

Kalle Kaipanen

Kattilan lisäveden sisältämien orgaanisten molekyylien hajoaminen keitettäessä

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikka
Insinöörityö
Päivämäärä 3.4.2013

Tekijä(t) Otsikko	Kalle Kaipanen Kattilan lisäveden sisältämien orgaanisten molekyylien hajoaminen keitettäessä
Sivumäärä Aika	34 sivua 3.4.2013
Tutkinto	Insinööri AMK
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Laitinen Asiantuntija Jani Vuorinen
<p>Höyrykattiloihin lisättävän veden sisältämä orgaaninen aines voi aiheuttaa ongelmia kattiloissa hajotessaan muiksi yhdisteiksi, erityisesti hapoiksi. Työssä tarkoituksena oli tutkia lisäveden sisältämien orgaanisten molekyylien hajoamista etikka- ja muurahaihapoiksi, sekä sen vaikutusta johtokykyyn.</p> <p>Orgaanisen aineksen hajoamista kattilaolosuhteissa pyrittiin simuloimaan keittämällä vesinäytteitä tunnin ajan lasiastiassa. Happojen syntymistä seurattiin johtokykymittauksin ennen keittämistä ja sen jälkeen.</p> <p>Johtokykymittausten lisäksi kaikista näytteistä mitattiin orgaaninen kokonaishiili ja hiilidioksidipitoisuus. Kolmesta näytteestä määritettiin orgaanisia happoja ionikromatografisesti kaupallisella laboratoriollla. Lisäksi kahdesta näytteestä määritettiin orgaanisten molekyylien eri jakeet toisella kaupallisella laboratoriollla näytteelle käytetyn biopolymeerisuodattimen toiminnan todentamiseksi.</p> <p>Johtokykymittausten tulokset näyttivät vastoin odotuksia johtokyvyn laskevan keittämisen jälkeen. Myös orgaaninen kokonaishiili ja hiilidioksidi pitoisuudet kasvoivat odotusten vastaisesti keittämisen jälkeen. Hiilidioksidin vaikutuksesta johtuen johtokykymittauksista tuli hyödyttömiä ja orgaanisen hiilen pitoisuudet viittaavat saastumiseen. Ionikromatografisissa mittauksista happopitoisuuksien kasvu oli selkeästi todettavissa, sitä ei vain voitu yhdistää johtokykymittauksiin. Suodatetun näytteen saastuminen myös paljastui samoissa mittauksissa orgaanisperäiseksi. Näytteen saastumisesta huolimatta siitä oli todettavissa suodattimen tehokkuus biopolymeerien poistossa.</p>	
Avainsanat: höyrykattila, lisävesi, biopolymeerit, orgaaniset hapot, johtokyky	

Author(s) Title	Kalle Kaipanen The breakdown of organic compounds in steam boiler feed water when boiled
Number of Pages Date	34 pages 3. April 2013
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Instructor(s)	Timo Laitinen, Teacher Jani Vuorinen, Specialist
<p>Organic molecules in water added to a steam boiler can be a cause of problems if broken down to different compounds, particularly acids. The purpose of this thesis was to acquire more information on breakdown of organic compounds to acetic and formic acids. The effects of said acid formation on conductivity were also a point of interest.</p> <p>The breakdown of organic matter in steam boiler environment was simulated by boiling sample water in closed glass container for an hour. The acid formation was monitored with conductivity measurements before and after boiling.</p> <p>Total organic carbon and carbon dioxide content were determined in addition to conductivity levels. Organic acids were determined from three samples with ion chromatography by a commercial laboratory. Also the fractions of organic matter were determined from two samples by another commercial laboratory. The purpose of this was to proof functionality of the biopolymer filter used for this particular sample.</p> <p>Contrary to expectation conductivity measurements showed higher conductivity levels after boiling. Total organic carbon and carbon dioxide content had also risen with boiling. The effects of carbon dioxide rendered the conductivity measurements useless, and elevated organic carbon content hints at possible contamination of samples. Determination of organic acids with ion chromatography verified acid formation and levels but it was not possible to link them with conductivity measurements due to carbon dioxide interference. Acid determination also showed that the contamination of one sample was of organic origin. The effectiveness of the biopolymer filter was evident despite the contamination of the sample.</p>	
Keywords: steam boiler, make up water, biopolymers, organic acids, conductivity	

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Höyrykattilat	2
2.1	Toiminta	2
2.2	Epäpuhtaudet	3
3	Vesi ja sen sisältämät orgaaniset molekyylit	5
3.1	Biopolymeerit	5
3.2	Humus	6
3.3	Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot	8
3.4	Keinotekoiset orgaaniset yhdisteet	8
4	Analyysimenetelmät	10
4.1	Johtokyky	10
4.2	Ionikromatografia	10
4.3	Nestekromatografia	11
4.4	Orgaaninen kokonaishiili	12
5	Tutkittavat näytteet	14
6	Koejärjestely ja -suunnitelma	15
6.1	Koesuunnitelma	17
6.2	Koeajo käytännössä	20
7	Tulokset	22
7.1	Johtokyky	22
7.2	TOC	25
7.3	Nestekromatografinen orgaanisen hiilen määrittäminen	27
7.4	Ionikromatografia	28
8	Johtopäätökset	30
9	Yhteenveto	32
	Lähteet	34

Käsitteet ja lyhenteet

Kationinvaihtoharts	Vaihtaa positiivisesti varautuneet ionit vapaaseen vetytimeen
TOC	Total organic carbon eli hiilen kokonaismäärä
NOM	Natural organic matter eli luonnollinen orgaaninen aines
SPE	Solid phase extraction eli kiinteäfaasiuutto
IC	Ion Chromatography eli ioni-kromatografia
MOM	Man made organic compound eli keinotekoiset organiset yhdisteet
LC-OCB	Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection eli orgaanisen hiilen määrittäminen neste-kromatografiassa
ppm	parts per million eli miljoonasosaa
ppb	parts per billion eli miljardisosaa
TV	Teollisuuden Vesi Oy
HPLC	High pressure liquid chromatography eli suuri paineinen nestekromatografia
VOC	Volatile organic compound eli haihtuva orgaaninen yhdiste

1 Johdanto

Vesihöyryä käytetään teollisuudessa moniin erilaisiin tarkoituksiin mm. energian tuotantoon. Höyrykattilaksi kutsutaan laitekokonaisuutta, jossa vesi muutetaan höyryksi. Höyrykattiloihin on ajoittain lisättävä puhdasta vettä. Tätä vettä kutsutaan kattilan lisävedeksi (make up water). Lisävesi on joissain tapauksissa valmistettu pintavedestä, joka voi sisältää huomattavia määriä orgaanista ainesta. Vettä puhdistetaan yleisesti ioninvaihtimilla, jotka eivät kykene pidättämään sähköisesti neutraaleja orgaanisia molekyyliä. Puhdistuksesta huolimatta veteen jäävät suurikokoiset orgaaniset molekyylit saattavat keitetäessä hajota orgaanisiksi hapoiksi tai muiksi pienemmiksi orgaanisiksi molekyyleiksi. Mahdollisesti syntyneet hapot lisäävät korroosiota höyrykattilassa ja -kierrossa.

