N03-jälkeiseen näytteeseen.

Taulukossa 16 on laskettu vastaavasti nettovaikutukset kuten taulukossa 15 oli aiemmin esitettyä. Tuloksista nähdään, että TOC:in nettovaikutus on positiivinen kuten aiemmin todettiin Loviisa 1:n vuosihuollon osalta. Tämän lisäksi formiaattia (Fo) näyttää eluotuvan TM10N04-anioninvaihtimesta puhdistettavaan liuokseen, koska ennen anioninvaihdinta formiaattia ei juurikaan havaita (liite 10). Tämä viittaisi siihen, että anioninvaihdin alkaa olemaan käyttöikänsä loppupuolella, koska formiaatin affiniteetti on huomattavasti alhaisempi kuin esimerkiksi nitraatilla tai sulfaatilla. Anioninvaihtohartsin puhdistustehokkuuden heikkeneminen osoittautui myöhemmin oikeaksi havainnoksi marraskuussa 2016, jolloin anioninvaihtohartsin ioninvaihtokapasiteetti loppui.

Taulukko 16. TM-puhdistusjärjestelmän puhdistustehokkuus Loviisa 2:n vuosihuollossa 2016.

parametri	Nettovaikutukset			
	Ma 26.9	Ti 27.9	Ke 28.9	Keskiarvo
Cl ⁻ [µg/l]	0,14	0,01	-0,04	0,04
F ⁻ [µg/l]	0,12	-0,02	0,03	0,04
SO ₄ ²⁻ [µg/l]	-59,80	-23,94	-42,20	-41,98
NO ₃ ⁻ [µg/l]	-3,17	-0,90	1,96	-0,70
Ac [µg/l]	0,00	0,00	-9,01	-3,00
Fo [µg/l]	23,49	21,09	27,73	24,11
HPO ₄ ²⁻ [µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
NO ₂ ⁻ [µg/l]	-0,13	0,00	0,16	0,01
C ₂ O ₄ ²⁻ [µg/l]	-2,43	-2,50	-3,52	-2,82
TOC [µg/l]	36,13	34,45	29,39	33,32

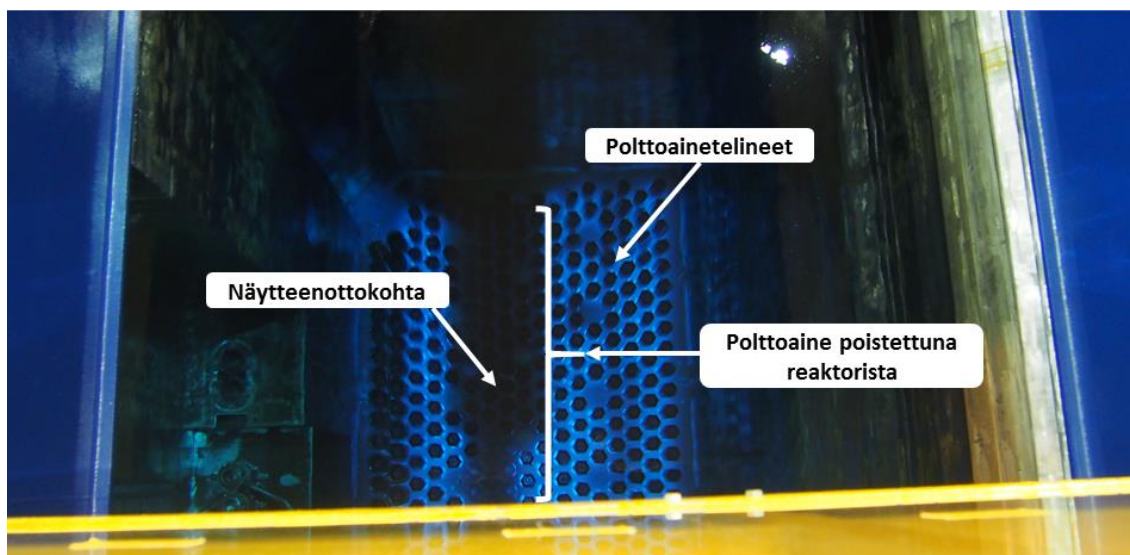
Molempien laitosisyksiköiden vuosihuolloissa TM-puhdistusjärjestelmän näytteistä tutkittiin lisäksi vetyperoksidipitoisuuksia H₂O₂-liuskoilla. Näytteenoton yhteydessä valutettiin näytevetä suoraan muoviseen dekanterilasiin, johon kastettiin peroksidiliuska vetyperoksidin määrittystä varten. Liuoskojen perusteella vetyperoksidipitoisuus vaihteli 3–7 mg/l välillä, ollen yleisesti 5 mg/l luokkaa. Vetyperoksidin luonteen takia päädyttiin ottamaan vetyperoksidinäytteitä suoraan vaihtolatausaltaasta, koska haluttiin selvittää

kuinka suuri ero TM-puhdistusjärjestelmän ja suoraan altaasta otetuista H_2O_2 -pitoisuuksissa on. Ajatuksena oli, että suoraan altaista otetuista näytteistä pystyttäisiin mittaamaan vielä suurempia vetyperoksidipitoisuuksia, jotka kertoisivat prosessissa esiintyvän todellisen H_2O_2 -pitoisuuden. I-kaivon ja vaihtolatausaltaasta suoritetuista H_2O_2 -näytteenotoista kerrotaan enemmän luvussa 6.3.2. TM-puhdistusjärjestelmän tutkimustulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 10.

6.3.2 I-kaivo ja vaihtolatausallas

Vesinäytteenottoja tehtiin kahdella eri kerralla TG30-järjestelmästä. Ensimmäisellä näytteenottokerralla näyte otettiin I-kaivon ja TG30B03-altaan välisen vesitiiviin sulkuportin kohdalta (kuva 18), koska vaihtolatausaltaan teräksiset suojakannet oli laskettu paikoilleen suojaamaan polttoaine-elementtejä. Tämän takia näytteenottoa ei pystytty suorittamaan suoraan TG30B03-altaasta. Näytteenotto suoritettiin 15.8, jolloin kaikki polttoaine-elementit oli siirrettynä vaihtolatausaltaaseen. Polttoainesiirrot oli saatu valmiiksi edellisenä päivänä noin kello 22.00. Limnos-vesinäytteenotin laskettiin teräsvaijerin avulla sulkuportin kohdalla altaan pohjalle asti josta näyte otettiin. Näyteletkun avulla näyte valutettiin 1 litran näytepulloon, joka toimitettiin laboratorioon analysoitavaksi. Laboratoriossa näytettä kaadettiin muoviseen dekantterilasiin, josta analysoitiin vetyperoksidipitoisuus vetyperoksidin määrittämiseen tarkoitetulla H_2O_2 -liuskalla. Näytteen sisältämä vetyperoksidipitoisuus saatiin vertaamalla näytteen väriä referenssiväriskaalaan. Referenssivertailun perusteella näytteelle määritettiin vetyperoksidipitoisuus, joka oli noin 5–7 mg/l. Tuloksen odotettiin olevan tätä suurempi, koska TM-puhdistusjärjestelmästä oli mitattu jo vastaavia vetyperoksidipitoisuuksia.

Toisella näytteenottokerralla tarjoutui mahdollisuus ottaa näyte suoraan vaihtolatausaltaasta TG30B03. Kuvassa 44 on esitettyä kuva vaihtolatausaltaasta, johon polttoaine-elementit olivat sijoitettuna. Kuvassa 44 on myös merkitty tarkka näytteenotto kohta, johon vesinäytteenotin laskettiin. Näyte otettiin niin läheltä polttoaine-elementtejä kuin oli turvallisesti mahdollista. Näytteenotto suoritettiin keskiviikkona 24.8 samaan tapaan kuin aiemmin. Näyteletkusta näyte valutettiin kuitenkin suoraan muoviseen dekantterilasiin, josta määritettiin heti vetyperoksidipitoisuus kahden eri valmistajan H_2O_2 -liuskalla. Tarkoituksena oli saada H_2O_2 -pitoisuus määritettyä heti näytteenoton jälkeen, jotta H_2O_2 ei ehtisi hajoamaan takaisin esimerkiksi vedeksi ja hapeksi. Tämä oli myös H_2O_2 -määrittämisen kannalta otollisin hetki, sillä kaikki reaktorista poistettu polttoaine oli siirrettynä vaihtolatausaltaaseen. Tästä huolimatta näytteen H_2O_2 -pitoisuus jäi samalle tasolle kuin aiemmassa näytteessä eli noin 5 mg/l:ssa. Tutkimuksen perusteella vuosihuoltojen aikana suurin mahdollinen H_2O_2 -pitoisuus, joka kohdistuu TM-puhdistusjärjestelmään, on siis 5–10 mg/l luokkaa.

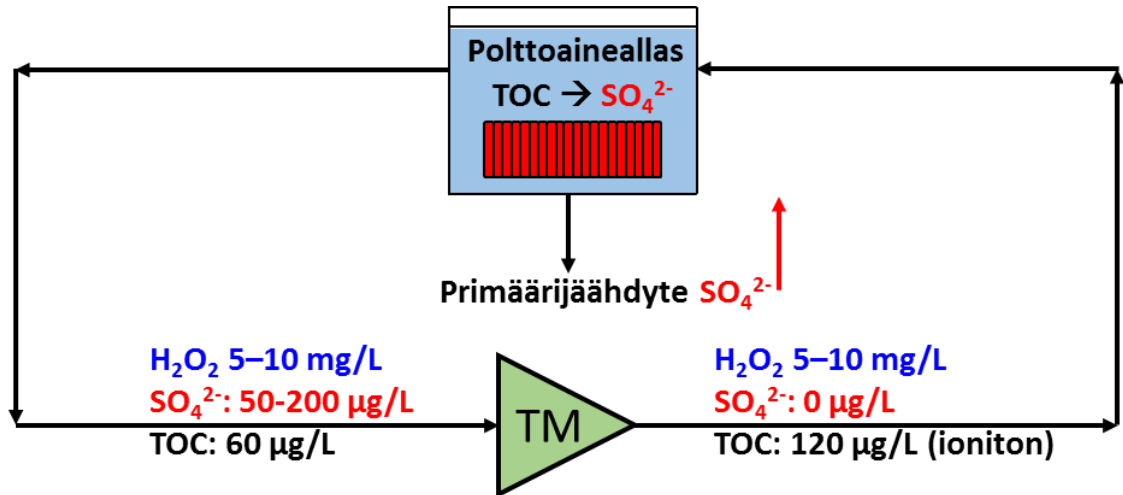


Kuva 44. Reaktorista poistetut polttoaine-elementit vaihtolatausalttaassa TG30B03 vuosihuollossa 2016. Näytteenotto suoritettiin suoraan polttoaine-elementtien päältä veteen laskettavalla vesinäytteenottimella.

6.3.3 Päätelmiä prosessinäytteenottojen perusteella

Ioninvaihtohartsin hajoamiseen liittyvän teorian, prosessinäytteiden ja laboratoriossa suoritettujen kokeiden avulla voidaan tehdä seuraavia johtopäätöksiä:

1. TM-puhdistusjärjestelmän kationinvaihtimien TM10N01 ja TM10N03 jälkeen havaittu TOC-pitoisuuden kasvu on yhteydessä myös sulfaattipitoisuuden kasvuun. Tämä käy parhaiten ilmi kuvaajien 42 ja 43 esitetystä mittauksesta, jotka on esitetty liitteessä 10.
2. TOC-pitoisuuden kasvaminen kationinvaihtimien jälkeisissä näytteissä on ymmärrettävissä luvussa 4.1.1 esitetyn kuvan 29 perusteella, jossa esitetään styreenipohjaisen ioninvaihtohartsin rakenne. Kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) määrä kasvaa näytteissä, koska nykyisin käytössä olevan NRW100-kationinvaihtohartsin ristikkoitus (DVB 8 %) hajoaa vetyperoksidin vaikutuksesta. Tällöin puhdistettavaan nesteeseen joutuu muun muassa bentseenisulfonihappo-ryhmiä ($C_6H_6SO_3$), jotka voidaan havaita TOC-pitoisuutta mittaamalla (kuvat 42 ja 43).
3. Kationinvaihtohartsissa funktionaalisenä ryhmänä on sulfoniryhmä ($-SO_3^-$), joka irtaantuu kuvassa 29 esitetystä bentseenirenkaasta. Nesteeseen joutuessaan sulfaattiryhmät nostavat erityisesti vuosihuollon aikana sulfaattipitoisuutta TG30-altaiden sekä primääripiirin vedessä (kuvat 22 ja 23). Primääripiiristä sulfaattipitoisuuden kasvu (kuva 23) havaitaan voimakkaampana, koska primääripiirin tilavuus ($V=250-300\text{ m}^3$) on pienempi kuin TG30-altaiden ($V=820\text{ m}^3$) yhteenlaskettu tilavuus. Tapahtumasarjaa havainnollistetaan kuvassa 45.



Kuva 45. TM-puhdistusjärjestelmän puhdistuskierto TG30-altaiden läpi vuosihuollossa

4. Mekanismi, jolla bentseenisulfonihappo-ryhmä hajoaa näytteissä esiintyväksi sulfaattiksi ei ole täysin yksiselitteinen. Bentseenisulfonihapon hajoaminen voi tapahtua esimerkiksi kandidaatin työssä [2] esitetyn vastaionin desulfonaation vaikutuksesta, jossa bentseenirenkaasta irtoaa sulfaatti-ioni. Tämän lisäksi bentseenisulfonihappo-ryhmät saattavat hajota polttoainealtaassa sekä reaktorissa termisen ja radioaktiivisen säteilyn vaikutuksesta vapauttaen sulfaatti-ioneita [54].
5. Luvussa 6.2.2 suoritetun hiilistandardin lisäyksen ja TM-puhdistusjärjestelmän näytteenottojen perusteella voidaan todeta, että kationinvaihtimista TM10N01 ja TM10N03 irtoava kokonaisorgaaninen hiili esiintyy ionisessa, ionittomassa tai sellaisessa muodossa, jota anioninvaihdolla ei voida poistaa. Sulfaatti voi olla organisesti sitoutuneena (ioniton) kokonaisorgaaniseen hiileen, jonka takia sitä ei voida suoraan havaita ionikromatografilla. Koesarjan perusteella voidaan todeta, että ionisessa muodossa oleva TOC voidaan poistaa anioninvaihdolla (kuva 40), mutta ionittomassa muodossa esiintyvä TOC pääsee anioninvaihtimien lävitse (kuvat 39, 40, 42 ja 43). Osa TOC:sta hajoaa polttoainealtaassa ja reaktorissa muodostaen sulfaatti-ioneita.
6. Loviisa 2:n vuosihuollossa havaitaan vastaava ilmiö kuin Loviisa 1:llä, jossa TOC-pitoisuus kasvaa kationinvaihtimien jälkeisissä näytteissä (kuva 43). Irtoava kokonaisorgaanisen hiilen määrä on kuitenkin huomattavasti maltillisemmalla tasolla kuin Loviisa 1:n vuosihuollossa (kuva 42). Ilmiön voisi selittää erilainen vetyperoksidipitoisuus näytteissä, jota ei välttämättä pystytä havaitsemaan nykyisellä referenssiskaalaan perustuvalla mittausmenetelmällä, jossa testiliuskan värinmuutosta verrataan referenssiskaalan värisävyihin 0,5–2–5–10–25 mg/l H₂O₂ välein. Suurin osa mitatuista H₂O₂-pitoisuuksista sijaitsi 5–10 mg/l välillä, joten muutaman milligramman muutoksien havaitseminen referenssiskaalaan perustuvalla menetelmällä on erittäin vaikeaa. Tarkemmilla mittausmenetelmillä ilmiö olisi mahdollista todentaa käytännössä.
7. TM-puhdistusjärjestelmä sijaitsee fyysisesti Loviisa 1:n apurakennuksessa. Tästä syystä Loviisa 2:n TG30-altaita puhdistettaessa laitostyöksiköltä lähtevä putkiosuuden pituus on huomattavasti pidempi kuin Loviisa 1:n TG30-altaita puhdistettaessa. Lo-

viisan voimalaitoksen laitosaluekartasta [94] mittaamalla voidaan arvioida, että Loviisa 1:n putkiosuuden pituus on noin 50 metriä ja Loviisa 2:n noin 150 metriä. Loviisa 2:n putkiosuuden pituus on noin 100 metriä pidempi. Putkiosuuden pituudella on merkitystä TM-puhdistusjärjestelmään kohdistuvaan vetyperoksidipitoisuuteen, koska putkiston halkaisijalla on havaittu olevan merkittävä vaikutus vetyperoksidin hajoamisnopeuteen. Mitä suurempi pinta-ala putkistolla on suhteessa virtaavan nesteen tilavuuteen, sen nopeammin vetyperoksidin on havaittu hajoavan putkistossa vedeksi ja hapeksi reaktioyhtälön 21 mukaisesti. Vetyperoksidin hajoamiseen vaikuttavat myös virtaavan veden turbulentsisuus ja putken pinnankarheus, jotka kasvattavat aineensirtoa metallioksidipinnan kanssa. Tämä selittäisi sen, miksi Loviisa 2:n mittauksissa ei havaita niin suurta TOC-pitoisuuden kasvua, kuin Loviisa 1:n vastaavissa näytteissä.

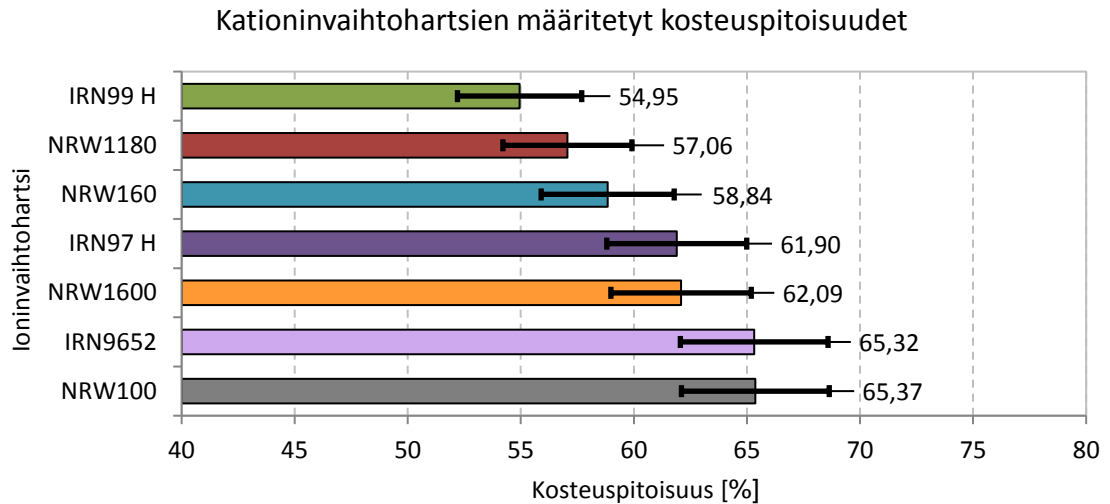
8. Vetyperoksidin muodostumiseen polttoainealtaissa ja reaktorissa ei voida vaikuttaa, mutta **käytettävään ioninvaihtohartsilaatuun voidaan**. Edellä esitetyn takia kationinvaihtimissa TM10N01 ja TM10N03 tulisi käyttää korkeasti ristosilloitettua kationinvaihtohartsia, joka kestää polttoainealtaissa esiintyvän H_2O_2 -pitoisuuden.

6.4 Kationinvaihtohartsit

6.4.1 Kosteusmääritykset ja hapetuskoet

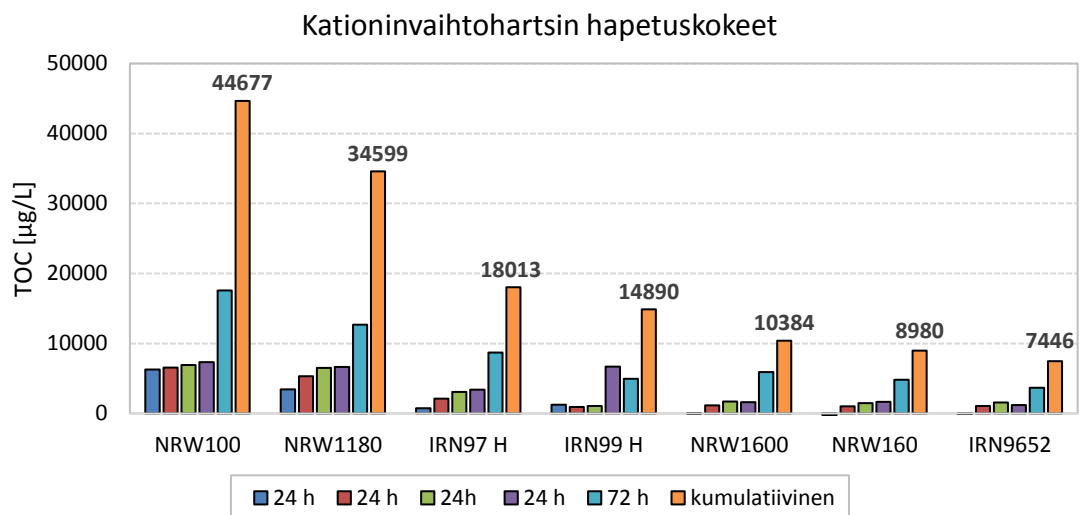
Kationinvaihtohartsien kuiva-ainepitoisuuksista lasketut kosteuspitoisuudet on esitetty kuvassa 46. Kuvasta 46 nähdään, kuinka pienimmät kosteuspitoisuudet ovat geelimuotoisilla korkeasti ristosilloitetuilla kationinvaihtohartseilla IRN99 H ja NRW1180. Makrohuokoisista hartseista (NRW160, NRW1600 ja IRN9652) alhaisin kosteuspitoisuus on NRW160 kationinvaihtohartsilla, joka viittaisi siihen, että sen ristosilloitusaste olisi näistä kolmesta kaikkein korkein. Palkkeihin on lisätty vaakasuuntaiset virhepalkit samaan tapaan kuin kuvassa 41.

Kuvasta 46 huomataan myös, että nykyisin käytössä olevan NRW100-kationinvaihtohartsin kosteuspitoisuus on kaikkein suurin, vaikkakin ero makrohuokoiseen IRN9652-ioninvaihtohartsiin on pieni. Kuvassa 46 esitetyt tulokset ovat linjassa ioninvaihtohartsien mukana toimitettujen analyysitodistusten kanssa, josta huomataan, että kationinvaihtohartsien kokonaiskapasiteetit (eq/l) korreloivat määritettyjen kosteuspitoisuuksien kanssa. Kuten aiemmin todettiin, ioninvaihtohartsin vesipitoisuus on kääntäen verrannollinen hartsihiukkaiden ristosilloitusasteeseen. Mitä korkeampi ristosilloitusaste ioninvaihtohartsilla on, sen korkeampi on kokonaiskapasiteetti, jonka seurauksena ioninvaihtohartsin kosteuspitoisuus laskee. Makro- ja geelihartsien kosteuspitoisuudet eivät kuitenkaan ole välttämättä vertailukelpoisia keskenään ioninvaihtohartsien erilaisesta fyysisestä rakenteesta johtuen.



Kuva 46. Kationinvaihtohartsien määritetyt kosteuspitoisuudet.

Kuvassa 47 on esitettyä kationinvaihtohartsien näyteliuoksista mitatut TOC-pitoisuudet, jotka analysoitiin kerätyistä näytteistä 24 tunnin välein (sininen, viininpunainen, vihreä ja violetti palkki). Viimeisen näytteen (turkoosinvärinen) annettiin reagoida kationinvaihtohartsin kanssa viikonlopun yli, jolloin kokeen kestoksi tuli kyseisen näytteen kohdalla 72 tuntia. Kuvassa oranssilla värillä on esitettyä kationinvaihtohartseista irronnut kumulatiivinen kokonaisorgaanisen hiilen määrä, joka on summa viiden näytteen kokonaisorgaanisen hiilen määrästä. Jokaisen päivän TOC-tuloksista vähennettiin saman päivän nollanäytteen tulos, jolloin ainoaksi TOC:in lähteeksi jäi keittopullossa ollut kationinvaihtohartsin.

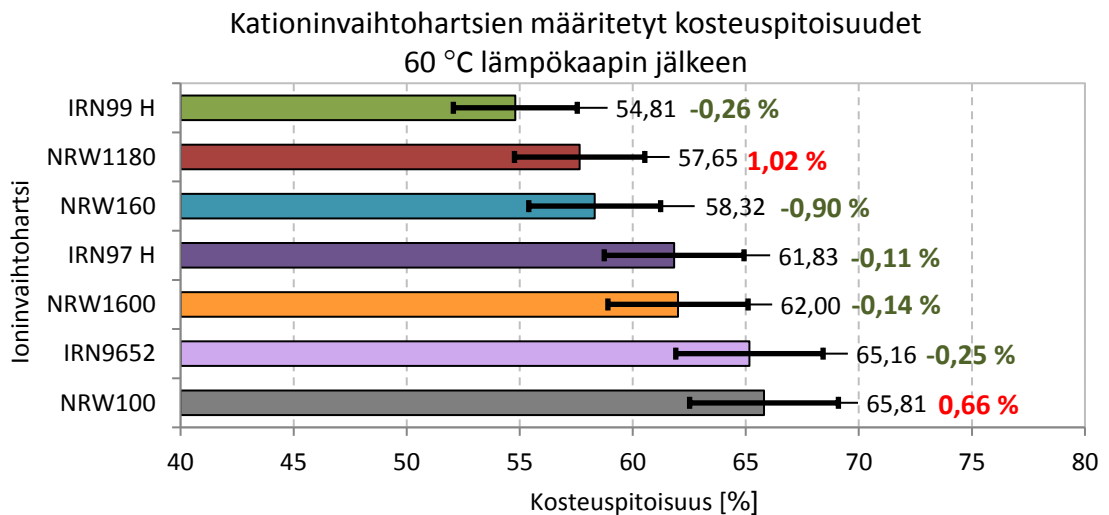


Kuva 47. Näyteliuoksien analysoidut TOC-pitoisuudet eri kationinvaihtohartseilla.

Kuvasta 47 nähdään, kuinka kokonaisorgaanisen hiilen määrä kasvaa useassa näytteessä lineaarisesti ajan funktiona. Viikon kestäneissä kokeissa geelimäisestä NRW100-kationinvaihtohartsista irtoaa kokonaisorgaanista hiiltä noin 45 mg/l, kun vastaava määrä on geelimäisellä IRN99H-kationinvaihtohartsilla jopa 3 kertaa pienempi ollen noin 15 mg/l.

Makrohuokoisista ioninvaihtohartseista (NRW1600, NRW160 ja IRN9652) irtoaa kaikkein vähiten kokonaisorgaanista hiiltä, joten niiden kestävyys hapettavia olosuhteita vastaan vaikuttaa kaikkein korkeimmalta. Yllättävää kuvan 47 tuloksissa on se, kuinka korkeasti ristosilloitettu NRW1180-kationinvaihtohartsi eroaa esimerkiksi Dow Chemical Companyn IRN97 H ja IRN99 H valmistamista geelimäisistä kationinvaihtohartseista. NRW1180-kationinvaihtohartsista irtoaa kokonaisorgaanista hiiltä vähemmän kuin nykyisin käytössä olevasta NRW100-kationinvaihtohartsista, mutta ero IRN97 H- ja IRN99 H -kationinvaihtohartseihin on merkittävä. Erittäin lupaavilta kationinvaihtohartseilta vaikuttavat geelimuotoinen IRN99 H-ioninvaihtohartsi ja makrohuokosista vastaavasti IRN9652-kationinvaihtohartsi.

Kokeiden jälkeen säilöpullojen kationinvaihtohartseista määritettiin uudestaan kosteussisällöt, sillä kosteuspitoisuuksien pitäisi kasvaa kationinvaihtohartsin ristosiltojen katkeessa. Tällöin ioninvaihtohartsit pystyvät imemään itseensä enemmän nestettä, joka pitäisi näkyä ioninvaihtohartseissa aiempaa (kuva 46) korkeampina kosteuspitoisuuksina. Kuvassa 48 on esitettyä kationinvaihtohartsien määritetyt kosteuspitoisuudet lämpökaappikäsittelyn jälkeen. Kuvassa esitetyt väritykset ja merkinnät ovat vastaavat kuin kuvassa 46. Kuvaan on merkitty prosenteissa kosteussisällön muutokset kuvan 46 tilanteeseen verrattuna, jossa punainen väri esittää kosteuspitoisuuden kasvua ja vihreä väri kosteuspitoisuuden vähenemistä. Kuvasta 48 nähdään, että kosteuspitoisuuksissa ei kuitenkaan havaita suuria muutoksia vaikka osasta testatuista ioninvaihtohartseista irtoaakin noin 7–45 mg/l kokonaisorgaanista hiiltä (kuva 47).



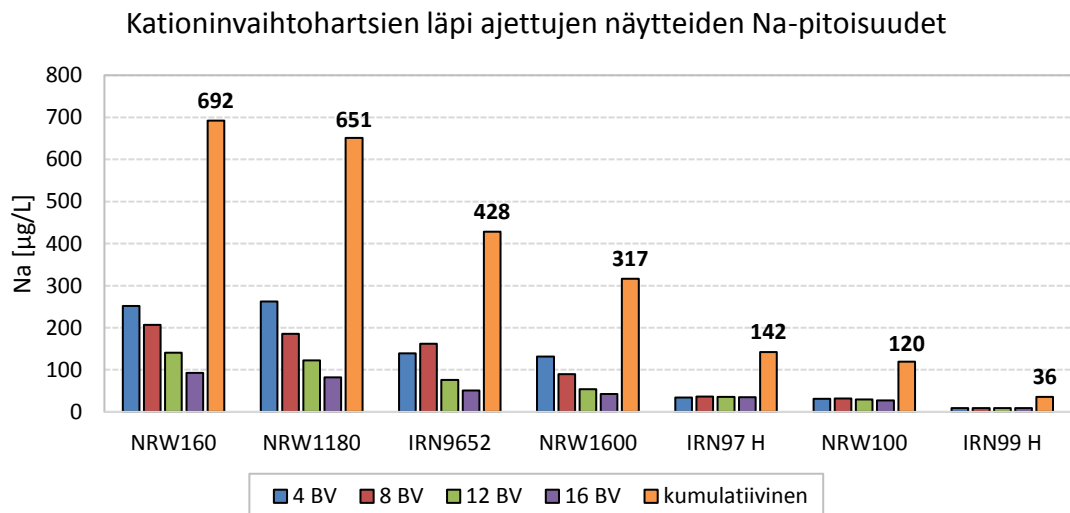
Kuva 48. Kationinvaihtohartsien määritetyt kosteuspitoisuudet lämpökaappikäsittelyn jälkeen.

Kuvan 48 esitetystä tiedosta huomataan, että usean ioninvaihtohartsin kosteussisältö olisi jopa laskenut hapetuskokeiden jälkeen. Kosteussisältöjen mittauksiin kannattaa kuitenkin suhtautua varauksella, sillä pienet muutokset kosteussisällöissä kertovat lähinnä käytetyn menetelmän mittaasepävarmuudesta. Kosteussisältöjen muutoksista kuitenkin nähdään, että kosteussisällöt kasvavat kahdella kationinvaihtohartsilla NRW100:lla ja

NRW1180:llä. Vastaavista kationinvaihtohartseista irtosi myös eniten kokonaisorgaanista hiiltä, joka nähdään kuvasta 47. Mikäli kationinvaihtohartsien kosteussisältöjen muutoksien avulla haluttaisiin tutkia kationinvaihtohartsien kestävyyttä, pitäisi kokeiden kesto joko kasvattaa tai näyteliuoksen vetyperoksidipitoisuutta lisätä. Tällöin myös kosteuspitoisuuksissa havaittaisiin merkittävämpiä muutoksia, kuin edellä esitettyssä kuvassa 48.

6.4.2 Natriumin puhdistaminen

Kuvassa 49 on esitettyä eri kationinvaihtohartsien jälkeisistä näytteistä määritetyt natriumpitoisuudet. Kuvassa 49 sininen palkki edustaa 600 millilitran fraktiota, viininpunainen 1200 millilitran fraktiota, vihreä 1800 millilitran fraktiota ja violetti 2400 millilitran fraktiota. Oranssilla palkilla kuvataan eri fraktioiden kumulatiivisesti läpi tullut natriumin määrä. Kuvasta nähdään, että NRW160, NRW1180, IRN9652 ja NRW1600 kationinvaihtohartsit päästävät lävitseen eniten natriumia, mutta läpipäässeen natriumin määrä laskee näytteissä suodatusmäärän kasvaessa. Toisin sanoen suodatustehokkuus kasvaa mitä enemmän puhdistettavaa liuosta ajetaan kationinvaihtohartsien läpi. IRN97 H, NRW100 ja IRN99 H kationinvaihtohartsien käyttäytyminen eroaa merkittävästi neljästä aiemmin edellä mainitusta ioninvaihtohartsista, sillä niiden puhdistustehokkuus natriumin suhteen pysyy jatkuvasti vakiona suodatusmäärästä riippumatta. IRN97 H:sta pääsee läpi keskimäärin n. 35 µg/l natriumia, NRW100:sta 30 µg/l ja IRN99 H:sta 9 µg/l.



Kuva 49. Kationinvaihtohartsien läpi ajettujen näytteiden natriumpitoisuus.

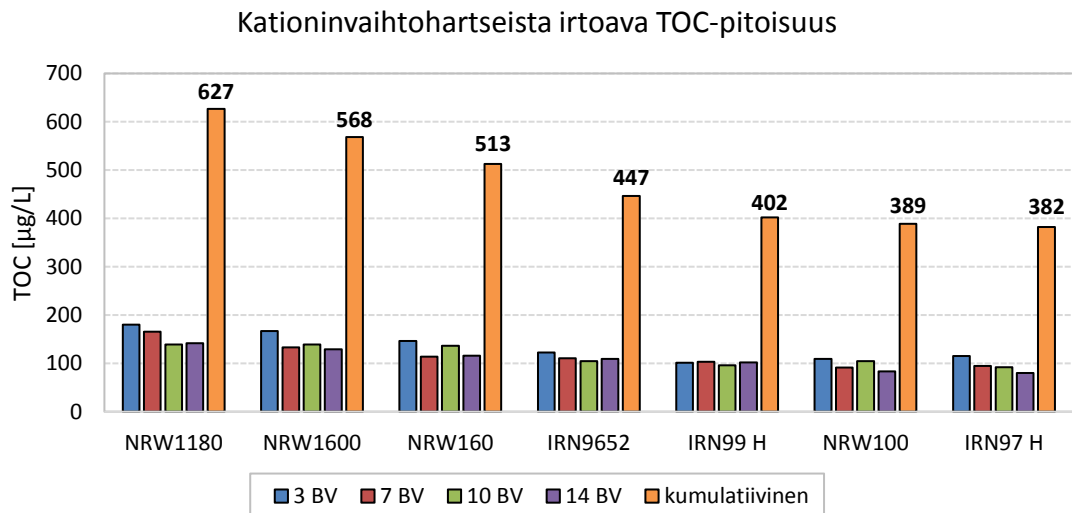
Geolimäisistä kationinvaihtohartseista IRN99 H erottuu jälleen edukseen, sillä kyseisen kationinvaihtohartsin puhdistustehokkuus natriumin suhteen on kaikkein paras. Tutkitut kationinvaihtohartsit päästivät lävitseen myös magnesiumia ja kalsiumia, joista havaittiin vastaavat trendit samassa järjestyksessä kuin kuvan 49 tapauksessa. Näissäkin tarkasteleissa IRN99 H osoittautui kaikkein parhaimmaksi vaihtoehdoksi. Litiumin, ammoniumin ja kaliumin kohdalla puhdistustulos oli kaikilla hartseilla erinomainen eli kaikki

ioninvaihtohartsit sitoivat kyseiset kationit täydellisesti, eikä niitä havaittu analysoiduissa näytteissä lainkaan.

Liuoksessa esiintyvistä kationeista natriumin puhdistumista ja kationinvaihtohartsien pidätyskykyä natriumin suhteen voidaan pitää kaikkein tärkeimpänä ominaisuutena, sillä natrium pääsee ensimmäisenä epäpuhtautena murtautumaan kationinvaihtohartsin lävitse (epäyhtälö 10). Kuten aiemmin todettiin, tämä johtuu siitä että natriumin affiniteetti on alhaisempi kuin muilla vaihdettavilla kationeilla lukuun ottamatta vetyä ja litiumia. Sivun 75 taulukosta 14 nähdään, että näyteliuoksen alkupitoisuus natriumin suhteen oli 977 µg/l, joten kuvassa 49 esitettyjä tuloksia voidaan pitää varsin hyvinä varsinkin kolmen parhaiten pärjänneen kationinvaihtohartsin osalta. Epäselväksi jää, miten neljä ensimmäistä kationinvaihtohartsia käyttäytyisivät suuremmilla suodatusmäärillä eli saavuttavatko ne saman tason natriumin puhdistumisen suhteen kuin IRN97 H-, NRW100- ja IRN99 H-kationinvaihtohartsit.