Insinööriyössä on tarkoituksena ollut hankkia lisää kokeellista näyttöä orgaanisten molekyylien hajoamisesta orgaanisiksi hapoiksi keitetäessä. Hajoamista on tutkittu johtokyvyn, orgaanisen kokonaishiilen (TOC), nestekromatografisen orgaanisen hiilen (LC-OCD) ja ionikromatografisten (IC) määritysten avulla.

Johtokykyä on käytetty molekyylien hajoamisen todentamiseen yleisellä tasolla ja ionikromatografiaa muurahais- ja etikkahappopitoisuuksien kvantitatiiviseen tutkimukseen. Orgaanisen kokonaishiilen määrittämisen tarkoituksena on valvoa orgaanisen aineksen määrää liiallisen hajoamisen havaitsemiseksi ja lisäksi tuoda ilmi mahdollinen näytteen saastuminen. Nestekromatografisen orgaanisen hiilen määrittämisen tarkoituksena on antaa näyttöä yhdelle näytteelle käytetyn biopolymeerejä poistavan suodattimen vaikutuksista.

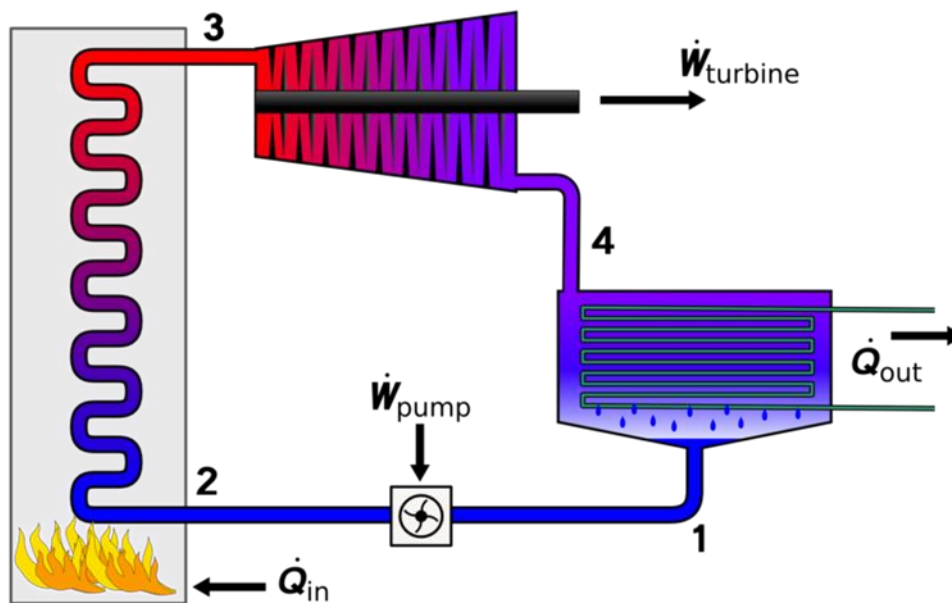
2 Höyrykattilat

Höyrykattilalla tarkoitetaan perinteisesti höyryn tuottamiseen käytettävää suljettua astiaa, jossa polttoaineesta vapautuva lämpöenergia siirretään veteen. Kärjistetyksi sitä voidaan sanoa tulen ja veden väliseksi lämmönvaihtimeksi. Höyrykattilaa kuvaavat seuraavat väittämät: (1) Se on osa lämpövoimakonetta tai prosessi, jossa lämpö on tuotettu polttamalla. (2) Nestettä käytetään lämmön siirtämiseen kattilasta. (3) Lämmönlähde ja käyttöneste ovat erotettu toisistaan seinämällä.

Höyrykattiloita on lukuisia erimallisia tyyppikohtaisin ominaisuuksin erilaisiin tarpeisiin soveltuen. Kattilatyypit voidaan jakaa kahteen ryhmään: vesiputki- ja tuliputkikattiloihin. Vesiputkikattilat voidaan jakaa edelleen kylläistä höyryä tuottaviin ja ylikriittistä höyryä tuottaviin. Tämän työn osalta eri kattilatyypien tarkastelua tärkeämpää on kuitenkin selittää höyryn tuottamisprosessi yleisemmällä tasolla.

2.1 Toiminta

Teknisessä mielessä höyrykattilan voidaan katsoa pitävän sisällään höyryn tuottamiseen tarvittava prosessin kokonaisuudessaan. Siihen sisältyvät kaikki lämmönsiirron vaiheet polttoaineesta höyryyn sekä avustavat prosessit, kuten polttoaineensyöttö tai vesienkäsittely. Höyrykattilassa polttoaineesta vapautunut energia siirtyy höyryyn (kohta 2 kuvassa 1). Lämpöenergia saa kattilassa olevan veden kuumenemaan ja edelleen höyrystymään. Syntyvä höyry pääsee poistumaan kattilasta oman kanavansa kautta (kohta 3). Tuotettu höyry käytetään lämmönlähteenä sellaisenaan tai muutetaan muuksi energian muodoksi, yleensä höyryturbiinin avulla. Käytetty höyry kierrätetään jäähdyttämällä sitä lauhduttimessa höyryn tiivistämiseksi takaisin nestefaasiin. Jotta veden määrä kattilassa pysyisi muuttumattomana jatkuvasta höyrystymisestä huolimatta, kattilaan on syötettävä uutta vettä. Tämä vesi saadaan lauhduttimessa tiivistyneestä vedestä, tai kattilaan voidaan syöttää myös lisävettä.