6.4.3 Kokonaisorgaaninen hiili

Eri hartsipatjojen läpi ajetuista fraktioista määritettiin kokonaisorgaanisen hiilen määrä ja tulokset näiden analyysien osalta on esitettyä kuvassa 50. Värisävyt ovat vastaavat kuin kuvan 49 tapauksessa vastaten 3, 7, 11 ja 14 hartsipatjan tilavuuden näytemäärää. Kyseinen koejärjestely ottaa huomioon ioninvaihtohartsien läpi tapahtuvan diffuusion, kun aiemmassa kokeessa (kuva 47) kationinvaihtohartsit olivat vain kontaktissa näyteliuoksen kanssa korotetussa 60 °C lämpötilassa.



Kuva 50. Kationinvaihtohartsien läpi ajettujen näytteiden TOC-pitoisuus.

Kuvasta 50 nähdään, kuinka paljon tutkituista kationinvaihtohartseista irtoaa kokonaisorgaanista hiiltä puhdistettavaan liuokseen. Tulokset eroavat aiemmasta säilöpulloihin tehdystä koesarjasta (kuva 47), sillä esimerkiksi makrohuokoisista kationinvaihtohartseista (NRW1600, NRW160, IRN9652) irtoaa mitä ilmeisimmin diffuusion vaikutuksesta enemmän hiiltä, kuin geelimuotoisista ioninvaihtohartseista (IRN99 H, NRW100,

IRN97H), lukuun ottamatta NRW1180-kationinvaihtohartsia. Aiemmassa koesarjassa makrohuokoisista ioninvaihtohartseista irtosi kaikkein vähiten kokonaisorganista hiiltä, joten tulosta voidaan pitää päinvastaisena aiempaan verrattuna. Toisaalta Dow Chemicalin valmistamat kationinvaihtohartsit IRN9652, IRN99 H ja IRN97 H pärjäävät Puroliten valmistamia kationinvaihtohartseja paremmin, sillä niistä irtoavat TOC-pitoisuudet ovat NRW100-kationinvaihtohartsia lukuun ottamatta matalammalla tasolla. Vastaava korrelaatio, jossa Dow Chemicalin valmistamat kationinvaihtohartsit osoittautuivat kestävämmäksi havaittiin myös aiemmassa kuvan 47 koesarjassa. Tämän perusteella voidaankin todeta, että IRN-ioninvaihtohartsit vaikuttavat erittäin lupaavilta TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä käytettäväksi.

6.4.4 Radioaktiivisten nuklidien puhdistaminen

Ionikromatografille näytteitä laimennettiin suhteella 1/10 ennen niiden analysointia (kuva 49), joten näytevettä jäi reilusti jäljelle 100 mL:n näytepulloon. Jäljelle jääneistä 28 näytepullosta tehtiin γ -spektroskopinen radioaktiivisuuden määrittäminen, jolla pystyttiin analysoimaan samanaikaisesti useamman eri radionuklidin aktiivisuus. Mittauksessa käytettiin 1000 sekunnin mittausaikaa, joka on tyypillinen mittausaika tämän aktiivisuuspitoisuuden omaaville näytteille, jolloin mittauksessa saadaan riittävä statistiikka. γ -aktiivisen nuklidin hajoamisen seurauksena syntyy γ -säteilyä ja tämän gammasäteilyn energian määrä on kullekin nuklidille ominainen suure. Näytteistä eri nuklidit tunnistetaan energioiden perusteella ja niiden aktiivisuus määritetään piikkien pinta-alasta. [91] Kyseisellä mittausmenettelyllä pyrittiin selvittämään, olisiko jollain kationinvaihtohartsilla pystytty puhdistamaan polttoainealtaan vedessä esiintyviä radioaktiivisia isotooppeja paremmin, kuin nykyisellä NRW100-kationinvaihtohartsilla.

Tuloksista poistettiin kaikki alle määrittämissä olevien isotooppien tulokset, jolloin tarkasteltavaksi jäivät hopean isotooppi ^{110m}Ag , telluurin isotooppi ^{123m}Te ja antimoinin isotoopit ^{124}Sb ja ^{125}Sb . Tuloksista tehtiin kuvaajat Exceliin, joita verrattiin näytteen sisältämiin kyseisten isotooppien aktiivisuuspitoisuuksiin. Vertailun perusteella todettiin, että kyseisten isotooppien poistaminen testatuilla kationinvaihtohartseilla on erittäin haastavaa eikä eroavaisuuksia nykyisin käytössä olevaan NRW100-kationinvaihtohartsiin juuri saatu. Puhdistumista edellä mainittujen isotooppien suhteen ei tapahtunut.

6.4.5 Suosituksia käytettävistä hartsilaaduista

TD63-puhdistusjärjestelmää varten esitetään TD63N01-kationinvaihtimissa käytettävään ioninvaihtohartsiin muutoksia seuraavin perusteluin:

1. Yleisimmät syyt TD63-puhdistuskierrätyksen käytölle ovat natriumin, kaliumin ja kloridin esiintyminen väkevän boorihapposäiliöiden vedessä edellä mainitussa järjestyksessä. Natriumin ja kaliumin puhdistumista tutkittiin mittaamalla hartsikolonniin

läpi ajettujen näytteiden kationipitoisuudet, josta kävi ilmi että kaikki ioninvaihtohartsit sitoivat kaliumin täydellisesti. Natriumin puhdistumisessa havaittiin kuitenkin eroavaisuuksia (kuva 49). Tuloksista nähdään, että nykyisin käytössä oleva NRW100-kationinvaihtohartsi pärjäsi testeissä erittäin hyvin yhdessä IRN97 H- ja IRN99 H-ioninvaihtohartsien kanssa.

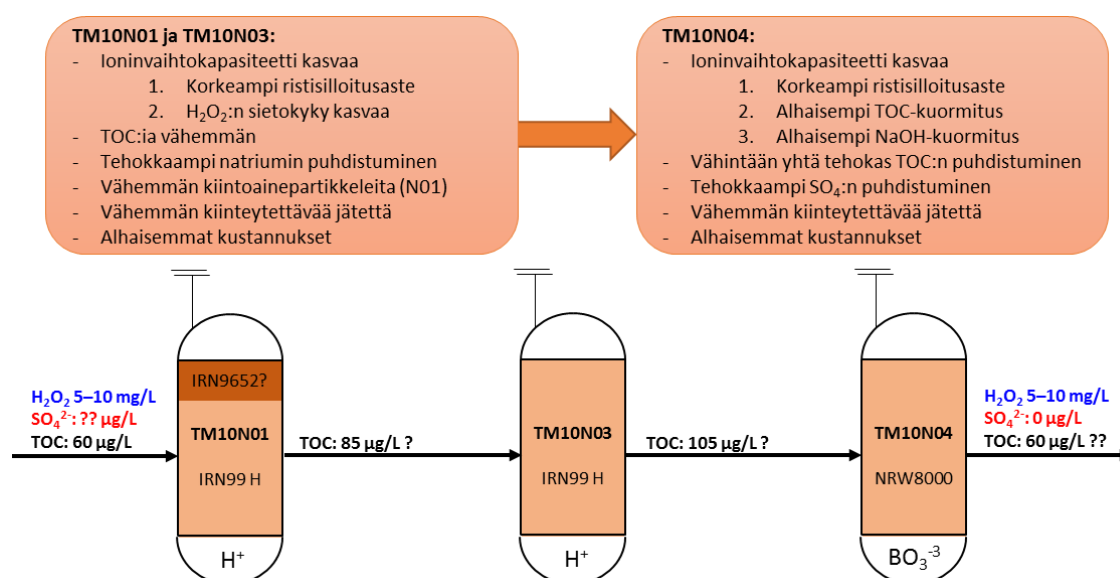
2. NRW1180-ioninvaihtohartsin kokonaiskapasiteetti oli kaikkein suurin tilatuista kationinvaihtohartseista (taulukko 10). Puhtaasti taloudellisessa mielessä TD63N01-suodattimissa kannattaa käyttää NRW1180-kationinvaihtohartsia, sillä huomattavasti suuremman (2,6 eq/l) ioninvaihtokapasiteetin ansiosta kiinteytettävää ioninvaihtohartsijätettä syntyy vähemmän. Syntyvän ioninvaihtohartsijätteen määrällä on suora vaikutus syntyviin kokonaiskustannuksiin.
3. Tulokset natriumin puhdistumisen suhteen (kuva 49) eivät kuitenkaan olleet NRW1180-kationinvaihtohartsin kohdalla erittäin hyviä muihin ioninvaihtohartseihin verrattuna. Tulosta ei kuitenkaan kannata pelästyä, sillä näyteliuoksen alkupitoisuus natriumin suhteen oli 977 µg/l, joka on noin 10-kertainen boorihapposäiliöiden vedessä esiintyviin natriumpitoisuuksiin verrattuna. Tuloksista nähdään, että 16 BV:n kohdalla puhdistusaste natriumin suhteen oli jo yli 90 %.
4. TD63-järjestelmän puhdistuskiertoa voidaan pitää ajasta riippumattomana, jolloin puhdistukseen käytettävää aikaa voidaan lisätä vain ilmoittamalla käyttöyksikölle pidemmästä puhdistustarpeesta. Tällöin läpipäässeän natriumin määrä laskee TB-säiliöissä suodatusmäärän kasvaessa. Tästä syystä järjestelmään suositellaan ensisijaisesti käytettäväksi NRW1180-kationinvaihtohartsia.

TM-puhdistusjärjestelmän TM10N01- ja TM10N03 -suodattimien kationinvaihtohartsilaatujen vaihtamista Dow Chemical Companyn valmistamaan IRN99 H-ioninvaihtohartsiin esitetään seuraavin perusteluin:

1. TM-puhdistusjärjestelmän kationinvaihtimien ioninvaihtohartseilta vaaditaan erityistä hapettumisenkestoa. Hapettumisenkestoa testattiin punnitsemalla erilaisia kationinvaihtohartseja säilöpulloihin, jossa oli polttoainealtaasta haettua boorihappopitoista vettä. Kationinvaihtohartsien hapettumisenkesto-ominaisuuksia testattiin myös kolonneissa, joiden läpi ajettiin polttoainealtaan vettä. Koejärjestelyllä pyrittiin huomioimaan ioninvaihtohartsien läpi tapahtuva diffuusio, jonka oletettiin vaikuttavan kationinvaihtohartsien hajoamiseen. Testaukset suoritettiin TOC-pitoisuutta mittaamalla.
2. Kationinvaihtohartseista tutkittiin lisäksi kosteuspitoisuuden muuttumista (kuvat 46 ja 48) hapettavissa olosuhteissa, koska ioninvaihtohartsin ristosilloituksen katketessa ioninvaihtopartikkelien kosteuspitoisuuden pitäisi teoriassa kasvaa. Kationinvaihtohartsien kosteussisällöissä tapahtuvat muutokset olivat kuitenkin niin pieniä, ettei tämän perusteella pystytty vetämään johtopäätöksiä eri kationinvaihtohartsien hapettumisenkesto-ominaisuuksista.

3. Näyteliuksesta analysoitujen TOC-pitoisuuksien perusteella (kuvat 47 ja 50) voidaan todeta, että paras geelimäinen kationinvaihtohartsin hapettumista vastaan on IRN99 H ja makrohuokosista vastaavasti IRN9652-kationinvaihtohartsin. Säilöpulloissa suoritettua koearjassa erot TOC-pitoisuuksissa olivat merkittäviä (kuva 47).
4. Hapettumiskokeiden lisäksi tutkittiin kationinvaihtohartsien puhdistusominaisuuksia mittaamalla hartsikolonniin läpi ajettujen näytteiden kationipitoisuudet ionikromatografian avulla. Työhön tehtiin pylväskaavio natriumpitoisuuksista (kuva 49), joita havaittiin puhdistettavista liuoksista erilaisia määriä. Natriumin puhdistaminen kationinvaihtohartsien avulla ei ole TM-puhdistusjärjestelmän tärkein tehtävä, mutta tulokset natriumin puhdistumisen suhteen kuitenkin puoltavat edelleen IRN99 H-ioninvaihtohartsin käyttöä TM-puhdistusjärjestelmässä.
5. Kationinvaihtohartsin läpäisseet natriumionit voivat kuitenkin teoriassa muodostaa välillisesti tai suoraan natriumhydroksidia (reaktioyhtälö 19), jolloin anioninvaihtohartsin altistuu natriumhydroksidille, jolla anioninvaihdin normaalisti regeneroitaisiin. Tämä saattaa lyhentää käytössä olevan anioninvaihtohartsin käyttöikää erityisesti tilanteissa, jossa kationinvaihtohartsin vaihtoväli saattaa kasvaa ioninvaihtohartsinlaatua vaihtamalla yli kymmeneen vuoteen. Edellä kuvattu ilmiö on syytä huomioida ioninvaihtohartsia valittaessa ja myös tästä syystä IRN99 H-ioninvaihtohartsin käyttö kationinvaihtohartsina on suositeltavaa (kuva 47).
6. Käyttämällä IRN99 H-ioninvaihtohartsia TM-puhdistusjärjestelmässä voidaan mahdollisesti välttää sulfaattipitoisuuden kasvu TG30-altaissa ja primäärijäähdytteessä (kuvat 42, 43, 45) kokonaan. Epäselväksi kuitenkin jää, kuinka suuri osa sulfaattipitoisuuden kasvusta on peräisin TOC:in hajoamisesta (kuva 45) ja kuinka paljon esimerkiksi polttoaineen, altaiden ja putkistojen pinnoille sedimentoituneesta CRUD:sta, jonka on havaittu nostavan sulfaattipitoisuutta TG30-altaissa polttoaineen siirtojen aikana. Toisaalta joka vuosi polttoaine-elementeistä vaihdetaan noin neljännes tuoreeseen polttoaineeseen. Tällöin sulfaattipitoisuuksissa voidaan havaita laskeva trendi pidemmällä aikavälillä, mikäli kationinvaihtohartsit vaihdetaan kestävämpään IRN99 H-ioninvaihtohartsiin. Oletuksena on, että polttoaine-elementeissä olevaan CRUD:iin adsorboituisi vähemmän sulfaattiyhdisteitä mikäli käytettäisiin kestävämpää kationinvaihtohartsia.
7. TM-järjestelmän ensimmäinen kationinvaihdin TM10N01 esitetään mekaanisena suodattimena (kuva 15), jonka pääasiallinen tehtävä on poistaa liuoksesta kiintoainepartikkeleita. [7] Tästä syystä olisikin hyvä pohtia makrohuokosisen kationinvaihtohartsin käyttöä kyseisessä suodattimessa geelimäisen ioninvaihtohartsin joukossa. Menettelyllä saataisiin molempien hartsilaatujen hyvät ominaisuudet esille. Tällöin kolloidisten partikkelien ja metallisen kolloidisessa muodossa esiintyvien isotooppien poistaminen liuoksesta teoriassa paranisi. Tämän lisäksi kiintoainepartikkelien puhdistaminen makrohuokosisen ioninvaihtohartsin avulla saattaa helpottua, jolloin voidaan mahdollisesti välttää 20TH00B01-säiliössä havaittujen kiintoainepartikkelien esiintyminen (kuva 24). Makrohuokoiseksi kationinvaihtohartsiksi suositellaan ensisijaisesti IRN9652-kationinvaihtohartsia.

TM-puhdistusjärjestelmästä voidaan todeta yhteenvedona, että hapettavat olosuhteet vähentävät nykyisin käytettävän (NRW100) kationinvaihtohartsin elinikää hajottamalla ioninvaihtohartsin funktionaalisia ryhmiä, joissa ioninvaihto tapahtuu. Käyttämällä paremmin hapettavia olosuhteita kestävä kationinvaihtohartsia (IRN99 H) pystytään ioninvaihtohartsin elinikää kasvattamaan TM10N01- ja TM10N03 -suodattimissa. Korkeammin ristosilloitetun kationinvaihtohartsin elinikä on muutenkin pidempi suuremmasta funktionaalisten ryhmien määrästä johtuen, joten ioninvaihtohartsin elinikä suodattimissa saattaa kasvaa laskennallista elinikää enemmän. Tätä toisiaan vahvistavaa positiivisten tapahtumien ketjua, jota kutsutaan myös positiivisesti takaisinkytkennäksi, havainnollistetaan kuvan 51 avulla.



Kuva 51. TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtimet

Kuvassa 51 esitetty TOC-pitoisuuden asteittainen kasvaminen kationinvaihtimien jälkeen on arvioitu käyttämällä kuvien 42 ja 47 tietoja hyväksi. Arviossa on huomioitu, että IRN99 H-kationinvaihtohartsista irtosi noin 2/3 vähemmän kokonaisorgaanista hiiltä kuin nykyisin käytössä olevasta NRW100-kationinvaihtohartsista (kuva 47). TM-puhdistusjärjestelmällä on 7 erilaista säiliötä tai allasta puhdistettavana, joiden yhteenlaskettu tilavuus laskentatavasta riippuen on noin 8300–9200 m³ (taulukko 7). TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtohartsien laadulla on merkitystä usean eri järjestelmän puhdistettavaan veteen, joten **olisi suositeltavaa vaihtaa nykyiset kationinvaihtohartsit jo ennen niiden ioninvaihtokapasiteettien loppumista uusiin**. Liitteestä 1 nähdään, että TM10N01-ioninvaihtokapasiteetti tulee loppumaan noin 2019–2020 ja TM10N03-ioninvaihtimen noin 2021–2021, joten viimeistään tällöin ioninvaihtohartsit on joka tapauksessa vaihdettava.

Ioninvaihtohartsien ennenaikaisesta vaihdosta syntyy hieman enemmän kiinteytettävää jätettä, mutta hyödyt voivat olla kiinteytyksestä syntyviä kustannuksia huomattavasti suuremmat. Vuosihuollon aikaisella primääripiirin sulfaattipitoisuuden pienenemisellä on

suora vaikutus korroosioriskin pienemiseen järjestelmissä, joissa korkean sulfaattipitoisuuden omaava vesi kiertää. TM-puhdistusjärjestelmän ongelmia ja haasteita käsittelevässä luvussa 3.4.6 esiteltiin esiintyviä korroosion eri muotoja, joita epäpuhtaudet saattavat aiheuttaa.

Uuden sukupolven ioninvaihtohartseilla pystytään saavuttamaan parempia puhdistustuloksia kuin nykyisin käytössä olevilla ioninvaihtohartseilla. TM-puhdistusjärjestelmää koskevat suositukset painottuvat enemmän ioninvaihtohartsien parempiin ominaisuuksiin, kuten kationinvaihtohartsin huomattavasti parempaan hapettumisenkestoon. TD63-puhdistusjärjestelmää koskevat suositukset perustuvat voimakkaammin taloudelliseen näkökulmaan, sillä tutkimusten perusteella anioninvaihtomateriaalin vaihdon perusteella ei pystytä ratkaisemaan nykyistä SiO_2 -ongelmaa.

6.4.6 Jatkotutkimus- ja kehitystarpeet

TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtohartseista välillisesti irtoava ylimääräinen sulfaatti pääsee järjestelmään kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) mukana. Orgaanisesti sitoutuneita yhdisteitä (OBCI ja OBS) ei voida havaita ionikromatografilla, koska ne eivät esiinny ionisessa muodossa. Tässä työssä jäi epäselväksi kuinka suuri osa sulfaattipitoisuuden kasvusta on peräisin TOC:in hajoamisesta (kuva 45) ja kuinka paljon esimerkiksi polttoaineen, altaiden ja putkistojen pinnoille sedimentoituneesta CRUD:sta. Vaikeasti havaittavaa TOX-pitoisuutta on kuitenkin mahdollista selvittää seuraavalla tavalla:

1. Laboratoriossa orgaanisesti sitoutuneita yhdisteitä (OBCI ja OBS) voidaan havaita altistamalla näytteet ultraviolettisäteilylle. Ultraviolettisäteily hajottaa orgaanisesti sitoutuneet yhdisteet ioniseen muotoon, jotka voidaan havaita ionikromatografisesti.
2. TM-puhdistusjärjestelmän jälkeen otettavasta näytteestä voidaan tehdä ionikromatografinen analyysi. Tämän jälkeen näytteet altistetaan ultraviolettisäteilylle, jonka jälkeen samoista näytteistä analysoidaan uudestaan anioniset epäpuhtaudet.
3. Jälkimmäinen tulos edustaa kokonaiskloridi- ja sulfaattipitoisuuksia, jotka sisältävät orgaanisesti sitoutuneet yhdisteet. Orgaanisesti sitoutuneet yhdisteet jäävät normaalisti analysoinnissa huomaamatta.
4. Menettelyllä on mahdollista arvioida, kuinka suurin osa sulfaattipitoisuuden kasvusta on peräisin ioninvaihtohartsin hajoamisesta. Mikäli käytössä ei ole UV-säteilyyn perustuvaa hajotusmenetelmää, voitaisiin näytteitä kokeilla hajottaa esimerkiksi laboratorion märkäpolttolaitteiston avulla.

Tämän työn perusteella saatiin tulokseksi, että vetyperoksidipitoisuus TM-puhdistusjärjestelmässä on luokkaa 5–10 mg/l, joka tarkoittaa konsentraatioksi muutettuna noin 0,15–0,30 mmol/l pitoisuutta. Tämän lisäksi tiedetään, että Loviisa 2:n putkiosuuden pituus on noin 100 metriä pidempi kuin Loviisa 1:n. Vetyperoksidin hajoamisreaktiolle (reaktioyhtälö 21) voidaan määrittää reaktionopeus, jonka avulla voitaisiin arvioida laskennallisesti tässä työssä esitettyä hypoteesia vetyperoksidin nopeammasta hajoamisesta putkistossa.

6.5 Muita suosituksia ja havaintoja

Työn edetessä on noussut esille myös muita yleisiä asioita, jotka eivät suoranaisesti liity TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmien käyttöön. Listattavat asiat ovat kuitenkin sellaisia, joihin on hyvä kiinnittää huomiota. Oheisessa luettelossa otetaan kantaa hartsipartikkelien kokoon, ioninvaihtosuodattimien täyttöasteeseen, prosessiparannuksiin, ohjeistomuutoksiin sekä muihin jatkotutkimuksiin:

1. Kahden eri valmistajan ioninvaihtohartseissa on selviä eroja. Pienemmän partikkelikoon omaavat ioninvaihtohartsit vaikuttavat toimivan Loviisan voimalaitoksen näytematriisilla nykyisin käytössä olevia ioninvaihtohartseja paremmin. Dow Chemical Companyn valmistamat IRN-ioninvaihtohartsien partikkelikoko on pääsääntöisesti pienempi kuin Puroliten vastaavilla NRW-ioninvaihtohartseilla (taulukot 8–10).
2. Anioninvaihtohartsien kokeissa hyvin menestynyt NRW8000:nen partikkelikoko on myös pienempi kuin käytössä olevan NRW400-anioninvaihtohartsin. Pienemmän partikkelikoon ioninvaihtohartseilla voisi kuvitella olevan suurempi reaktiivinen pinta-ala, joka näyttää vaikuttavan ioninvaihdon kinetiikkaan positiivisesti.
3. Pienemmän partikkelikoon ioninvaihtohartseja käytettäessä voi suodattimissa ilmetä normaalista poikkeavia paine-erolukemia. Tällöin pienemmän partikkelikoon ioninvaihtohartsit saattavat nostaa paine-eroa herkemmin, mikäli ioninvaihtohartsit pääsevät pakkautumaan suodattimiin tiukemmin. Tämä täytyy huomioida ohjeistuksessa, mikäli normaalista poikkeavia paine-eroja havaitaan toistuvasti pidemmällä aikavälillä.
4. Alkuperäisten piirustusten mukaan [22, 30] ioninvaihtohartsia voisi käyttää suodattimissa nykyistä enemmän. Tämä ei vaikuta syntyvän jätteen määrään, mutta suuremmalla ioninvaihtohartsin määrällä voitaisiin vaikuttaa käytettävään puhdistuskierron pituuteen ajallisesti. Esimerkiksi hartsijätekirjanpidon mukaan [90] TD63-suodattimiin on alkulatauksessa lisätty 1200 litraa ioninvaihtohartsia nykyisin totutun 1000 litran sijasta. Toisaalta, jos suodattimia ajetaan täysinäisinä, voivat ioninvaihtohartsit karata suodattimesta helpommin kuohkeutuksen aikana.
5. Kaikissa ioninvaihtohartsien kuohkeutuksissa kuohkeutusvedet johdetaan nestemäisten jätteiden varastolle. Nykyisin käytettävä kuohkeutusaika on kaikissa suodattimissa 30 minuuttia. Tällöin ei pystytä yksiselitteisesti sanomaan, että kuohkeutusaika on riittävä epäpuhtauksien poistumiselle uudesta ioninvaihtohartsista. Tässä työssä havaittiin, että erilaisista ioninvaihtohartseista irtoaa erilaisia määriä epäpuhtauksia kuohkeutusveteen (kuvat 33 ja 34). Nestemäisten jätteiden varastolle kulkevan putkilinjan näytteenottopisteeseen voitaisiin asentaa väliaikaisesti jatkuvatoiminen johtokykymittaus, jolla pystyttäisiin nykyistä paremmin varmentumaan, ettei ioninvaihtohartsista irtoavia epäpuhtauksia joudu primääripiirin puhdistusjärjestelmien kautta.
6. TG30-polttoainealтаiden jäähdystystä koskevaan ohjeeseen [41] olisi syytä tehdä lisäys, jossa todetaan, että TM-puhdistusjärjestelmää on pidettävä jatkuvasti päällä

- polttoaineen vaihtolatauksen aikana. TM-puhdistusjärjestelmän jatkuvalla käytöllä voidaan varmistua siitä, että epäpuhtauspitoisuudet pysyvät tavoitetason alapuolella.
7. Kationinvaihtohartsien kosteuspitoisuusmittauksia voisi suorittaa koeluontoisesti esimerkiksi TC-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtohartseista. Tuloksia voisi verrata käyttämättömän ioninvaihtohartsin kosteuspitoisuuksiin. Menetellyllä voitaisiin arvioida nykyisin käytettävän kationinvaihtohartsin kestävyyttä TC-puhdistusjärjestelmässä.
 8. Ioninvaihtohartsilaadun vaihtuessa saattaa hartsin kiinteytyksessä betonimatriisiin ilmetä ongelmia. Vaihtoehtoisilla ioninvaihtohartseilla kannattaa tehdä ennakoivasti kiinteytyskokeita, jotta kiinteytyslaitoksen toiminta ei häiriinny tulevaisuudessa.

6.6 Tulosten luotettavuus

Työhön tehtiin suuri määrä erilaisia laboratoriomittauksia ja analyyskejä, joihin liittyy aina epävarmuuksia. Epävarmuuksien pienentämiseksi noudatettiin tässä työssä laboratorion yleistä laatuohjetta, joka ottaa kantaa esimerkiksi laboratoriossa työskentelevän henkilökunnan perehdytykseen ja pätevyyden osoittamiseen. Tämän työn laatija on saanut perehdytyksen ja osoittanut pätevyyden toimia käyttökemian laboratoriossa. Laboratorio noudattaa soveltuvin osin standardia ”SFS-EN ISO/IEC 17025:2005 Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset” mukaista laadunhallintajärjestelmää sekä Loviisan voimalaitoksen sisäisiä laboratorion laatuohjeita, joita on noin parikymmentä kappaletta. [95]

Kaikissa liuoksien valmistamisissa, analyysissä ja prosessinäytteenotoissa hyödynnettiin laboratorion jokapäiväisen toiminnan edellyttämiä laboratorion laatuohjeita. Työssä käytetyt analyysimenetelmät on valittu Loviisan voimalaitoksella käyttötarkoitukseen siten, että määritysrajat, mittausalueet ja herkkyudet ovat riittäviä. Käytettävät analyysimenetelmät perustuvat mahdollisuuksien mukaan olemassa oleviin SFS-, ISO- ja DIN -standardimenetelmiin. Lisäksi jokaiselle käytetylle analyysimenetelmälle on tehty käyttöönototestit tai ne on validoitu erikseen laboratorion sisäisten menettelyohjeiden mukaisesti, jotka huomioivat esimerkiksi mittauksiin liittyvät epävarmuudet. Tässä työssä käytetyt laboratorion analyysilaitteet on validoitu erillisen ohjeiston mukaisesti. Prosessinäytteenottoja tehtäessä noudatettiin laitoksen sisäistä näytteenotto ja -käsittelyohjetta. Perehdytys näytteenottoon ja laboratoriossa työskentelyyn on saatu aikaisempina vuosina laboratoriossa työskentelyn yhteydessä. Analyysituloksia voidaan pitää kaikin puolin luotettavina.

Kaikissa tässä työssä tehtävissä ioninvaihtohartsien kokeissa käytettiin ohjenuorana Puroliten laatimaa ohjetta liittyen ioninvaihtohartsien testaukseen laboratoriomittakaavassa [81]. Ohjeessa esitetään menettelyitä liittyen ioninvaihtohartsin vastavirtahuuhteluun, määrään ja virtausnopeuteen. Ohjeessa on esimerkiksi maininta, että ioninvaihtohartsin määräksi testauksissa suositellaan vähintään 125 millilitraa ioninvaihtohartsia. Tässä työssä hartsikolonneissa käytettiin 30 senttimetrin hartsipatjaa, joka vastasi tilavuudel-

taan noin 160 millilitraa ioninvaihtohartsia. Virtausnopeudet määritettiin puolestaan huomioimalla puhdistusjärjestelmissä käytettävät virtausnopeudet ja muuttamalla virtausnopeuksia eri puhdistusjärjestelmien testejä suoritettaessa (liite 2).

Työn kokeellisen osion kaikki tulokset vaikuttavat kaikin puolin järkeviltä. Kaikissa mittauksissa käytetyt analysaattorit kalibroitiin ennen mittauksien suoritusta analysaattori-ohjeiden mukaisesti. Tämän lisäksi näytteiden analysoinnin yhteydessä näytteenä ajettiin standardeja, joiden avulla voitiin aina varmistua analysaattorien luotettavasta toiminnasta. Suurin epävarmuus liittyy vetyperoksidin mittaamiseen liuskoilla, koska referenssiskaalaan perustuva mittaamenetelmä perustuu visuaaliseen havainnointiin. Visuaalinen määrittäminen on aina analysoijan subjektiivinen näkemys, joten muutaman milligramman muutoksien havaitseminen referenssiskaalaan perustuvalla menetelmällä on haastavaa.

6.7 Mahdolliset virhelähteet

Laboratoriotuloksissa suurimpia virheitä aiheuttaa hartsipatjan korkeuden määrittäminen ioninvaihtohartsin vastavirtahuuhtelun jälkeen. Hartsipatjan korkeudessa havaitaan muutoksia liittyen odotusaikaan hartsipatjan korkeutta mitattaessa. Tässä työssä käytettiin menettelyä, jossa 5 minuutin kuohkeutuksen jälkeen irrotettiin pikaliitin kolonnista. Irrotuksen yhteydessä käynnistettiin sekuntikello mittaamaan kulunutta aikaa. Viiden minuutin jälkeen mitattiin kolonnissa oleva hartsipatjan korkeus. Tämä korkeus asetettiin viralliseksi hartsipatjan korkeudeksi, josta laskettiin hartsipatjan tilavuus. Käytetty 5 minuutin odotusaika on peräisin Puroliten laatimasta ohjeesta [81]. Odotusajalla on vaikutusta ioninvaihtohartsien korkeuteen ja tätä kautta laskennassa käytettävän ioninvaihtohartsipatjan tilavuuteen.

Kokeellisessa osiossa käytetyt virtausnopeudet määritettiin sekuntikellon ja mittalasin avulla. Diffuusiota käsittelevässä kappaleessa esitettiin, että ioninvaihtopartikkelin ympärille muodostuvan nestefilmin paksuus (10–100 μm) on riippuvainen käytetystä virtausnopeudesta. Virtausnopeudet pyrittiin pitämään mahdollisimman lähellä toisiaan eri kolonneissa mittaamalla virtausnopeuksia useaan otteeseen kokeiden aikana. Epätarkan mittaustavan takia eri kolonnien virtausnopeuksissa saattaa esiintyä varianssia, joka voi aiheuttaa mahdollisesti virhettä tuloksissa. Ioninvaihtohartsipatjan tilavuudesta tai käytetystä virtausnopeudesta johtuvien virheiden ei kuitenkaan katsota aiheuttavan sellaisia muutoksia tuloksissa, jotka vaikuttaisivat lopulta tässä työssä suositeltujen ioninvaihtohartsien laatuun. Kokeellisesta osiosta saadut tulokset, esimerkiksi SiO_2 -mittauksien osalta ovat niin yksiselitteisiä, että hartsipatjan tilavuudella tai käytetyllä virtausnopeudella ei ole tämän kannalta merkitystä.

7. YHTEENVETO

Tämän työn lähtökohtana oli selvittää uuden sukupolven makro- ja geelihartsien käytettävyyttä Loviisan ydinvoimalaitoksen puhdistusjärjestelmissä. Tarkasteltaviksi puhdistusjärjestelmiksi valittiin useasta eri järjestelmästä TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmät, joissa havaittiin eri tyyppisiä ongelmia. Työn ajatuksena oli, että havaittuihin ongelmiin voitaisiin vaikuttaa uuden sukupolven makro- ja geelihartseja käyttämällä. Työssä hyödynnettiin laajasti Loviisan voimalaitoksen sisäistä dokumenttien hallintajärjestelmää Dorista, ioninvaihtoa käsittelevää kirjallisuusmateriaalia sekä ioninvaihtohartsien valmistajien tuottamaa tutkimustietoa. Työn edetessä tutustuttiin myös useisiin A.N.T Internationalin (engl. Advanced Nuclear Technology, ANT) julkaisuihin, joissa käsiteltiin tämän työn edetessä esiin nousseita ongelmia. Työssä käsiteltyjen puhdistusjärjestelmien rakenteeseen ja toimintaan tutustuttiin alkuperäisten mikrofilmikuvien ja putki- ja instrumentointikaavioiden avulla. Työ käsittelee ongelmia taustoittavan kirjallisuusosion sekä kokeellisen osion, jossa havaittuihin ongelmiin pyrittiin löytämään ratkaisuja.

Työn kokeellista osiota varten tilattiin kahdelta eri valmistajalta yhteensä 12 erilaista ioninvaihtohartsia, joita varten suunniteltiin erilaisia koejärjestelyitä. Koejärjestelyt jaettiin kahteen eri osioon anionin- ja kationinvaihtohartsien osalta, jonka jälkeen tutkittiin kyseisen ioninvaihtohartsin käytettävyyttä suhteessa puhdistusjärjestelmissä ilmenneisiin ongelmiin. Referenssinä koejärjestelyissä käytettiin nykyisin käytettäviä anionin- ja kationinvaihtohartseja sekä näyteliuoksena puhdistusjärjestelmien vesiä. Kokeellista osiota varten tehtiin noin 50 H_3BO_3 -analyysiä, 280 TOC-analyysiä, 30 SiO_2 -analyysiä, 30 kuiva-ainepitoisuusmäärittystä, 30 γ -aktiivisuusmäärittystä ja 120 ionikromatografista määrittystä. Ionikromatografisista määrittelyistä saatiin selville sekä anionien- että kationien käyttäytyminen noin 900 kationin- ja anionipitoisuuden osalta. Anioninvaihtohartsien testauksia varten valmistettiin boorihappopitoisia liuoksia noin 40 litraa. Prosessinäytteenottoilla tutkittiin TM-puhdistusjärjestelmän toimintaa laitossyöksiköiden vuosi- huoltojen aikana, jolloin kerättäviä näytteitä kertyi lähemmäs 100 kappaletta. Tämän lisäksi tehtiin vesinäytteenottoja TG30-altaista Limnos-vesinäytteenottomella.

Laboratoriokokeita varten rakennettiin koelaitteisto, joka koostui seitsemästä erillisestä kolonnista. Koelaitteiston avulla pystyttiin nopeuttamaan ioninvaihtohartsien testausta merkittävästi, sillä koejärjestelyissä pystyttiin testaamaan useata eri ioninvaihtohartsia samanaikaisesti. Kolonnien toimintaperiaate mahdollisti myös suurien näytemäärien ajamisen ioninvaihtohartsien läpi, jolloin voitiin luotettavammin mallintaa todellisen puhdistusprosessin toimintaa. Tämän lisäksi ioninvaihtohartsien käsittely ja testaus sujui ongelmitta kolonnien rakenteen ansiosta, koska kolonnit pysyivät jatkuvasti vesitäytössä sulkeutuvien pikaliittimien ansiosta. Kokeellisen osion työmäärää oli varsin mittava, sillä

kaikki koejärjestelyt, niihin sisältyvät analyysit ja prosessinäytteenotot suoritettiin muuttaman kuukauden aikana.