Kuvio 1. Rankine cycle eli prosessikierto, jossa lämpö muutetaan työksi käyttäen vettä tai muuta nestettä. [1]

Vesihöyryä saatetaan kuumentaa vielä höyrystymisen jälkeen lisää aina yli veden kriittisen pisteen. Kriittisen pisteen jälkeen vesihöyry ei käytännössä sisällä enää kosteutta ja höyryn ominaisuudet alkavat lähestyä ideaalikaasun ominaisuuksia. Koska ylikriittinen höyry ei voi tiivistyä ennen kuin sen lämpötila on laskenut kylläisen höyryn tasolle samassa paineessa, voidaan tällöin ehkäistä veden tiivistymistä putkistoissa ja turbiinien yhteydessä. [1]

2.2 Epäpuhtaudet

Epäpuhtaudet höyryssä aiheuttavat ongelmia lämmönvaihtimissa (haitallisimpia CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), putkistoissa ja turbiineissa (haitallisimpia Na^+ , K^+ ja SiO_2). Epäpuhtaudet voivat kasaantua lämmönvaihtimien putkistojen pinnoille heikentäen lämmönvaihtimien lämmönjohtavuutta aiheuttaen ylikuumentumista. Lämmönvaihtimien lisäksi turbiinit ovat herkkiä epäpuhtauksien vaikutuksille. Näiden ongelmien lisäksi epäpuhtauksista suolat ja hapot lisäävät korroosiota veden kanssa kosketuksissa olevilla pinnoilla. Epäpuhtauksien aiheuttamien ongelmien välttämiseksi on kattilaan ja kiertoon lisättävän veden oltava mahdollisimman puhdasta, sillä epäpuhtaudet kertyvät

prosessiin. Turbiineille aiheutuva haitta on sitä pienempi, mitä kuivempaa höyryä tuotetaan, sillä kaasuna höyry ei itsessään kannan epäpuhtauksia. [2]

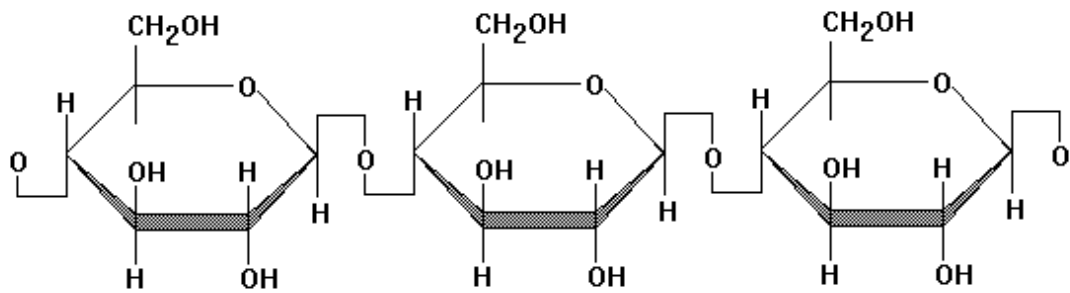
3 Vesi ja sen sisältämät orgaaniset molekyylit

Kun höyrykattilan lisävesi valmistetaan pintavedestä, vaikeuttavat veden sisältämät orgaaniset molekyylit halutun puhtauden saavuttamista. Pintaveden sisältämä orgaaninen aines on lähes kokonaan NOM-yhdisteitä. NOM (natural organic matter) tarkoittaa luonnollista orgaanista ainesta. Koska NOM:t ovat seurausta luonnon biologista prosesseista, voivat eri veden lähteet olla NOM-sisällöltään varsin erilaisia. Pintaveden laatu saattaa vaihdella myös samassa lähteessä vuodenaikojen tai muiden luonnollisten vaihtelujen mukaan. Muutokset vaikuttavat vedenlähteen laatuun joko suoraan tai aiheuttamalla muutoksia vesistön mikrobiologisessa toiminnassa. Mikrobiologisen toiminnan muuttuessa muuttuvat myös tämän toiminnan tuloksena syntyvien orgaanisten yhdisteiden määrät ja niiden väliset suhteet.

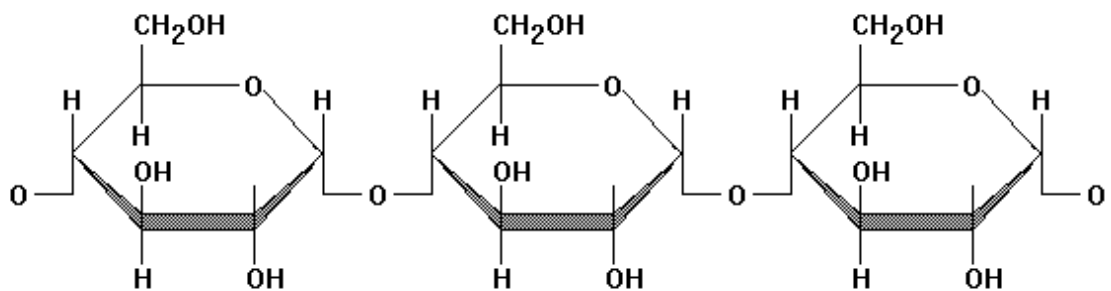
Pintaveden sisältämät orgaaniset molekyylit voidaan jakaa viiteen pääluokkaan, jotka ovat biopolymeerit, humus, humuksen hajoamistuotteet, pienen molekyylipainon orgaaniset yhdisteet ja pienen molekyylipainon orgaaniset hapot. Biopolymeerit ovat suurimmaksi osaksi varauksettomia pienempien yhdisteiden ollessa suurelta osin varautuneita. Näitä yhdisteitä pystytään poistamaan erisuuruisella tehokkuudella menetelmästä ja yhdisteestä riippuen, erityisesti varautuneet yhdisteet on helppo poistaa ioninvaihdolla. Suurten neutraalien orgaanisten yhdisteiden kuten biopolymeerien poistaminen vedestä kokonaan on hankalaa tavanomaisin menetelmin. Tässä tavanomaisilla menetelmillä tarkoitetaan mm. flokkausta, flotaatiota, aktiivihiihliuodatusta ja ioninvaihtoa. Varautuneet yhdisteet kuten suurin osa humuksesta, humuksen hajoamistuotteet ja pienen molekyylipainon orgaaniset hapot voidaan poistaa lähes kokonaisuudessaan ioninvaihtoa käyttäen. [3]

3.1 Biopolymeerit

Biopolymeerit ovat molekyylipainoltaan suuria (20 000 g/mol – 2×10^6 g/mol) orgaanisia yhdisteitä. Biopolymeerejä ovat pitkäketjuiset orgaaniset yhdisteet kuten polysakkaridit ja proteiinit. Polysakkaridit muodostuvat monosakkaridien ketjuista ja proteiinit vastaavasti aminohappojen ketjuista. Polysakkaridit muodostavat suurimman osan luonnon vesissä tavattavista biopolymeereistä. Yleisimpiä polysakkarideja ovat tärkkelys ja selluloosa.