Työn kirjallisuusosion ja kokeellisen osion tulosten perusteella päädyttiin suosittelemaan uusien ioninvaihtohartsien käyttöä TM- ja TD63-puhdistusjärjestelmissä. Uuden sukupolven ioninvaihtohartseilla pystytään saavuttamaan parempia puhdistustuloksia kuin nykyisin käytössä olevilla ioninvaihtohartseilla. TM-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtosuodattimissa suositeltiin käytettäväksi IRN99 H-kationinvaihtohartsia ja NRW8000-anioninvaihtohartsia. TD63-puhdistusjärjestelmän ioninvaihtomateriaaleiksi suositeltiin puolestaan NRW1180-kationinvaihtohartsia ja NRW8000-anioninvaihtohartsia. Suosituksia tehtäessä huomioitiin tätä työtä varten tehty ioninvaihtohartsien kustannusvertailu, jonka perusteella todettiin, että varsinainen taloudellinen säästö tulee muodostumaan kiinteytettävän ioninvaihtohartsin pienemmästä määrästä, eikä niinkään ioninvaihtohartsin hinnasta. Varsinaisia numeroarvoja saatavista säästöistä ei tässä työssä esitetä, mutta 10 vuoden tarkastelujaksolla ollaan huomattavasti lähempänä kuusi- kuin viisinumeroisia lukuarvoja.

Tätä työtä varten ei tehty monipisteoptimointiin perustuvaa Excel-laskentaa, joka olisi osoittanut tässä työssä tehtyjen kokeiden perusteella parhaimman ioninvaihtohartsin käytettäväksi esitetyissä puhdistusjärjestelmässä. Tähän ratkaisuun päädyttiin ohjaajan kanssa käytyjen keskustelujen perusteella, jossa todettiin ettei kyseinen menettely olisi tuonut lisäarvoa tälle työlle tai tulevaisuudessa tehtäville ioninvaihtomateriaalien vaihdolle. Vaihtoehtoisesti päädyttiin kohta kohdalta perustelemaan uuden ioninvaihtohartsilaadun parempia ominaisuuksia nykyisin käytössä oleviin ioninvaihtomateriaaleihin verrattuna. Perustelun tukena käytettiin tämän työn kokeellisen osion tuloksia sekä ioninvaihtohartsien kustannusten vertailua. Työtä varten rakennettuja kolonneja voidaan käyttää tulevaisuudessa uusien ioninvaihtomateriaalien testauksissa. Tämän lisäksi ioninvaihtohartsien kustannusten vertailussa käytetty Excel-laskenta voidaan laajentaa käsittämään kaikkien puhdistusjärjestelmien ioninvaihtohartseja. Menettelyllä saadaan mahdollisesti tässä työssä esitetyjä lukuarvoja huomattavasti suurempia säästöjä aikaiseksi.

Työssä pystyttiin löytämään TM-puhdistusjärjestelmän ongelmia parantavia hartsilaatuja ja selvittämään järjestelmässä ilmeneviä syy-seuraussuhteita. TD63-puhdistusjärjestelmän varsinainen ongelma jäi kuitenkin ratkaisematta, sillä ioninvaihtomateriaalin vaihdolla ei pystytä pääsemään eroon nykyisestä SiO_2 -ongelmasta. Tärkeimpiä jatkotutkimus- ja kehitystarpeita onkin selvittää käänteisosmoosiin perustuvan suodatusmenetelmän käyttöönottoa Loviisan voimalaitoksella.

LÄHTEET

- [1] Sonninen, R., Vedenkäsittely, Fortum Power and Heat Oy, 2005, Sisäinen dokumentti.
- [2] Peippo, M., Kationinvaihtohartsin käytetyn ydinpolttoaineen jäähdytysveden sulfaattien lähteenä, Tampereen teknillinen yliopisto, 2012, Kandidaatintyö.
- [3] Pirinen, H., Laitoksen yleiskuvaus, Fortum Power and Heat Oy, 2010, Sisäinen dokumentti.
- [4] Fortum Oyj, Internet sivusto. Saatavissa (viitattu 30.5.2016): http://www.fortum.com/fi/energiantuotanto/ydinvoima/loviisan_voimalaitos/pages/default.aspx
- [5] Zumdahl, S.S., Decoste D.J., Chemical Principles, 7th edition, Brooks/Cole Cengage Learning, 2013.
- [6] Colloidal Solution. Xamplified, free Online Education Resource. Saatavissa (viitattu 31.5.2016): <http://www.chemistrylearning.com/colloidal-solution-true-solution-and-suspension/>
- [7] Harland, C.E., Ion exchange: Theory and practice, 2nd edition, Royal society of Chemistry, 1994.
- [8] Toivonen, J., Analyttinen kemia, Metropolia ammattikorkeakoulu, 2011.
- [9] Davis, L.M., Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice, 1th edition, McGraw-Hill Education, 2010.
- [10] Technical Reports Series No 408, Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002.
- [11] Energiateollisuus, Sähköntuotanto. Saatavissa (viitattu 6.6.2016): <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/sahkontuotanto>
- [12] Kiviranta, T., Loviisan ydinvoimalaitos, Yleisesitys 2.6.2016, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [13] Energiateollisuus, Hyvä tietää ydinvoimasta. Saatavissa (viitattu 6.6.2016): http://energia.fi/sites/default/files/ht_ydinvoimasta.pdf
- [14] Räsänen, P., Reaktorin yleiskuvaus, Fortum Power and Heat Oy, 2006, Sisäinen dokumentti.

- [15] ITA, RII, KMJ, Yleiskuvaus osa 3, Boorivesien käsittelyjärjestelmä TD, Fortum Power and Heat Oy, 2003, Sisäinen dokumentti.
- [16] Mäkinen, M, Nestemäisten jätteiden sekä viemäri-vesien käsittely ja laboratori-onäytteet, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [17] Kokko, I., KMJ, RII, Yleiskuvaus osa 2, Boorin syöttöjärjestelmä TB, Fortum Power and Heat Oy, 2004, Sisäinen dokumentti.
- [18] LO2TD, Primääriveden varastointi ja vedenkäsittelylaitos, PI-kaavio: A_LO2-434-00001/001, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [19] Mäkinen, M., Primääripiirin vesikemian valvontaan liittyvät näytteenotto- ja ohje-
arvotaulukot, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [20] Kallström, K., TB Boorin syöttö, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen do-
kumentti.
- [21] Linden, J., TB Boorinsyöttöjärjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power
and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [22] Jätteiden käsittely, Mechanical ufion exchanges, Mikrofilmikuva: LO1 PE_LO1-
K430-016-011975, Fortum Power and Heat Oy, 1975, Sisäinen dokumentti.
- [23] Blomster, S., TD63N01 ja TD63N02 ioninvaihtimien hartsinvaihto ja kuohkeu-
tus - Loviisa 1 & 2, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [24] Eurasto, T., Ohjeiden, tiedotteiden ja käyttömääräimien laadinta käyttöyksikössä,
Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [25] Käyttökemiajaos, Excel-tiedosto: Suodattimien vaihtovälit, Fortum Power and
Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [26] Kabay, N., Bryjak M., Hilal N., Boron Separation Processes, 1st Edition, Else-
vier B.V., 2015.
- [27] ITA/RII., Yleiskuvaus osa 3, Allasvesien puhdistusjärjestelmä TM, Fortum Po-
wer and Heat Oy, 1999, Sisäinen dokumentti.
- [28] Inkiläinen, J., TM-järjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power and Heat
Oy, Sisäinen dokumentti.
- [29] Blomster, S., TM10N01, TM10N02 ja TM10N04 ioninvaihtimien hartsinvaihto
ja kuohkeutus - Loviisa 1 & 2, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen doku-
mentti.

- [30] Ionexchanger filter pp=8kgf/cm², Mikrofilmikuva: LO1 PE_LO1-K430-013-01, Fortum Power and Heat Oy, 1975, Sisäinen dokumentti.
- [31] LO2TM, Allasvesien puhdistus, PI-kaavio: A_LO2-432-00001/001. Fortum Power and Heat Oy, 2013, Sisäinen dokumentti.
- [32] Inkiläinen J. TM Allasvesien puhdistusjärjestelmä - Loviisa 1 & Loviisa 2, Fortum Power and Heat Oy, 2012, Sisäinen dokumentti.
- [33] Loviisan voimalaitos, Loviisan voimalaitos ilmasta kuvattuna, kuvapankki, Fortum Power and Heat Oy, Sisäinen dokumentti.
- [34] Tommila, S., TH Häätäjäähdytysjärjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power and Heat Oy, 2012, Sisäinen dokumentti.
- [35] Ronkainen, T., Turvallisuustekniset käyttöehdot - Loviisa 1 & Loviisa 2, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [36] Järvimäki, S., Kiintoaineen määritys vedestä, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [37] Leisti, M., Suursalmi, I., Vuoroille jaetut työt - vuorojen ottamat primääripiirin näytteet - Loviisa 1 & 2, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [38] Tommila, S., TH Häätäjäähdytysjärjestelmä käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [39] EHY, RII, KMJ, Yleiskuvaus osa 3, Polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmä TG, Fortum Power and Heat Oy, 2003, Sisäinen dokumentti.
- [40] Inkiläinen, J., TG30-polttoainelataiden jäähdytysjärjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power and Heat Oy, Sisäinen dokumentti.
- [41] Inkiläinen, J., TG30 polttoainealtaiden jäähdytys, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [42] Järvimäki, S., Shimadzu TOC-L hiilianalysaattorin käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2012, Sisäinen dokumentti.
- [43] Niiranen, J., Vedenalainen suodatuslaitteisto UWF 120-40 käyttö- ja huolto-ohje, Fortum Power and Heat Oy, 2013, Sisäinen dokumentti.
- [44] Kinnunen, E., Allaspuhdistuslaitteisto TG00N001 - Laite ETA. Fortum Nuclear Services, 2002, Sisäinen dokumentti.

- [45] N.N, TG90 polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power and Heat Oy, 2012, Sisäinen dokumentti.
- [46] LO2TG003, Käytetyn polttoaineen varastoaltaiden jäähdytys, PI-kaavio: A_LO2-467-00003/001, Fortum Power and Heat Oy, 2011, Sisäinen dokumentti.
- [47] LO2TG046, Käytetyn polttoaineen jäähdytys TG90 KPVL, PI-kaavio: KLO_LO2-467-00046/001, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [48] N.N, TG60 polttoainealtaiden jäähdytysjärjestelmä - Ohjaajien peruskoulutus, Fortum Power and Heat Oy, Sisäinen dokumentti.
- [49] Mayer, E., Käytetyn polttoaineen varastointi, Fortum Power and Heat Oy, 2009, Sisäinen dokumentti.
- [50] Kukkonen, V. Höyryvoimalaitoksen lisäveden valmistus, kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2015.
- [51] Loviisan voimalaitos, Loviisan voimalaitos ilmasta kuvattuna, kuvapankki. Fortum Power and Heat Oy. Sisäinen dokumentti.
- [52] Loviisan voimalaitos, Loviisan voimalaitos kuvia, kuvapankki, Fortum Power and Heat Oy, Sisäinen dokumentti.
- [53] Cowan, R., Rühle W., Hettiarachchi, S., LCC7 Special Topic Report, Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry – Volume 1, Advanced Nuclear Technology, 2011.
- [54] Purolite Ion Exchange Resins, Ion Exchange Resins For Use In Nuclear Power Plants, Revised and Updated January 2012. Saatavissa (viitattu 22.8.2016): <http://purolite.com/Customized/Uploads/Purolite%20Ion%20Exchange%20Resins%20for%20Use%20in%20Nuclear%20Power.pdf>
- [55] Riess, R., Ford P., Kysela J., Lundgren K., Odar., Rühle W., Scott, P.M, Wood., C, LCC4 Annual Report, Advanced Nuclear Technology, Krongjutarvägen 2C, SE-730 50 Skultuna Sweden, 2008.
- [56] Vähäsarja, S. Veden sisältämät epäpuhtaudet ja raakaveden esikäsittely, ÅF-Consult, 2016.
- [57] Binnie, C., Kimber, M., Basic Water Treatment, Fifth edition, Published by ICE Publishing, One Great George Street, Westminster, London SW1P 3AA, 2013.

- [58] Applebaum, S.B., Demineralization by Ion Exchange – In Water Treatment and Chemical Processing of Other Liquids, Academic Press Inc, 111 Fifth Avenue, New York, 1968.
- [59] POW, Yleiskuvaus osa 4, UC Vesilaitos ja UK50 Talousvesijärjestelmä, Fortum Power and Heat Oy, 2001, Sisäinen dokumentti.
- [60] Pihkala, J., Prosessitekniikka – Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit, Opetushallitus, ISBN 978-952-13-4614-9, 2011.
- [61] Westman, P., Yleiskuvaus osa 4, UA-täyssuolainpoistolaitos, Fortum Power and Heat Oy, 2006, Sisäinen dokumentti.
- [62] Hiltunen, T., Nesteapujärjestelmä (TN-vesi), Fortum Power and Heat Oy, 2006, Sisäinen dokumentti.
- [63] DOW Ion Exchange Resins and FILMTEC Membranes - Effectiveness of removing silica from water, Updated 14. Saatavissa (viitattu 25.8.2016): http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/119/~/~dow-ion-exchange-resins-and-filmtec-membranes---effectiveness-of-removing
- [64] Nordmann, F., Rochester, D., LCC11 – Key Emerging Issues and Recent Progress Related to Plant Chemistry/Corrosion in PWR/VVER/CANDU Reactors, Advanced Nuclear Technology, 2015.
- [65] Riess, R., Odar S., Kysela, J., Nordmann F., LCC7 – PWR/VVER Primary Side coolant Chemistry – Volume I Technical Basis and Recent Discussions, Advanced Nuclear Technology, 2011.
- [66] Merisaari, S., Palsinjärvi C., 5.4.2 Höyrystimet, Fortum Power and Heat Oy, 2003, Sisäinen dokumentti.
- [67] Hettiarachchi S., LCC10 – Key Emerging Issues and Recent Progress Related To Plant Chemistry/Corrosion in BWR Reactors, Advanced Nuclear Technology, 2014.
- [68] IAEA, International Atomic Energy Agency, Nuclear Power Reactors in the World, Reference Data Series No.2, ISBN 978-92-0-103716-9, Vienna, 2016. Saatavissa (viitattu 1.9.2016): <https://www.iaea.org/PRIS/>
- [69] IEA, International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2015. Saatavissa (viitattu 1.9.2016): <https://www.iea.org/publications/freepublications/>

- [70] NEI, Nuclear Energy Institute, Environment: Emissions Prevented. Saatavissa (viitattu 2.9.2016): <http://www.nei.org/Knowledge-Center/Nuclear-Statistics/Environment-Emissions-Prevented>
- [71] ICCT, The International Council on Clean Transportation, European Vehicle Market Statistics – Pocketbook 2015/16, 2015. Saatavissa (viitattu 2.9.2016): http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_EU-pocket-book_2015.pdf
- [72] Mielonen, T., Laakso A., Karhunen A., Kokkola H., Partanen A-I., Korhonen H., Romakkaniemi S., Lehtinen K E.J, From nuclear power to coal power: Aerosol-induced health and radiative effects, AGU Publications, 2015. Saatavissa (viitattu 2.9.2016): <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2015JD024183/full>
- [73] Cattant, F., Cowan R., Hettiarachchi, S., Nordmann F., Rochester D., LCC9 Operational Issues, Practices and Remedies, Advanced Nuclear Technology, 2013.
- [74] Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A., Particle Deposition and Aggregation – Measurement, Modelling and Simulation, ISBN 0-7506-7024-X, Butterworth-Heinemann, 1995.
- [75] Nordmann, F., Rochester D., Kysela J., Odar S., LCC7 – Operational Issues and Practices, Advanced Nuclear Technology, 2011.
- [76] GWM-Engineering, Vesinäytteenotto Limnos, Saatavissa (viitattu 21.9.2016): <http://www.gwm-engineering.fi/fi/tuoteryhmat/vesinaytteenottimet/limnos/>
- [77] Rautio, S., Lindgren V., Epäpuhtauksien ja kapasiteetin määritykset uusista ioninvaihtohartseista, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [78] Järvimäki, S., Linkinen P., Piidioksidin fotometrinen määrittäminen, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [79] Väänänen, K., Piin käyttäytyminen primääripiirin olosuhteissa ja vedenkäsittelyssä, Pro gradu-tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 2006.
- [80] Rautio, S., Linkinen, P., Dionex DX-500 ionikromatografian käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [81] Purolite Application guide, Laboratory testing of ion exchange and adsorbent resins. Saatavissa (viitattu 4.10.2016): http://www.purolite.com/dam/jcr:fce50f1f-3149-4fad-8d15-91ac27205891/Application%20Guide_Laboratory%20Testing%20of%20IX%20Resins__AC_P-000061-R3-NPOLD-0116-PCP.pdf

- [82] Purolite, Ion Exchange Resins, Matrix Bones and Functionalities, Purolite Nuclear Seminar on 28th May 2015 in Madrid.
- [83] Järvimäki, S., Halogeenikuivaimen Mettler Toledo HX204 käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [84] Dorfner, K., Ion Exchangers, Walter De Gruyter, 1990.
- [85] Çavuş S., Yaşar G., Kaya Y., Gönder Z.B., Gürdağ G., Vergili I, Synthesis and characterization of gel beads based on ethyleneglycol dimethacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid: Removal of Fe(II), Cu(II), Zn(II), and Ni(II) from metal finishing wastewater, Published by Elsevier Inc, 2016. Saatavissa (viitattu 26.10.2016): [http://www.psep.ichemejournals.com/article/S0957-5820\(16\)30150-1/fulltext](http://www.psep.ichemejournals.com/article/S0957-5820(16)30150-1/fulltext)
- [86] Purolite Ion Exchange Resins, Macroporous Resin for Soluble and Colloidal Activity Removal in Nuclear operations, Purolite Nuclear Seminar on 28th May 2015 in Madrid.
- [87] Purolite, Internet sivusto. Saatavissa (viitattu 3.11.2016): <http://www.purolite.com/>
- [88] The Dow Chemical Company, Internet sivusto. Saatavissa (viitattu 3.11.2016): <http://www.dow.com/>
- [89] Gallet, B., Chemical Engineer, Product information enquiry, Bertrand.gallet@purolite.fr, Luettu 22.10.2016, Sähköpostiviesti 2012.
- [90] Käyttökemiajaos, Excel-tiedosto: Hartsijätekirjanpito, Fortum Power and Heat Oy, 2016, Sisäinen dokumentti.
- [91] Lampén, M., Gamma-aktiivisuuden määritus (yleinen osa), Fortum Power and Heat Oy, 2014, Sisäinen dokumentti.
- [92] Helsingin Uutiset, Fortumin nykyvoimala voi jauhaa ydinsähköä vielä 2040-luvulla – "Teknisiä esteitä ei ole". Saatavissa (viitattu 8.12.2016): <http://www.helsinginuutiset.fi/artikkeli/454059-fortumin-nykyvoimala-voi-jauhaa-ydinsahkoa-viela-2040-luvulla-teknesia-esteita-ei>
- [93] Lacoume, D, Nuclear Grade Resins, Dlacoume@dow.com, Luettu 14.6.2016, Sähköpostiviesti 2016.
- [94] Stahlkim, Laitosaluekartta, Loviisan voimalaitos, perustuu piirustukseen KLO3LO1-200-45 M4, Fortum Power and Heat Oy, 2008, Sisäinen dokumentti.