Kuvio 2. Kolmen glukoosi-monomeerin muodostama pätkä selluloosamolekyyliä. [10]



Kuvio 3. Kolmen glukoosi-monomeerin muodostama pätkä amyloosimolekyyliä. Täkkelys koostuu suurelta osin amyloosiketjuista. [10]

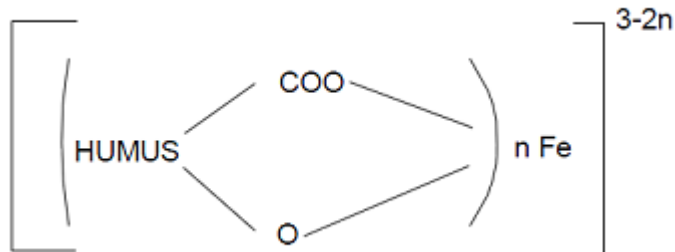
Neutraaleina molekyyleinä polysakkaridit eivät poistu vedestä juurikaan ioninvaihtoa käyttämällä. Biopolymeerien poistossa on turvaututtava muihin tekniikoihin kuten erilaisiin kemiallisiin käsittelyihin, suodattimiin, kalvoihin, koagulointiin tai flokkulointiin. [3]

3.2 Humus

Humus on yleisnimitys suurelle ryhmälle aineita, jotka ovat orgaanisen aineksen hajoamistuotteita, mutta ryhmään lasketaan kuuluvaksi myös tanniinit ja fulvohapot. Humusaineet käyttäytyvät kemialliselta luonteeltaan useimmiten karboksyyliyhymien mukaan. Karboksyyliyhymistä juontuu humusaineiden anioninen luonne, ne ovat myös usein suhteellisen korkeasti ionisoituneita.

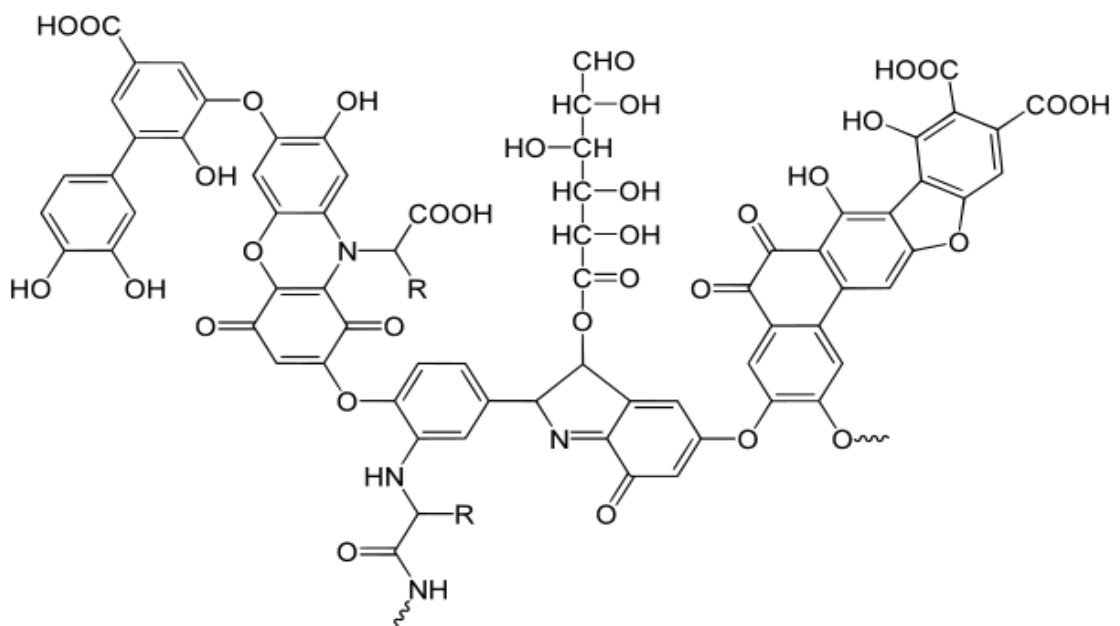
Humusaineilla on usein sekä aromaattisten että alifaattisten orgaanisten yhdisteiden ominaisuuksia. Kooltaan humuksiin kuuluvat yhdisteet vaihtelevat suuresti, aina

humushappojen 700 - 80 000 g/mol molekyylipainosta fulvohappojen 200 - 300 g/mol painoihin. Humusaineet voivat muodostaa komplekseja. Kompleksin muodostus tapahtuu useimmiten kelaation kautta ionisoituneen kalsiumin, magnesiumin tai raudan kanssa.



Kuvio 4. Esimerkki humuksen ja rauta II:n kompleksin muodostuksesta. [5]

Humus on useimmin suurimmin anionihartsia kuormittava ja pilaava aineryhmä. Humukset poistuvat lähes kokonaan ja humuksen hajoamistuotteetkin poistuvat osittain. Humus hajoaa osittain 300 - 450 g/mol painoisiksi yhdisteiksi. Pienempinä yhdisteinä hajoamistuotteet poistuvat heikosti flokkausprosessissa. Humuksen hajoamistuotteet ovat poistettavissa ioninvaihdolla humuksen tavoin. [3,5]



Kuvio 5. Esimerkki humusyhdisteestä. [4]

3.3 Pienen molekyyllipainon orgaaniset hapot

Pienen molekyyllipainon orgaaniset hapot ovat alifaattisia happoja, joita esiintyy vesissä pieninä pitoisuuksina. Ryhmän hapot poistuvat helposti ioninvaihdossa ja ne saadaan lopullisesti poistettua käänteisosmoosilla. Tällaisia happoja ovat m. m. etikkahappo ja muurahaishappo, katso kuva 6. Pienimolekyyllisiä orgaanisia happoja syntyy yleensä runsaasti bakteerien ja mikro-organismien hajottaessa orgaanista ainesta. Toisaalta bakteerit ja mikro-organismit hajottavat myös syntyneitä happoja.



Kuvio 6. Etikka- ja muurahaishapon rakennekaavat.

3.4 Keinotekoiset orgaaniset yhdisteet

Keinotekoisia orgaanisia yhdisteitä kutsutaan nimellä MOM (man made organic compound). Todennäköisimmin veteen jäävät MOM-yhdisteet ovat jäämiä veden puhdistusprosessissa käytetyistä kemikaaleista, kuten flokkulanteista. MOM-yhdisteet saattavat olla myös puhdistusprosessin läpäisseitä ionisoitumattomia yhdisteitä kuten alkoholeja tai liuottimia. MOM-määrä vedessä on kuitenkin yleensä vähäinen ja NOM kattaa lähes kaiken vedessä olevasta orgaanisesta aineksestä.

Flokkauksessa saostamiseen käytetään yleensä joko rauta- tai alumiinipohjaisia saostuskemikaaleja. Näiden lisäksi on olemassa paljon erilaisia orgaanisia flokkulantteja, jotka ovat suurimolekyyllisiä polymeerijä kuten polyakryyliamideja. Nämä flokkauspolymeerit voidaan räätälöidä käyttötarkoituksen ja olosuhteiden mukaan. Esimerkiksi polymeerit voivat vaihdella luonteeltaan vahvasti kationisesta

vahvasti anioniseen tai täysin neutraaliin. Hyvä esimerkki flokkulanteista on Kemira Oyj:n valmistamat ja myymät Fennopol-sarjan tuotteet, kuten Fennopol A 321. [6]

4 Analyysimenetelmät

Näytteiden tutkimiseen suunniteltiin käytettävän johtokykymittausta, ionikromatografiaa, TOC-määrittäystä ja nestekromatografista orgaanisen hiilen määrittäystä.