- [95] Rautio, S., Laboratoriokäsikirja, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti
- [96] Tilastokeskus, Energian hankinta ja kulutus. Saatavissa (viitattu 9.2.2017):
<http://www.tilastokeskus.fi>
- [97] Rautio, S., Dionex DX-120-ionikromatografien käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [98] Järvimäki S., Uttu J., Metrohm-titrausjärjestelmän ja tiamo-ohjausohjelman käyttöohje, , Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [99] Rautio, S., Katajala K., Radiometer CDM320 johtokykyanalysaattorin käyttöohje, Fortum Power and Heat Oy, 2015, Sisäinen dokumentti.
- [100] Järvimäki S., PerkinElmer Lambda25 spektrofotometrilaitteisto, Fortum Power And Heat Oy, 2013, Sisäinen dokumentti.

LIITTEET

LIITE 1. IONINVAIHTOSUODATTIMIEN HARTSINVAIHDOT

TM- JA TD63-puhdistusjärjestelmien hartsinvaihtohistoria

vuosi	Kationi 10TD63N01	Anioni 10TD63N02	Kationi 20TD63N01	Anioni 20TD63N02	Kationi 10TM10N01	Kationi 10TM10N03	Anioni 10TM10N04
1976	ensilataus KU-2-4	ensilataus AV-17-8			ensilataus KU-2-8	ensilataus KU-2-8	ensilataus AV-17-8
1977							
1978							
1979			ensilataus KU-2-8	ensilataus AV-17-8			
1980							
1981							
1982							
1983						ARC-9351	
1984	IRN77-L		IRN77			ARC-9351	ARA9366/5027
1985					IRN77		
1986			ARC-9351				
1987	ARC-9351						Suprex sbob
1988	Finex V13S						
1989			Finex V13S				
1990	ARC-9351						
1991			Finex V13S				
1992			Finex V13S			ARC-9351	ARA9366/5027
1993							
1994	ARC-9351		ARC-9351	ARA-9366			
1995			ARC-9351				
1996			ARC-9351	ARA-9366		ARC-9351	ARA-9366
1997	ARC-9351	ARA-9366	ARC-9351		ARC-9351		
1998			ARC-9351	ARA-9366			
1999							
2000	IRN77 ARC9351				NRW100	NRW100	NRW400
2001			IRN77				
2002							
2003			NRW100				IRN78
2004							
2005	Finex CS16G		Finex CS16G	Finex AS501G		FINEX CS16G	
2006							
2007			NRW100		FINEX CS16G	IRN77	IRN78 NRW400
2008							
2009	Finex CS16G	NRW400					NRW400
2010			Finex CS16G				
2011	Finex CS16G	NRW400					NRW400
2012			NRW100	NRW400			
2013					NRW100		NRW400
2014			Finex CS16G			NRW100	
2015	NRW100		NRW100				
2016	NRW100		NRW100				
Vaihtoväli 197X-2000	3,4	24,0	1,8	7,0	8,0	4,8	4,8
Vaihtoväli 2000-2016	3,2	8,0	1,8	8,0	8,0	5,3	2,7
Vaihtoväli ka	3,3	13,3	1,8	7,4	8,0	5,0	3,6
Seuraava vaihto	2018-2019	2019-2020	2017-2018	2019-2020	2020-2021	2019-2020	2016-2017
1995*	20TD63N01 vaihdettu 3 kertaa						
2003*	TM10N04 hartsit vaihdettu kahteen kertaan TW34S07 venttiilin rikkoutumisen vuoksi, ensimmäisellä kerralla ladattu 2 m ³ IRN78 ioninvaihtohartsia ja toisella kerralla 1600 L IRN78 / 400 L NRW400						
2007*	TM10N04 vaihdettu keväällä ja syksyllä						
TD63NOX	Latausmäärä 1-1,2 m ³						
TM10NOX	Latausmäärä 2 m ³						

LIITE 2. VIRTausNOPEUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Virtausnopeuksien laskeminen Excelin avulla

<u>Virtausnopeuden määrittäminen</u>					
TD63		TM			
qm	1 kg/s	5 kg/s	kuohkeutusveden massavirta		
qm	2,8 kg/s	18 kg/s	puhdistuskierron maksimi massavirta		
D	1,004 m	1,5004 m	suodattimen halkaisija		
v	1,01E-06 m ² /s	1,01E-06 m ² /s	kinemaattinen viskositeetti 20 °C		
v	5,54E-07 m ² /s	5,54E-07 m ² /s	kinemaattinen viskositeetti 50 °C		
ρ	998 kg/m ³	998 kg/m ³	tiheys 20 °C		
ρ	988 kg/m ³	988 kg/m ³	tiheys 50 °C		
A	0,79169 m ²	1,76809 m ²	suodattimen poikki-pinta-ala		
v	0,00127 m/s	0,00283 m/s	kuohkeutusveden virtausnopeus		
Re	1264	4230	kuohkeutusveden Reynold's		
v	0,00358 m/s	0,01030 m/s	puhdistuskierron virtausnopeus		
Re	6491	27922	puhdistuskierron Reynold's		
			Hartsinäyte		
			H	0,3 m	hartsipatjan korkeus (BV)
Mikä pitäisi olla virtausnopeuden kolonnissa, että se vastaisi TM ja TD63:n kuohkeutusvirtausta?			BV/h ₁	2	virtausnopeuden suositusväli
TD63		TM	BV/h ₂	50	virtausnopeuden suositusväli
BV/h	30	34	v ₁	5,3 mL/min	virtausnopeuden suositusväli
v₁	79,6 mL/min	90,3 mL/min	v ₂	132,7 mL/min	yksikössä mL/min
v ₁	0,0025 m/s	0,00283333 m/s	v₁	0,000167 m/s	virtausnopeuden suositusväli
Re	65	73	v₂	0,004167 m/s	yksikössä m/s
Mikä pitäisi olla virtausnopeuden kolonnissa, että se vastaisi TM ja TD63:n puhdistusvirtausta?			BV/h ₃	8	tyypillinen virtausnopeus
TD63		TM	BV/h ₄	20	tyypillinen virtausnopeus
BV/h	42,9	123,6	v ₃	21,2 mL/min	tyypillinen virtausnopeus
v₁	113,9 mL/min	328,1 mL/min	v ₄	53,1 mL/min	yksikössä mL/min
v ₁	0,00358 m/s	0,01030 m/s	v₁	0,000667 m/s	virtausnopeuden suositusväli
Re	92	266	v₂	0,001667 m/s	yksikössä m/s
		vastaa:	TD63:	TM	
			80 mL/min	160 mL/min	
			2,0 kg/s	8,8 kg/s	

LIITE 3. IONINVAIHTOHARTSIEN KUOHKEUTUSTULOKSET

Anioninvaihtohartsin huuhtelu- ja kuohkeutustulokset

Hartsinäyte [Kolonne 1]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW400	0,5	40	0,26	19,0
Virtausnopeus [mL/min]	3	240	1,55	8,00
80	5	400	2,58	2,10
	7	560	3,61	1,10
	9	720	4,64	0,80
	11	880	5,68	0,60
	13	1040	6,71	0,45
	15	1200	7,74	0,43
	9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	29,2	27,8	155,0	
Hartsinäyte [Kolonne 2]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW5010	0,5	21	0,14	59,0
Virtausnopeus [mL/min]	5	208	1,36	18,00
41,5	7	291	1,90	12,60
	9	374	2,44	8,90
	11	457	2,99	7,10
	13	540	3,53	4,80
	15	623	4,07	3,10
	17	706	4,61	1,80
	19	789	5,16	1,30
	21	872	5,70	0,90
	23	955	6,24	0,70
	25	1038	6,79	0,69
	27	1121	7,33	0,51
	29	1204	7,87	0,50
	31	1287	8,41	0,44
	33	1370	8,96	0,42
	9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	28,8	26,3	152,9	
Hartsinäyte [Kolonne 3]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW5070	0,5	35	0,23	130,0
Virtausnopeus [mL/min]	3	210	1,37	35,0
70	5	350	2,29	15,00
	7	490	3,20	7,30
	9	630	4,12	4,00
	11	770	5,04	2,10
	13	910	5,95	1,40
	15	1050	6,87	0,93
	17	1190	7,78	0,76
	19	1330	8,70	0,63
	21	1470	9,61	0,53
	23	1610	10,53	0,57
	25	1750	11,44	0,51
	27	1890	12,36	0,52
	29	2030	13,28	0,42
	9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	28,8	27,9	152,9	

Anioninvaihtohartsin huuhtelu- ja kuohkeutustulokset (jatkuu)

Hartsinäyte [Kolonne 4]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
IRN9766	0,5	22	0,14	119,0
Virtausnopeus [mL/min]	3	129	0,84	143,0
43	5	215	1,40	77,0
	7	301	1,96	53,0
	9	387	2,52	47,0
	11	473	3,08	25,0
	13	559	3,64	20,1
	15	645	4,20	14,00
	17	731	4,76	9,50
	19	817	5,32	6,30
	21	903	5,89	4,30
	23	989	6,45	2,90
	25	1075	7,01	2,10
	27	1161	7,57	1,70
	29	1247	8,13	1,30
	31	1333	8,69	1,20
	33	1419	9,25	1,00
	35	1505	9,81	1,00
	37	1591	10,37	0,80
	39	1677	10,93	0,80
	41	1763	11,49	0,80
	45	1935	12,61	0,70
	50	2150	14,01	0,63
	9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	28,9	28,2	153,4	
Hartsinäyte [Kolonne 5]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW8000	0,5	21	0,13	34,5
Virtausnopeus [mL/min]	3	123	0,78	27,1
41	5	205	1,30	23,7
	7	287	1,82	14,20
	9	369	2,34	12,90
	11	451	2,86	7,60
	13	533	3,38	5,80
	15	615	3,90	4,10
	17	697	4,42	3,10
	19	779	4,94	2,10
	21	861	5,46	1,70
	23	943	5,98	1,30
	25	1025	6,50	1,00
	27	1107	7,02	0,90
	29	1189	7,54	0,80
	31	1271	8,06	0,70
	33	1353	8,58	0,64
	35	1435	9,10	0,66
	37	1517	9,62	0,51
	9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	29,7	29,5	157,7	

Kationinvaihtohartsin huuhtelu- ja kuohkeutustulokset

Hartsinäyte [Kolonne 1]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW100	0,5	50	0,29	528,0
Virtausnopeus [mL/min]	3	300	1,74	113,50
100	5	500	2,91	28,90
	9	900	5,23	3,15
	11	1100	6,39	1,25
	13	1300	7,56	0,90
	15	1500	8,72	0,80
	20	2000	11,63	0,66
	25	2500	14,53	0,64
	19.10.2016		BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	32,4		172,0	
Hartsinäyte [Kolonne 2]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW1180	0,5	60	0,35	65,1
Virtausnopeus [mL/min]	3	360	2,11	17,90
120	5	600	3,51	4,91
	9	1080	6,32	0,83
	11	1320	7,72	0,73
	13	1560	9,12	0,71
	15	1800	10,53	0,56
	20	2400	14,04	0,58
	25	3000	17,55	0,53
	19.10.2016		BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	32,2		171,0	
Hartsinäyte [Kolonne 3]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
IRN99 H	0,5	55	0,32	243,3
Virtausnopeus [mL/min]	3	330	1,93	34,5
110	5	550	3,22	12,63
	9	990	5,79	2,54
	11	1210	7,08	1,02
	13	1430	8,36	0,70
	15	1650	9,65	0,69
	20	2200	12,87	0,61
	25	2750	16,09	0,58
	19.10.2016		BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	32,4		172,0	
Hartsinäyte [Kolonne 4]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
IRN97 H	0,5	43	0,25	309,1
Virtausnopeus [mL/min]	3	255	1,48	24,1
85	5	425	2,47	6,2
	9	765	4,45	2,2
	11	935	5,44	1,3
	13	1105	6,42	0,9
	15	1275	7,41	0,7
	20	1700	9,88	0,68
	25	2125	12,35	0,60
	19.10.2016		BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	32,4		172,0	

Kationinvaihtohartsin huuhtelu- ja kuohkeutustulokset (jatkuu)

Hartsinäyte [Kolonne 5]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW160	0,5	68	0,40	318,5
Virtausnopeus [mL/min]	3	405	2,40	43,3
135	5	675	4,00	9,7
	9	1215	7,20	1,62
	11	1485	8,80	1,04
	13	1755	10,39	0,98
	15	2025	11,99	0,83
	20	2700	15,99	0,87
	25	3375	19,99	0,63
19.10.2016			BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	31,8		168,8	
Hartsinäyte [Kolonne 6]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
NRW1600	0,5	50	0,29	147,2
Virtausnopeus [mL/min]	3	300	1,74	21,50
100	5	500	2,91	5,49
	9	900	5,23	1,21
	11	1100	6,39	0,92
	13	1300	7,56	0,89
	15	1500	8,72	0,78
	20	2000	11,63	0,73
	25	2500	14,53	0,64
19.10.2016			BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	31,7		168,3	
Hartsinäyte [Kolonne 7]	Aikaväli [min]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Johtokyky [μ S/cm]
IRN9652	0,5	50	0,29	1321,0
Virtausnopeus [mL/min]	3	300	1,74	163,50
150	5	500	2,91	36,80
	9	900	5,23	5,79
	11	1100	6,39	3,05
	13	1300	7,56	1,90
	15	1500	8,72	1,82
	20	2000	11,63	1,27
	25	2500	14,53	1,02
	30	3000	17,44	0,94
	35	3500	20,35	0,79
	40	4000	23,25	0,76
	60	6000	34,88	0,65
19.10.2016			BV-laskettu [mL]	
BV-mitattu [cm]	32,5		172,6	

LIITE 4. ANIONINVAIHTOHARTSIEN SiO₂-TULOKSET

Anioninvaihtohartsien tutkimustulokset lukuun 6.2.1

Hartsinäyte [Kolonnei 1]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	SiO ₂ [mg/L]	Puhdistuu [µg/mL hartsia]
NRW400	0	0	21,16	
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,03	12,54	55,60
80-85 mL	320	2,06	15,19	38,49
	480	3,10	17,16	25,78
	640	4,13	17,57	23,14
	1280	8,26	18,94	14,35
9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	summa	ka
BV-mitattu [cm]	29,2	27,8	155,0	157,4
31,5				
Hartsinäyte [Kolonnei 2]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	SiO ₂ [mg/L]	Puhdistuu [µg/mL hartsia]
NRW5010	0	0	21,16	
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,05	9,91	73,57
80-85 mL	320	2,09	14,55	43,22
	480	3,14	16,95	27,53
	640	4,19	18,18	19,46
	1280	8,37	21,09	0,44
9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	summa	ka
BV-mitattu [cm]	28,8	26,3	152,9	164,2
32,8				
Hartsinäyte [Kolonnei 3]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	SiO ₂ [mg/L]	Puhdistuu [µg/mL hartsia]
NRW5070	0	0	21,16	
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,05	11,93	60,39
80-85 mL	320	2,09	15,18	39,11
	480	3,14	16,38	31,24
	640	4,19	17,84	21,75
	1280	8,37	19,28	12,31
9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	summa	ka
BV-mitattu [cm]	28,8	27,9	152,9	164,8
33,0				
Hartsinäyte [Kolonnei 4]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	SiO ₂ [mg/L]	Puhdistuu [µg/mL hartsia]
IRN9766	0	0	21,16	
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,04	9,27	77,47
80-85 mL	320	2,09	13,01	53,14
	480	3,13	14,77	41,66
	640	4,17	16,02	33,52
	1280	8,34	18,66	16,32
9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	summa	ka
BV-mitattu [cm]	28,9	28,2	153,4	222,1
44,4				
Hartsinäyte [Kolonnei 5]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	SiO ₂ [mg/L]	Puhdistuu [µg/mL hartsia]
NRW8000	0	0	21,16	
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,01	12,15	57,16
80-85 mL	320	2,03	14,25	43,81
	480	3,04	16,92	26,90
	640	4,06	17,91	20,63
	1280	8,12	18,78	15,11
9.9.2016	12.9.2016	BV-laskettu [mL]	summa	ka
BV-mitattu [cm]	29,7	29,5	157,7	163,6
32,7				

BV	NRW400	NRW5010	NRW5070	IRN9766	NRW8000
0	21,16	21,16	21,16	21,16	21,16
1,01-1,05	55,60	73,57	60,39	77,47	57,16
2,03-2,09	38,49	43,22	39,11	53,14	43,81
3,04-3,14	25,78	27,53	31,24	41,66	26,90
4,06-4,19	23,14	19,46	21,75	33,52	20,63
8,12-8,34	14,35	0,44	12,31	16,32	15,11
Σ	157,36	164,22	164,79	222,11	163,61
ka	31,47	32,84	32,96	44,42	32,72

Hartsi	Kyllästyy (BV)	Puhdistuu [µg/L]	Määrä [m3]
NRW5010	8,5	165	7,8
NRW5070	13,8	221	10,5
NRW400	15,0	233	11,0
NRW8000	19,2	268	12,6
IRN9766	12,3	293	14,6

LIITE 5. ANIONVAIHTOHARTSIEN SULFAATTI- JA TOC-TULOKSET

Anioninvaihtohartsien tutkimustulokset lukuun 6.2.2 ja 6.2.3

Hartsinäyte [Kolonne 1]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	TOC [µg/L]
NRW400	0	0	98,77
Virtausnopeus [mL/min]	160	0,98	252,70
160 mL	640	3,90	84,68
	1280	7,80	83,87
	1920	11,70	76,04
	2560	15,60	77,76
	3200	19,51	71,60
	3520	21,46	huuhtelu 320 ml
	3680	22,43	153,00
	4320	26,33	108,90
	4960	30,23	79,04
	5600	34,13	79,85
	6240	38,04	72,55
	6880	41,94	69,02
	16.9.2016	19.9.2016	BV-laskettu [mL]
BV-mitattu [cm]	30,9	29,8	164,1
Hartsinäyte [Kolonne 2]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	TOC [µg/L]
NRW5010	0	0	98,77
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,03	400,30
160 mL	640	4,11	116,60
	1280	8,23	87,36
	1920	12,34	87,81
	2560	16,46	79,28
	3200	20,57	77,69
	3520	22,63	huuhtelu 320 ml
	3680	23,66	161,90
	4320	27,77	77,32
	4960	31,88	64,80
	5600	36,00	58,23
	6240	40,11	67,94
	6880	44,23	61,40
	16.9.2016	19.9.2016	BV-laskettu [mL]
BV-mitattu [cm]	29,3	28,1	155,6
Hartsinäyte [Kolonne 3]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	TOC [µg/L]
NRW5070	0	0	98,77
Virtausnopeus [mL/min]	160	0,96	401,70
160 mL	640	3,83	126,00
	1280	7,65	113,80
	1920	11,48	84,71
	2560	15,31	86,62
	3200	19,13	93,57
	3520	21,05	huuhtelu 320 ml
	3680	22,00	170,60
	4320	25,83	91,15
	4960	29,66	85,86
	5600	33,48	80,39
	6240	37,31	80,07
	6880	41,14	75,22
	16.9.2016	19.9.2016	BV-laskettu [mL]
BV-mitattu [cm]	31,5	30,4	167,2

Anioninvaihtohartsien tutkimustulokset lukuun 6.2.2 ja 6.2.3 (jatkuu)

Hartsinäyte [Kolonnei 4]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	TOC [µg/L]
IRN9766	0	0	98,77
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,03	359,00
160 mL	640	4,10	99,80
	1280	8,20	75,27
	1920	12,30	83,68
	2560	16,40	68,14
	3200	20,50	85,75
	3520	22,55	huuhtelu 320 ml
	3680	23,58	173,80
	4320	27,68	84,40
	4960	31,78	80,21
	5600	35,88	82,62
	6240	39,98	76,85
	6880	44,08	85,36
	16.9.2016	19.9.2016	BV-laskettu [mL]
BV-mitattu [cm]	29,4	29,1	156,1
Hartsinäyte [Kolonnei 5]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	TOC [µg/L]
NRW8000	0	0	98,77
Virtausnopeus [mL/min]	160	1,01	241,70
160 mL	640	4,06	77,61
	1280	8,12	74,41
	1920	12,18	83,11
	2560	16,23	85,64
	3200	20,29	70,87
	3520	22,32	huuhtelu 320 ml
	3680	23,34	117,90
	4320	27,40	80,96
	4960	31,45	71,65
	5600	35,51	66,08
	6240	39,57	73,44
	6880	43,63	61,02
	16.9.2016	19.9.2016	BV-laskettu [mL]
BV-mitattu [cm]	29,7	29,2	157,7

Hartsi	Virtausmäärä (BV)	SO4 [µg/L]
NRW8000	43,6	49,5
NRW5070	41,1	53,1
NRW5010	44,2	53,3
IRN9766	44,1	59,7
NRW400	41,9	60,4

LIITE 6. KATIONINVAIHTOHARTSIEN KOSTEUS- JA TOC-TULOKSET

Kationinvaihtohartsien kosteuspitoisuudet lukuun 6.4.1

ENNEN testejä							
	NRW100	NRW1180	IRN99 H	IRN97 H	NRW160	NRW1600	IRN9652
Punnitus 1 [g]	2,872	2,846	2,847	2,892	2,873	2,851	2,879
Kuiva-ainepitoisuus 1 [%]	34,85	42,87	45,17	38,17	41,18	37,81	34,84
Punnitus 2 [g]	2,842	2,855	2,896	2,852	2,866	2,817	2,868
Kuiva-ainepitoisuus 2 [%]	34,41	43,01	44,94	38,04	41,14	38,02	34,52
Kuiva-ainepitoisuus Ka [%]	34,63	42,94	45,055	38,105	41,16	37,915	34,68
Kosteuspitoisuus [%]	65,37	57,06	54,95	61,90	58,84	62,09	65,32
Haluttu kuivahartsin määrä [g]	5	5	5	5	5	5	5
Mätkää hartsia punnittava [g]	14,438	11,644	11,098	13,122	12,148	13,187	14,418

Testien jälkeen							
	NRW100	NRW1180	IRN99 H	IRN97 H	NRW160	NRW1600	IRN9652
Punnitus 1 [g]	2,892	2,862	2,846	2,839	2,864	2,854	2,893
Kuiva-ainepitoisuus 1 [%]	34,09	42,38	45,33	38,22	41,68	37,95	35,02
Punnitus 2 [g]	2,875	2,871	2,8	2,883	2,864	2,828	2,862
Kuiva-ainepitoisuus 2 [%]	34,30	42,32	45,06	38,12	41,68	38,05	34,66
Kuiva-ainepitoisuus Ka [%]	34,20	42,35	45,20	38,17	41,68	38,00	34,84
Kosteuspitoisuus [%]	65,81	57,65	54,81	61,83	58,32	62,00	65,16

Kationinvaihtohartsien hapetuskoetulokset lukuun 6.4.1

Aikaväli	NRW100	NRW1180	IRN97 H	IRN99 H	NRW1600	NRW160	IRN9652
24 h	6296	3428	738	1264	-50	-224	-58
24 h	6531	5313	2095	907	1141	1009	1079
24h	6926	6512	3066	1078	1692	1496	1548
24 h	7325	6663	3419	6693	1619	1653	1195
72 h	17599	12683	8695	4948	5932	4822	3682
kumulatiivinen	44677	34599	18013	14890	10384	8980	7446
keskiarvo	8935	6920	3603	2978	2596	2245	1489

LIITE 7. KATIONINVAIHTOHARTSIEN KATIONI- JA TOC-TULOKSET

Kationinvaihtohartsien kationipitoisuudet lukuun 6.4.2

Hartsinäyte [Kolonne 1]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
NRW100	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	500	3,05	31,23	2,39	6,30
160 mL	1100	6,70	31,75	2,75	6,47
	1700	10,36	29,28	2,42	6,12
	2300	14,02	27,39	1,98	5,34
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,9	164,1	120	10	24
Hartsinäyte [Kolonne 2]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
NRW1180	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,68	262,02	91,66	238,67
160 mL	1200	7,36	185,21	63,48	152,99
	1800	11,04	122,41	41,14	91,17
	2400	14,72	81,69	24,85	56,78
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,7	163,0	651	221	540
Hartsinäyte [Kolonne 3]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
IRN99 H	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,68	8,87	0,60	2,68
160 mL	1200	7,36	9,07	0,00	2,47
	1800	11,04	8,82	0,00	3,70
	2400	14,72	8,85	0,00	1,25
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,7	163,0	36	1	10
Hartsinäyte [Kolonne 4]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
IRN97 H	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,71	34,32	2,06	5,82
160 mL	1200	7,41	36,63	1,96	6,05
	1800	11,12	35,77	1,35	8,89
	2400	14,82	35,08	1,12	3,19
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,5	161,9	142	6	24
Hartsinäyte [Kolonne 5]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
NRW160	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,67	251,60	86,62	227,18
160 mL	1200	7,34	207,20	68,70	169,30
	1800	11,01	141,00	45,37	104,97
	2400	14,68	92,38	22,26	84,52
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,8	163,5	692,18	222,95	585,97
Hartsinäyte [Kolonne 6]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
NRW1600	0	0	977	886	934
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,67	131,35	38,40	98,51
160 mL	1200	7,34	89,57	24,12	59,51
	1800	11,01	53,57	12,26	33,06
	2400	14,68	42,13	8,58	22,64
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,9	164,1	316,63	83,37	213,73
Hartsinäyte [Kolonne 7]	Virtausmäärä [mL]	BV [mL/mL]	Na [µg/L]	Mg [µg/L]	Ca [µg/L]
IRN9652	0	0	977,07	886,30	934,39
Virtausnopeus [mL/min]	600	3,67	139,35	46,39	124,20
160 mL	1200	7,34	162,18	52,61	125,50
	1800	11,01	76,03	23,26	56,03
	2400	14,68	50,78	12,00	35,47
	BV-laskettu [mL]		kumulatiivinen	kumulatiivinen	kumulatiivinen
BV-mitattu [cm]	30,5	161,9	428,34	134,25	341,20

Kationinvaihtohartsien TOC-pitoisuudet lukuun 6.4.3

		NRW1180	NRW1600	NRW160	IRN9652	IRN99 H	NRW100	IRN97 H
TOC	3 BV	180,1	167,0	146,3	122,6	101,1	109,4	115,3
	7 BV	165,8	133,0	113,9	110,4	103,1	91,5	94,9
	10 BV	139,3	139,1	136,2	104,5	96,1	104,5	91,8
	14 BV	141,4	129,0	116,1	109,2	101,6	83,6	80,0
	kumulatiivinen	626,6	568,1	512,5	446,7	401,9	389,0	382,0
	keskiarvo	156,7	142,0	128,1	111,7	100,5	97,2	95,5

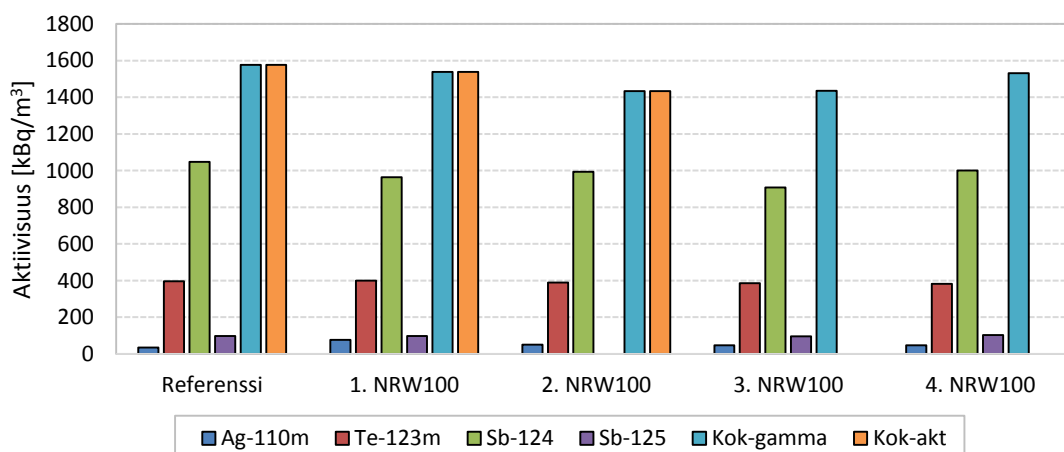
LIITE 8. KATIONINVAIHTOHARTSIEN γ -MITTAUKSET

γ -spektroskopiset radioaktiivisuuden määrittelykset lukuun 6.4.4

Nuklidi	Referenssi	1. NRW100	2. NRW100	3. NRW100	4. NRW100	1. NRW1180	2. NRW1180	3. NRW1180	4. NRW1180
Ag-110m	3,46E+01	7,61E+01	5,08E+01	4,66E+01	4,66E+01	4,93E+01	3,70E+01	4,77E+01	3,76E+01
Te-123m	3,96E+02	4,00E+02	3,90E+02	3,86E+02	3,82E+02	3,85E+02	3,76E+02	3,86E+02	3,95E+02
Sb-124	1,05E+03	9,63E+02	9,93E+02	9,08E+02	1,00E+03	9,84E+02	9,89E+02	1,01E+03	1,00E+03
Sb-125	9,81E+01	9,84E+01		9,51E+01	1,03E+02	7,67E+01	1,29E+02	8,22E+01	9,86E+01
Kok-gamma	1,58E+03	1,54E+03	1,43E+03	1,44E+03	1,53E+03	1,50E+03	1,53E+03	1,52E+03	1,53E+03
Kok-akt	1,58E+03	1,54E+03	1,43E+03			1,50E+03	1,53E+03		
Nuklidi	Referenssi	1. IRN99 H	2. IRN99 H	3. IRN99 H	4. IRN99 H	1. IRN97 H	2. IRN97 H	3. IRN97 H	4. IRN97 H
Ag-110m	3,46E+01	9,50E+01	3,90E+01	4,33E+01	4,63E+01	5,80E+01	4,97E+01	5,11E+01	3,93E+01
Te-123m	3,96E+02	4,04E+02	4,07E+02	3,83E+02	3,84E+02	3,86E+02	4,03E+02	4,00E+02	3,97E+02
Sb-124	1,05E+03	9,97E+02	1,03E+03	9,76E+02	1,03E+03	9,43E+02	1,04E+03	1,00E+03	9,73E+02
Sb-125	9,81E+01	8,93E+01	7,49E+01	8,36E+01	9,77E+01		1,22E+02	1,50E+02	8,67E+01
Kok-gamma	1,58E+03	1,59E+03	1,55E+03	1,49E+03	1,56E+03	1,39E+03	1,62E+03	1,60E+03	1,50E+03
Kok-akt	1,58E+03	1,59E+03	1,55E+03			1,39E+03	1,62E+03		
Nuklidi	Referenssi	1. NRW160	2. NRW160	3. NRW160	4. NRW160	1. NRW1600	2. NRW1600	3. NRW1600	4. NRW1600
Ag-110m	3,46E+01	1,03E+02	2,67E+01	3,98E+01	3,97E+01	6,76E+01	5,18E+01	4,87E+01	3,05E+01
Te-123m	3,96E+02	3,93E+02	3,90E+02	4,12E+02	4,09E+02	3,68E+02	4,40E+02	4,11E+02	3,74E+02
Sb-124	1,05E+03	9,88E+02	9,78E+02	1,05E+03	9,88E+02	1,02E+03	1,10E+03	1,00E+03	9,23E+02
Sb-125	9,81E+01	1,16E+02	6,53E+01		9,16E+01	7,37E+01	1,24E+02	1,17E+02	1,05E+02
Kok-gamma	1,58E+03	1,60E+03	1,46E+03	1,50E+03	1,53E+03	1,53E+03	1,71E+03	1,58E+03	1,43E+03
Kok-akt	1,58E+03	1,60E+03	1,46E+03	1,50E+03		1,53E+03	1,71E+03	1,58E+03	
Nuklidi	Referenssi	1. IRN9652	2. IRN9652	3. IRN9652	4. IRN9652	YKSIKÖ: kBq/m ³			
Ag-110m	3,46E+01	4,74E+01	6,33E+01	5,61E+01	3,75E+01				
Te-123m	3,96E+02	3,72E+02	4,01E+02	3,93E+02	3,97E+02				
Sb-124	1,05E+03	9,99E+02	9,30E+02	9,66E+02	9,85E+02				
Sb-125	9,81E+01	1,16E+02	1,26E+02	1,01E+02	6,29E+01				
Kok-gamma	1,58E+03	1,53E+03	1,52E+03	1,52E+03	1,48E+03				
Kok-akt	1,58E+03	1,53E+03	1,52E+03	1,52E+03					

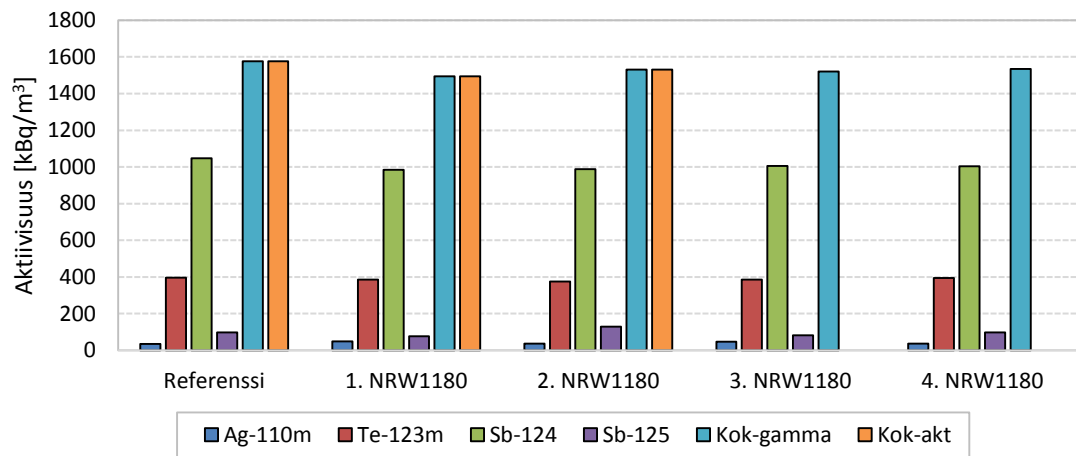
γ -mittauksien kuvaajat

NRW100-kationinvaihtohartsi

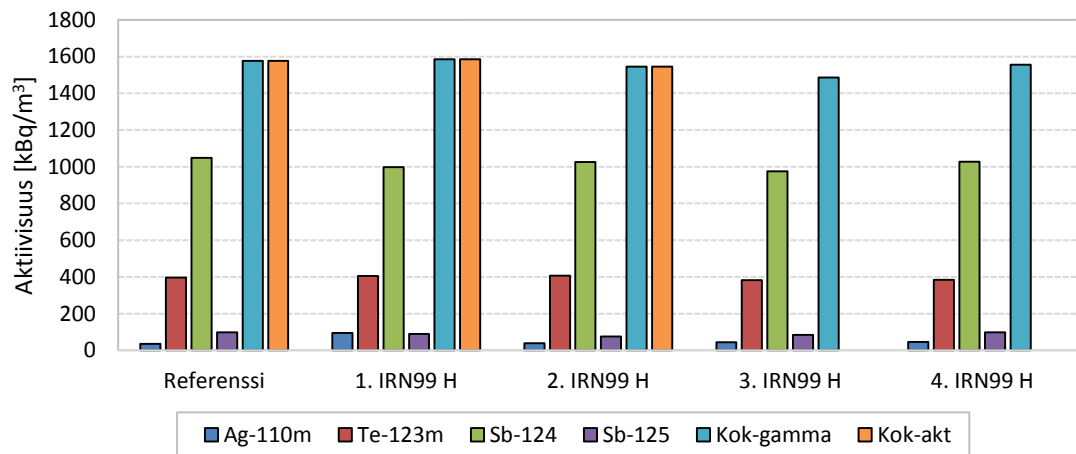


γ -mittauksien kuvaajat (jatkuu)