4.1 Johtokyky

Johtokykymittaus perustuu kahden elektrodin välisen vastuksen mittaamiseen. Johtokykymittarissa kahden pinta-alaltaan ja etäisyydeltään tunnetun elektrodin välillä ylläpidetään vaihtovirtaa, jota elektrodien välillä johtavat tutkittavaan liuokseen liuenneet ionit. Liuoksen johtokyky vaihtelee liuottimen, lämpötilan, ionien konsentraation ja ionien laadun mukaan. Ionien kykyyn johtaa sähkövirtaa vaikuttavat mm. niiden varaus ja koko, eli mitattavan liuoksen vastus laskee ionien konsentraation kasvaessa. Konduktanssi on vastuksen käänteisluku eli $G = 1/R$. Konduktanssi kasvaa pinta-alan suhteen ja laskee etäisyyden l suhteen. $G = \kappa \cdot A/l$, jossa κ on johtokyky. Tästä saadaan edelleen $\kappa = G \cdot l/A$, jonka yksikkö on muotoa siemens per metri S/m.

[7]

4.2 Ionikromatografia

Ionikromatografia on syntynyt HPLC- ja ioninvaihtokromatografian yhteen soveltamisen tuloksena. Siinä yhdistyy ioninvaihdon erittelykyky ja johtokykymittarin mahdollisuudet. Analysoitava näyte johdetaan ioninvaihtokolonniin lävitse, jonka läpäisemiseen erikokoisilla ioneilla kuluu erilainen aika. Ionit erottuvat eri läpäisyajojen perusteella johtokykymittarille saapuessaan. Johtokykymittarin ilmaiseman johtokyvyn perusteella on laskettavissa aineen konsentraatio näytteessä.

Näytteen kantamisen laitteen läpi käytetään eluenttia, jonka tehtävä on myös puhdistaa laite ja sen osat näytteestä mahdollisesti jäävistä jäämistä. Eluentti aiheuttaa kuitenkin kohonnutta taustakohinaa johtokykymittauksessa, mikä ei mahdollista alhaisia määrittäysrajoja. Ongelma on ratkaistu lisäämällä toinen ioninvaihtokolonni, joka tunnetaan nimellä suppressori. Suppressorissa anionieluentin sisältämä NaOH neutraloidaan vedeksi ja suppressorista poistuvat tutkittavat anionit happomuodossa.

Tällöin eluentin aiheuttamaa kohinaa saadaan vähennettyä ja määritysrajat tutkittaville aineille laskevat ppm-tasolle.

Erittäin pienten näytepitoisuuksien ollessa kyseessä ei enää mittauksen herkkyyttä pystytä riittävästi parantamaan, vaan on turvauduttava näytteen vahvistamiseen. Tämä voi tapahtua monilla eri tavoilla analysoitavasta näytteestä riippuen. Esimerkiksi kokonaan tai osittain ionisoituneille aineille käyttökelpoinen konsentroimismenetelmä on SPE eli kiinteäfaasiuutto. Siinä näytettä pyritään uuttamaan kiinteään faasiin, josta tutkittava aine liuotetaan pienempään pitoisuuteen kasvattaen lopullisen näytteen pitoisuutta. [8]

4.3 Nestekromatografia

LC-OCD (liquid chromatography-organic carbon detection) eli orgaanisen hiilen määrittämiseen kehitetty nestekromatografia on perusnestekromatografiaa monimutkaisempi. Erikokoiset molekyylit pyritään erottelemaan silikaattirakeita sisältävässä kolonnissa kuten normaalissa HPLC:ssa. Myös UV-detektori voi olla samantyyppinen. LC-OCD sisältää tämän lisäksi kuitenkin Gräntzel-ohutfilmireaktorin, infrapunadetektorin ja orgaanisen typen detektorin. Ohutfilmireaktorin ja infrapunadetektorin muodostaman kokonaisuuden tehtävänä on orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen määrien määrittäminen. Orgaanisen typen detektorin avulla puolestaan saadaan tietoa esimerkiksi proteiinien määrästä näytteessä.

LC-OCD:ssa liikkuva faasi esipuhdistetaan UV-reaktorilla. Liikkuva faasi kuljettaa tämän jälkeen laitteiston läpi. Näytteen sisältämät aineet pyritään erottelemaan toisistaan kiinteään faasin sisältävässä kolonnissa. Kolonnissa erottelun jälkeen näyte kulkee UV-detektorin läpi, missä sen sisältämä partikkelijakauma havaitaan. UV-detektorin jälkeen näyte ohjataan ensisijaisesti ohutfilmireaktorille, mitä ennen siihen lisätään happoa ja hapetinta. Lisättyjen kemikaalien tehtävänä on poistaa näytteestä epäorgaaninen hiili, kuten siihen liuennut hiilidioksidi ja karbonaatit. Epäorgaaninen hiili poistuu hiilidioksidina ohutfilmireaktorin ultravioletivalolta suojatussa yläosassa typpikaasun kantamana. Tästä hiilidioksidista saadaan infrapunadetektorin avulla määritettyä epäorgaanisen hiilen määrä. Näytteen sisältämä orgaaninen hiili hapettuu

ultraviolettivalon vaikutuksesta reaktorin alemmassa osassa. Muodostuneesta hiilidioksidista saadaan määritettyä orgaanisen hiilen määrä.

UV-detektorin jälkeen osa näytteestä voidaan ohjata myös Donox -tyyppisen UV-lampun lävitse, jossa liuennut orgaaninen typpi ja ammoniumionit pyritään muuttamaan nitraateiksi. Lampun jälkeen nitraatit määritetään toisella UV-detektorilla. Tarkempia teknisiä tietoja on saatavilla menetelmän kehittäneen Doc-Labor yrityksen internetsivuilta www.doc-labor.de. [9]

4.4 Orgaaninen kokonaishiili

TOC (total organic carbon) eli orgaanisen hiilen kokonaismäärä voidaan määrittää joko mittaamalla epäorgaanisen hiilen määrä näytteestä ja vähentämällä se hiilen kokonaismäärästä tai poistamalla näytteestä epäorgaaninen hiili ja mittaamalla jäljellejääneen orgaanisen hiilen määrä. Epäorgaanisen hiilen poistaminen määrittämistä varten poistaa myös VOC-jakeet. VOC tarkoittaa haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Toisaalta useimmiten pohjavedet sisältävät niin vähäisissä määrin VOC-jakeita, että ne voidaan jättää huomiotta.

Hiilen pitoisuuden määrittäminen perustuu siitä muodostuvan hiilidioksidin mittaamiseen. Epäorgaaninen hiili vapautetaan näytteestä hiilidioksidiksi alentamalla sen pH:ta hapolla ja strippaamalla hiilidioksidi liuoksesta typen avulla. Epäorgaanisperäinen hiilidioksidi mitataan ensin, jolloin saadaan selville epäorgaanisen hiilen määrä. Tämän jälkeen jäljelle jäänyt orgaaninen hiili hapetetaan joko kemiallisesti tai esimerkiksi kuumentamalla näytettä, kunnes orgaaninen hiili on kokonaisuudessaan muuttunut hiilidioksidiksi. Muodostuneesta hiilidioksidista saadaan selville orgaanisen hiilen kokonaismäärä.

Muodostuneen hiilidioksidin määrä voidaan määrittää infrapunavalon avulla sen absorboidessa infrapunavaloa tietyllä aallonpituusalueella. Vesi absorboi infrapunavaloa osin samalla alueella, joten mitattavan kaasun kuivaaminen on tärkeää. Infrapunaan perustuva menetelmä on hyvin skaalautuva ja sopii hyvin myös erittäin pienien pitoisuuksien määrittämiseen.

Hiilidioksidi voidaan mitata myös sähköisellä menetelmällä. Sähköinen menetelmä perustuu orgaanisen aineksen palaessa esiintyvien vapaiden hiili-ionien sähkövarauksen mittaukseen. Tämä menetelmä ei ole aivan niin herkkä eikä siksi sovellu yhtä pienien pitoisuuksien mittaukseen kuin infrapunaan perustuva menetelmä. [3,11]

5 Tutkittavat näytteet

Vesinäytteet olivat peräisin voimakattilasta sekä soodakattilasta. Kummastakin lähteestä toimitetut näytteet vastasivat laadultaan kattilan lisävettä. Voimakattilan lisävesi on valmistettu RO- eli käänteisosmoositekniikalla. Tekniikasta johtuen veden ei pitäisi sisältää mitään muita aineita veden itsensä lisäksi. Soodakattilan lisävesi on valmistettu flotaatiota ja ioninvaihtoa käyttämällä. Lisäksi soodakattilan vesinäytteistä puolet oli käsitelty tavanomaisesti ja puolet suodatettu erillisellä suodattimella, jonka tarkoitus oli poistaa vedestä biopolymeerejä, erityisesti polysakkarideja.

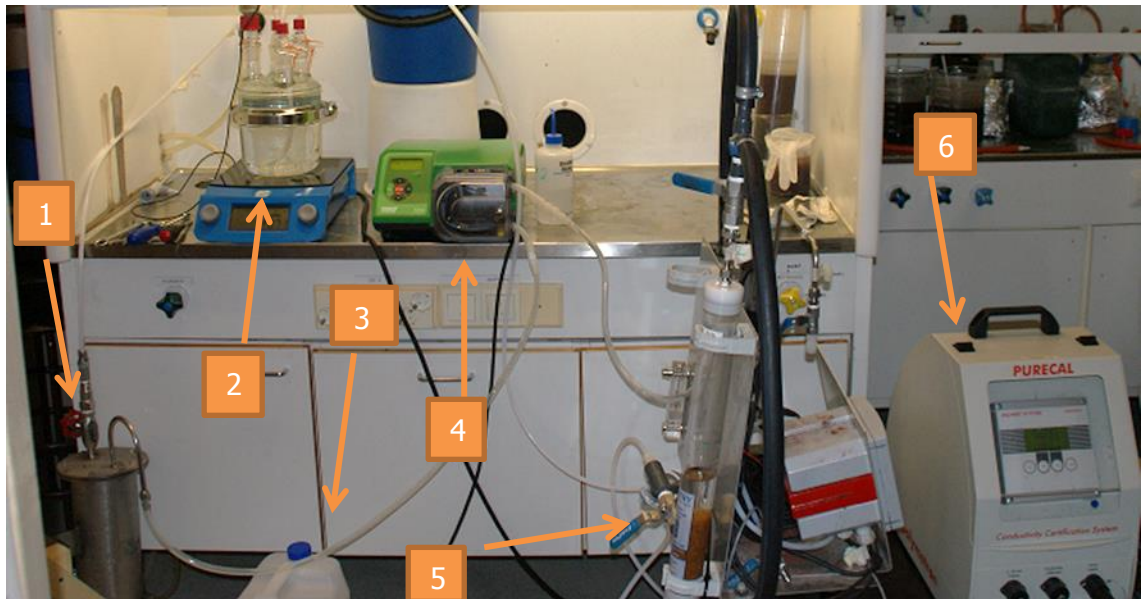
Tutkittavaa voimakattilan vettä koejärjestelyn testaamiseen on noin 30 litraa. Varsinaisiin kokeisiin toimitettiin myöhemmässä vaiheessa lisää samalla tavoin valmistettua vettä noin 10 litraa. Soodakattilan vettä toimitettiin viisi litraa suodatettua ja toiset viisi litraa suodattamatonta.

Kuvassa 8 on jäljiteltävän prosessin prosessikaavio. Käytettävissä olevalla laitteistolla ei kuitenkaan ole mahdollista toteuttaa vastaavaa prosessia sellaisenaan. Koelaitteiston rajoitukset huomioiden koelaitteisto toteutettiin kaksivaiheisena panosprosessina. Koelaitteistolle rajoituksia asettivat mm. käytettävissä olevan veden suhteellinen vähäisyys, keittoastian koko ja johtokykymittarin vaatima minimivirtaus, tavoitellun keittoajan ollessa yksi tunti.

Koelaitteisto muodostuu useasta osasta sisältäen pumpun, kationinvaihtimen, keittolevyn, lasisen keittoastian, johtokykymittarin, lämpömittarin, rotametrin ja lämmönvaihtimen. Kuvassa 7 on prosessikaavio simuloitavasta prosessista ja kuvassa 8 toteutetusta koelaitteistosta. Kuvassa 7 järjestelmä on toteutettu yhtenäisenä kokonaisuutena. Kuvan 7 kohdassa 1 on veden syöttösäiliö, jonka kohdalle merkitty näytteen otto käsittelemättömälle vedelle. Säiliöstä vesi pumpataan joko kationinvaihtimen (K) läpi ja ulos prosessista tai kationinvaihdon ohituksesta keittoyksikköön (boiling unit), kohta 2. Keittoyksikkö on mahdollista paineistaa tyypellä. Tyypellä keittoyksiköstä syrjäytettäisiin ilma ja ilman sisältämä hiilidioksidi. Tyypellä astia on myös mahdollista paineistaa ja käyttää tätä painetta keitetyn veden siirtämiseen seuraavaan vaiheeseen. Keittoyksiköstä poistuessaan vesi kulkee lämmönvaihtimen läpi, minkä tarkoituksena on jäähdyttää vesi lämpötilaltaan samalle tasolle, jolla se oli ennen keittämistä, kationinvaihtohartsin suojelemiseksi.