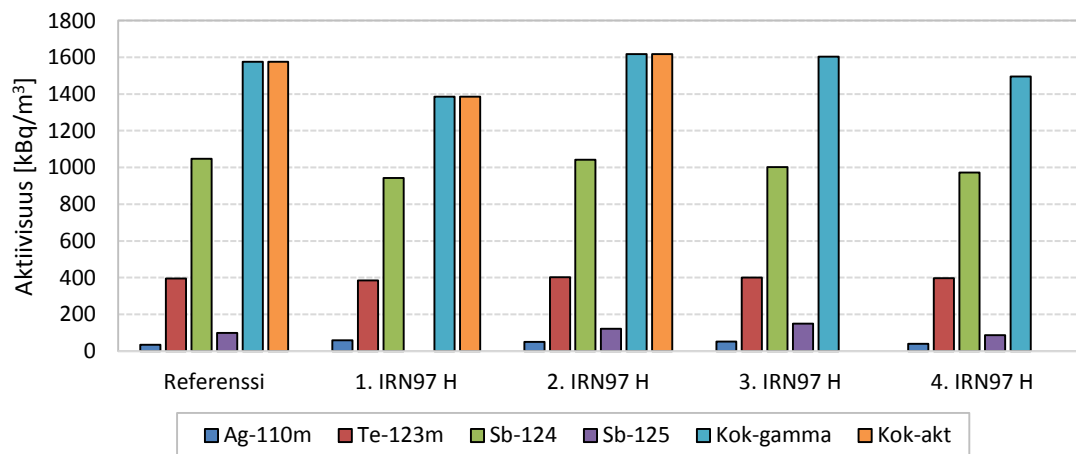
NRW1180-kationinvaihtoharts



IRN99 H-kationinvaihtoharts

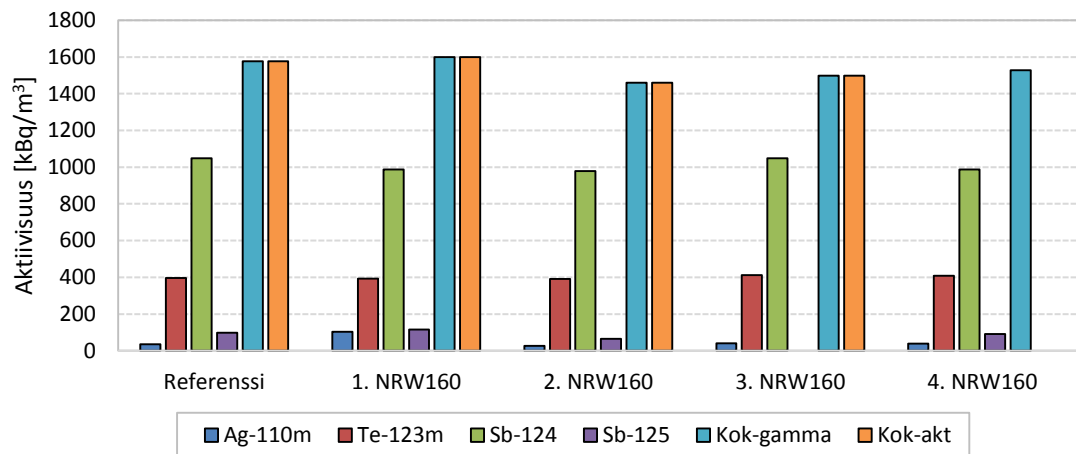


IRN97 H-kationinvaihtoharts

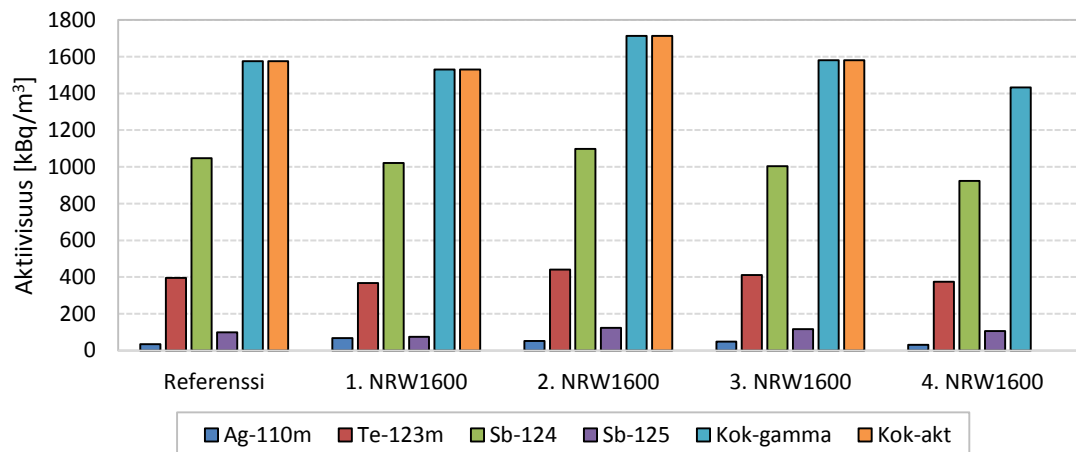


γ -mittauksien kuvaajat (jatkuu)

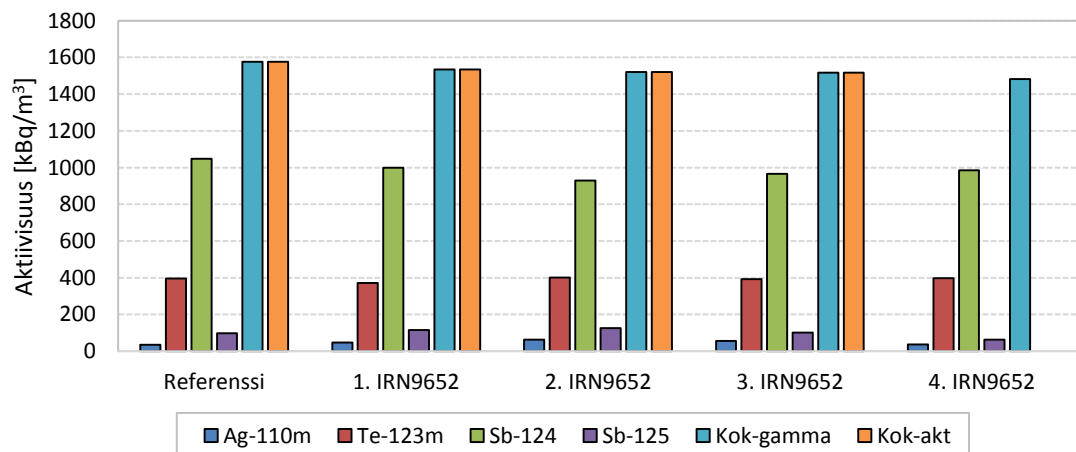
NRW160-kationinvaihtoharts



NRW1600-kationinvaihtoharts



IRN9652-kationinvaihtoharts



LIITE 9. IONINVAIHTOHARTSIEN KUSTANNUSVERTAILU

	TM-puhdistusjärjestelmä			TD63-puhdistusjärjestelmä		TD63-puhdistusjärjestelmä	
	Suodattimet			Suodattimet		Suodattimet	
Ioninvaihdin	TM10N01	TM10N03	TM10N04	TD63N01	TD63N02	TD63N01	TD63N02
Latausmäärä [L]	2000	2000	2000	1000	1000	1000	1000
Laatu	Kationinvaihdin	Kationinvaihdin	Anioninvaihdin	Kationinvaihdin	Anioninvaihdin	Kationinvaihdin	Anioninvaihdin
Käytettävä hartsilaatu	NRW100	NRW100	NRW400	NRW100	NRW400	NRW100	NRW400
Kapasiteetti [eq/l tai mol/l]	1,80	1,80	1,00	1,80	1,00	1,80	1,00
Hinta [€/l]	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €
Nykyinen hartsinvaihtoväli [vuotta]	8,0	5,0	3,5	3,2	8,0	1,8	8,0
Vaihtoehtoinen hartsilaatu	NRW / IRN	NRW / IRN	NRW / IRN	NRW / IRN	NRW / IRN	NRW / IRN	NRW / IRN
Kapasiteetti [eq/l tai mol/l]	2,40	2,40	1,30	2,60	1,30	2,60	1,30
Hinta [€/l]	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €
Uusi hartsinvaihtoväli [vuotta]	10,7	6,7	4,55	4,6	10,4	2,6	10,4
Kustannukset							
Hartsista saatava säästö [€]	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €
Hartsin kiinteytyksestä saatava säästö [€]	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €
Säästö/suodatin [€]	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €	xxx €
Säästö/puhdistusjärjestelmä [€]	xxx €			xxx €		xxx €	
Kokonaissäästö xxx €							
Reunaehdot							
Tarkastelujakso [vuotta]	10						
Jäteastian mahtuva hartsitilavuus [L]	420						
Jäteastian hinta [€/kpl]	xxx €						

LIITE 10. TM-PUHDISTUSJÄRJESTELMÄN TUTKIMUSTULOKSET

LOVIISA 1:N POP-tilassa analysoidut parametrit

Näytteenottoaika	Käyttötila	Näyte	Cl [µg/L]	F [µg/L]	SO4 [µg/L]	NO3 [µg/L]	Ac [µg/L]	Fo [µg/L]	HPO4 [µg/L]	NO2 [µg/L]	C2O4 [µg/L]	H2O2 [mg/L]	TOC [µg/L]	
Ma 15.8	15.08.2016 13:25	POP	10TV72S0001	1,77	1,90	71,71	60,52	5,57	2,29	0,00	0,85	1,63	3,00	73,80
	15.08.2016 14:00	POP	10TV72S0002	1,11	2,04	72,95	58,63	9,36	4,50	0,00	0,00	1,58	5,00	155,00
	15.08.2016 14:50	POP	10TV72S0003	1,14	2,08	78,69	55,12	14,78	5,72	0,00	0,00	1,72	7,00	207,00
	15.08.2016 14:55	POP	10TV55S0001	0,86	1,88	1,43	0,50	21,10	3,36	0,00	0,00	0,00	7,00	119,00
Ti 16.8	16.08.2016 08:05	POP	10TV72S0001	0,92	1,82	79,60	13,67	5,31	2,96	0,00	0,10	1,71	5,00	70,50
	16.08.2016 08:40	POP	10TV72S0002	0,88	1,94	77,23	12,49	7,48	3,47	0,00	0,00	1,67	7,00	189,00
	16.08.2016 09:35	POP	10TV72S0003	0,87	1,92	83,29	11,98	12,87	6,68	0,00	0,00	1,80	7,00	235,00
	16.08.2016 09:40	POP	10TV55S0001	0,85	1,87	1,30	0,58	16,87	8,13	0,00	0,06	0,00	7,00	133,00
Ke 17.8	TM-puhdistusjärjestelmä kytketty pois päältä Ti 16.8 klo 17.20 ja kytketty takaisin päälle keskiviikkona klo 17.40. Yöllä kolmen jälkeen ollut 20 min tauko (vesien siirron takia), jonka jälkeen kytketty uudestaan päälle													
To 18.8	18.08.2016 07:25	POP	10TV72S0001	0,84	1,86	69,87	2,94	0,00	1,65	0,00	0,00	3,12	6,00	59,80
	18.08.2016 08:00	POP	10TV72S0002	0,80	1,87	76,15	3,48	0,00	5,13	0,00	0,00	3,31	5,00	149,00
	18.08.2016 08:35	POP	10TV72S0003	2,47	1,85	81,34	16,48	0,00	7,47	0,00	0,00	3,51	5,00	209,00
	18.08.2016 08:40	POP	10TV55S0001	0,82	1,84	0,97	0,85	0,00	10,38	0,00	0,00	0,00	5,00	117,00
Pe 19.8	19.08.2016 08:25	POP	10TV72S0001	1,16	1,83	77,92	3,44	0,00	2,33	0,00	0,00	0,00	5,00	54,80
	19.08.2016 08:55	POP	10TV72S0002	0,93	1,82	86,10	3,38	0,00	5,52	0,00	0,00	0,00	5,00	175,00
	19.08.2016 10:55	POP	10TV72S0003	0,90	1,82	92,84	3,01	0,00	8,21	0,00	0,00	0,00	5,00	256,00
	19.08.2016 11:00	POP	10TV55S0001	0,80	1,77	1,37	0,97	0,00	9,86	0,00	0,00	0,00	5,00	135,00
Ma 22.8	22.08.2016 10:35	POP	10TV72S0001	1,11	1,96	170,44	4,99	0,00	8,36	0,00	0,00	10,04	5,00	60,70
	22.08.2016 11:05	POP	10TV72S0002	0,83	1,95	157,98	5,04	0,00	10,29	0,00	0,00	8,18	5,00	109,00
	22.08.2016 11:35	POP	10TV72S0003	0,87	1,96	160,60	4,68	0,00	12,61	0,00	0,00	6,83	5,00	147,00
	22.08.2016 11:40	POP	10TV55S0001	0,90	1,94	1,91	1,07	0,00	18,41	0,00	0,00	0,16	5,00	91,10
Ti 23.8	23.08.2016 07:40	POP	10TV72S0001	1,13	2,05	76,08	1,35	0,00	1,69	0,00	0,00	5,31	5,00	39,10
	23.08.2016 08:15	POP	10TV72S0002	0,89	2,03	79,08	1,59	0,00	4,99	0,00	0,00	4,81	5,00	124,00
	23.08.2016 09:00	POP	10TV72S0003	0,88	2,02	83,63	1,78	0,00	7,61	0,00	0,00	5,07	5,00	191,00
	23.08.2016 09:10	POP	10TV55S0001	0,89	1,97	1,10	0,97	0,00	12,28	0,00	0,00	0,00	5,00	228,00
Näytepisteiden keskiarvotulokset 15.8.-23.8.2016									Keskiarvo TOC, joka joutuu vaihtolatausaltaseen [µg/L]					55,10
									SO ₄ ²⁻ -pitoisuus, joka saadaan puhdistettua [µg/L]					-89,59
									Puhdistuskierto päällä [h]					141,55
									Puhdistuskierto päällä [s]					509580
									Keskiarvo kierrätysnopeus [kg/s]					10,62
									TG30-altaiden tilavuus [L]					820000
									TOC-pitoisuus suhteutettuna TG30-altaiden tilavuuteen [µg/L]					364
									SO ₄ ²⁻ -pitoisuus, joka saadaan puhdistettua [µg/L]					-591
				SO4 [µg/L]	TOC [µg/L]									
				10TV72S0001	90,9	59,8								
				10TV72S0002	91,6	142,4								
				10TV72S0003	99,4	202,0								
				10TV55S0001	1,3	119,0								

LOVIISA 2:N LAT- ja KYL-tiloissa analysoidut parametrit

	Näytteenottoaika	Käyttötila	Näyte	Cl [µg/L]	F [µg/L]	SO4 [µg/L]	NO3 [µg/L]	Ac [µg/L]	Fo [µg/L]	HPO4 [µg/L]	NO2 [µg/L]	C2O4 [µg/L]	H2O2 [mg/L]	TOC [µg/L]	
Ma 26.9	26.09.2016 08:25	LAT	10TV72S0001	1,56	3,08	75,00	5,80	0,00	6,37	0,00	0,13	2,72	5,00	55,93	
	26.09.2016 10:25	LAT	10TV72S0002	1,54	3,15	86,53	5,07	0,00	7,57	0,00	0,00	2,65	5,00	73,99	
	26.09.2016 10:55	LAT	10TV72S0003	1,77	3,18	91,09	6,28	0,00	9,90	0,00	0,00	2,38	5,00	98,77	
	26.09.2016 11:05	LAT	10TV55S0001	1,70	3,19	15,20	2,63	0,00	29,86	0,00	0,00	0,29	5,00	92,06	
Ti 27.9	27.09.2016 07:05	KYL	10TV72S0001	1,60	3,03	58,31	2,17	0,00	6,34	0,00	0,00	2,50	5,00	52,84	
	27.09.2016 07:40	KYL	10TV72S0002	1,49	3,05	55,36	2,14	0,00	5,86	0,00	0,00	2,67	5,00	73,59	
	27.09.2016 08:15	KYL	10TV72S0003	1,53	3,05	55,02	2,17	0,00	7,09	0,00	0,00	2,73	5,00	88,80	
	27.09.2016 08:25	KYL	10TV55S0001	1,62	3,00	34,37	1,27	0,00	27,44	0,00	0,00	0,00	5,00	87,29	
Ke 28.9	28.09.2016 07:40	KYL	10TV72S0001	1,77	3,86	68,42	0,00	9,01	5,81	0,00	0,00	4,06	5,00	48,93	
	28.09.2016 08:10	KYL	10TV72S0002	1,79	3,71	64,95	3,41	0,00	10,59	0,00	0,18	4,78	5,00	72,33	
	28.09.2016 08:40	KYL	10TV72S0003	1,80	3,73	63,28	3,64	0,00	12,69	0,00	0,18	4,01	5,00	89,48	
	28.09.2016 08:45	KYL	10TV55S0001	1,73	3,88	26,22	1,96	0,00	33,54	0,00	0,16	0,54	5,00	78,32	
Näytepisteiden keskiarvotulokset 26.9-28.9.2016									Keskiarvo TOC, joka joutuu vaihtolatausaltaaseen [µg/L]						33,32
									SO ₄ ²⁻ -pitoisuus, joka saadaan puhdistettua [µg/L]						-41,98
									Puhdistuskierto päällä [h]						72
									Puhdistuskierto päällä [s]						259200
									Keskiarvo kierrätysnopeus [kg/s]						10,16
									TG30-altaiden tilavuus [L]						820000
									TOC-pitoisuus suhteutettuna TG30-altaiden tilavuuteen [µg/L]						107
									SO ₄ ²⁻ -pitoisuus, joka saadaan puhdistettua [µg/L]						-135
				<u>SO4 [µg/L]</u>	<u>TOC [µg/L]</u>										
			10TV72S0001	67,3	52,6										
			10TV72S0002	69,0	73,3										
			10TV72S0003	69,8	92,4										
			10TV55S0001	25,3	85,9										