Lämmönvaihtimen jälkeen kohdassa 3 on keiton jälkeinen näytteenotto, kationinvaihto ja sen ohitus. Kationinvaihdon ja sen ohituksen jälkeen on vielä näytteenottopiste 4. Näytteenottopisteiden 2 ja 4 yhteydessä sijaitsevat johtokyky- ja pH-mittarit.

Käytössä olleen laitteiston rajoituksista johtuen lopullinen koelaitteisto on tästä poiketen suunniteltu kaksivaiheiseksi panosprosessiksi, jolla pyritään saavuttamaan kuvassa 7 esitetyn prosessin toiminnallisuus. Toteutetussa prosessissa tyypin käytöstä on luovuttu turvallisuusnäkökohtien vuoksi. Toiseksi käytettävissä oli vain yksi johtokykymittari ja kationinvaihdin. Kolmanneksi pH-mittari jätettiin kytkemättä prosessiin saastumisvaaran välttämiseksi.



Kuvio 8. Koelaitteisto kokeiden aikaisessa kokoonpanossa. Vasemmalta oikealle 1 lämmönvaihdin, 2 keittoastia, 3 näytekamisteri, 4 pumppu, 5 kationinvaihdin ja 6 johtokykymittari.

Lopullisessa toteutuksessa syöttösäiliönä toimi näytekamisteri, josta letkupumppu imi vettä syötettäväksi kationinvaihtimen tai sen ohituksen kautta johtokykymittarille. Johtokykymittarin jälkeinen näytteenotto ja viemäriin ajo on toteutettu irrottamalla keittoastian syöttö keittoastiasta tarvittaessa. Keiton jälkeen siirrytään vaiheeseen kaksi, jolloin pumpun imupuoli siirretään näytekamisterista keittoastiaan liitettyyn lämmönvaihtimeen. Prosessin kytkentöjä eri prosessivaiheissa muuttamalla saadaan aikaan kuvan 8 koelaitteistolla kuvan 7 prosessia vastaava toiminnallisuus.

6.1 Koesuunnitelma

Kaikki varsinaiset kokeet suoritettiin samalla tavalla. Mitään parametreja ei ollut tarvetta muuttaa eri näytteiden välillä, koska kiinnostavaa oli näytteiden käyttäytyminen samoissa olosuhteissa. Käytännössä koesuunnitelma pitää tässä työssä sisällään toimivien parametrien määrittämistä alustavin kokein, prosessin toiminnallisuuden varmistamista malleilla ja lopuksi varsinaisia kokeita.

Ennen varsinaisia kokeita suoritettiin muutamia harjoitusajoja laboratorion nollavedellä. Nollavedellä tarkoitetaan laboratorion puhtainta vettä, tässä tapauksessa MilliQ-

vesiautomaatilla tuotettua ultrapuhdasta vettä. Näiden ajojen avulla oli tarkoitus määrittää sellaiset ajoparametrit, joilla kokeet voitaisiin suorittaa mahdollisimman vähillä ongelmilla ja parhailla tuloksilla. Harjoitusajoja ei ole merkitty koesuunnitelmaan taulukossa 1 eikä muutoinkaan dokumentoitu niiden epävirallisen luonteen vuoksi. Harjoitusajojen perusteella määritettiin ohjeet ja parametrit varsinaisiin kokeisiin. Tarkemmat tiedot kokeiden suorittamisesta löytyvät osiosta 6.2 Koeajo käytännössä.

Kun ohjeet kokeiden suorittamiseksi oli määritelty, oli aika alkaa toteuttaa koesuunnitelmaa. Ajojen parametreista määritettiin käytännössä virtausnopeus ja pumppausajat kokeen eri vaiheissa, keittoaika oli sovittu jo ennalta. Harjoitusajojen jälkeen haluttiin varmistaa orgaanisen aineksen hajoamisen näkyminen johtokyvyn nousuna. Tätä tarkoitusta varten suoritettiin kaksi koetta tärkkelysmalleilla. Tärkkelysmallit olivat Fortumin Suomenojan voimalaitokselta saatuun veteen valmistettuja tärkkelysliuoksia. Tärkkelysmallien kohdalla huomionarvoista on, ettei niiden suorittamisessa noudatettu täysin samoja parametreja kuin varsinaisten kokeiden kohdalla. Virtausnopeutena käytettiin virheellisesti johtokykymittarin vaatimaa minimivirtausnopeutta alhaisempaa virtausta, minkä vuoksi niille ei ole merkitty taulukossa 1 normaalia käsittelyä. Normaalilla käsittelyllä tarkoitetaan varsinaisten kokeiden suorittamisessa käytettyjä parametreja ja toimenpiteitä. Näistä käytänteistä on kerrottu tarkemmin osiossa koeajokäytännössä.

Tärkkelysmallikokeiden jälkeen haluttiin vielä varmistaa kationinvaihtohartsin toimiminen suolakokeilla. Suolamallit oli valmistettu samanlaiseen veteen kuin tärkkelysmallit, ja niillä tarkoituksena oli varmistaa veden johtokyvyn nouseminen hartsin läpi kulkiessa. Suolana suolamalleissa käytettiin natriumkloridia. Suolaliuosten kohdalla poikettiin myös normaalista käsittelystä keittämisen osalta, koska se ei olisi ollut tarkoituksenmukaista. Keittäminen jätettiin suolamallien osalta tekemättä, koska tarkoituksena oli vain testata kationinvaihtohartsin toimintakyky eikä myöskään lisäksi natriumkloridissa tapahtuisi muutoksia keitettäessä. Siispä suolamallit eivät myöskään saa taulukkoon 1 merkintää normaalin käsittelyn merkiksi. Varsinaiset kokeet suoritettiin kokonaan harjoitusajojen perusteella tehtyjen ohjeiden ja päätettyjen parametrien mukaan.

Taulukko 1. Koesuunnitelma sisältäen näytteet, näytteen tarkoituksen ja käsittelyn luonteen.

Näyte:	Norm.käs.	Pohjustava	Vars.koe
Tärkkelysmalli 0,2 ppm			
Tärkkelysmalli 0,1 ppm			
Suolamalli 1ppm			
Suolamalli 0,1 ppm			
Voimakattila			
Voimakattila, rinnakkainen			
Soodakattila			
Soodakattila, suodatettu			

Koesuunnitelmaa mielenkiintoisempi on analyysisuunnitelma taulukossa 2, jossa on näkyvissä kullekin näytteelle tehtäväksi suunnitellut analyysit. Koska osa analyyseistä oli TV:n toimesta päätetty ulkoistaa, vaikuttivat teetettävien analyysien määrään käytettävissä olevat rahat. Orgaanisten happojen määrittämiseen käytettävissä oli analyysit kolmelle eri näytteelle ennen kiehuttamista ja sen jälkeen. Happojen määrittämisen lisäksi TV osti LC-OCD-analyysin Doclabor-laboratoriolta orgaanisen aineksen jakeiden erikokoluokkien pitoisuuksien määrittämiseksi. Tämä tieto on kiinnostava soodakattilan veden suodattamisen vaikutuksia tarkasteltaessa.

Taulukko 2. Taulukossa näkyvät alkuperäisen analyysisuunnitelman mukaiset näytteet ja niille tehtävät analyysit merkitty harmaalla, valkoisille ei tehty kyseistä analyysiä.

Näyte:	Kationivaihdettu johtokyky	Orgaaniset hapot	Orgaaninen kokonaishiili
Tärkkelysmalli 0,2 ppm			
Tärkkelysmalli 0,1 ppm			
Suolamalli 1ppm			
Suolamalli 0,1 ppm			
Voimakattila			
Voimakattila, rinnakkainen			
Soodakattila			
Soodakattila, suodatettu			

Voimakattilan vedestä tehtävien kokeiden oli tarkoitus tuottaa tietoa kokeiden toistettavuudesta ja orgaanisen aineen orgaanisiksi hapoiksi hajoamisen suuruudesta.

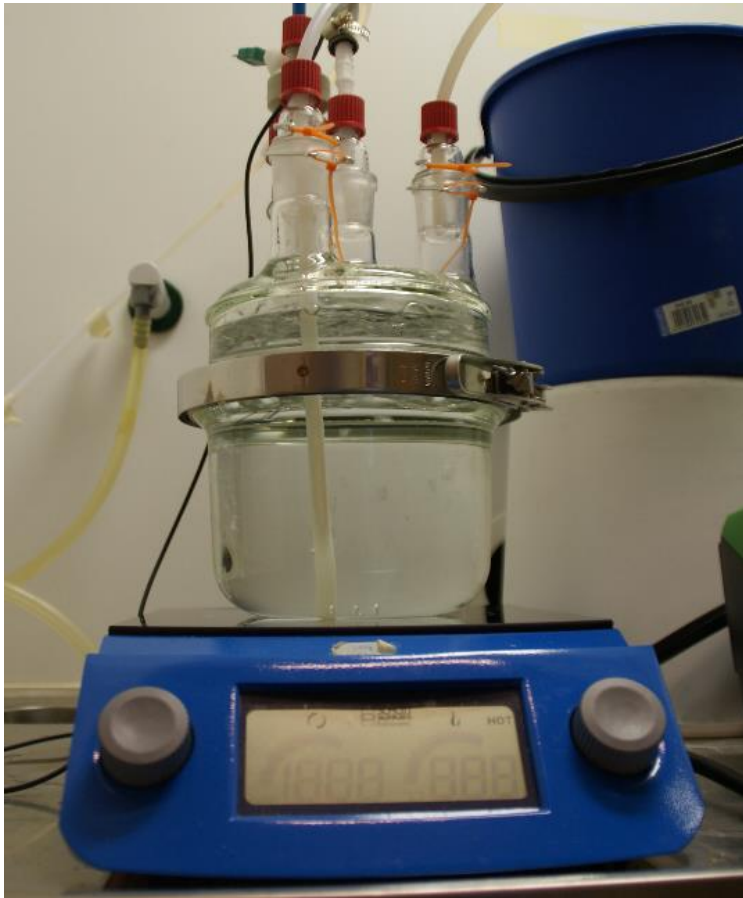
Sama tarkoitus on myös soodakattilan vedellä. Soodakattilan kahdesta tarkoitukseen varatusta vesinäytteestä on tarkoitus saada selville, poistaako ylimääräinen suodatin vedestä orgaanista ainesta, mikä näkyisi myös happojen syntymisen vähentymisenä. Happopitoisuuksien kasvua oli tarkoitus seurata kaikkien varsinaisten näytteiden osalta johtokyvyllä ja eri vesistä tarkemmin ulkoistetulla IC-analyysillä.

6.2 Koeajo käytännössä

Kokeiden mittausten suorittaminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa vedestä otetaan näyte IC:lla analysoitavaksi ja mitataan veden johtokyky. Johtokyvyn mittausta varten vesi ajetaan 350 ml/min virtauksella kationinvaihtimen läpi, jotta tarkasteltavaksi jää ainoastaan anionien aikaansaama johtokyky. Kationivaihdettua vettä ei voida kuitenkaan kontaminaatiovaaran vuoksi käyttää IC-analyysiin, joten se ajetaan viemäriin. Kationinvaihdin ohitetaan ajettaessa loput vedestä kiehutusastiaan 500 ml/min virtauksella. Ennen kiehutusastian täyttöä puhdistetaan linja ajamalla siitä vettä läpi noin kaksi minuuttia.

Vettä kiehutetaan sadassa asteessa yhden tunnin ajan, lämpötilan säädön mahdollistavalla lämpötila-anturilla varustetulla kuumennuslevyllä. Lämpötilan säätö mahdollistaa kiehutuksen kontrolloinnin siten, ettei höyryä jouduta juurikaan päästämään ulos kiehutusastiasta varoventtiilin kautta.

Toisessa vaiheessa esijäähtyneestä näytteestä otetaan toinen näyte IC:lle suoraan kiehutusastiasta. Vesi imetään lämmönvaihtimen lävitse jäädyttäen sitä lähelle huoneenlämpöä 20 °C ja pumpataan kationinvaihtimelle 350 ml/min virtauksella. Kationinvaihtimen jälkeen vesi kulkee johtokykymittarin läpi keräysastiaan. Vesi otetaan talteen Teollisuuden Veden suorittamaan kokonaishiilen määrittämiseen.



Kuvio 9. Kaksi litrainen Pyrex-keittoastia Schott-kuumennuslevyllä.

Parametrien muuttamiseen johtivat johtokykymittarin vaatima oletettua korkeampi minimivirtausnopeus sekä kationinvaihtohartsia käytettäessä koetut mittaustulosten tasaantumisongelmat. Aloitettaessa tarkoituksena oli käyttää mittausten aikana virtausnopeutta 100 ml/min ja muulloin 200 ml/min, pieniä virtausnopeuksia käytettiin mittausaikojen maksimoimiseksi käytettävissä olevalla näytemäärällä. Mittauksissa johtokykylukemat vaihtelivat suuresti tasaantumatta pysyvästi millekään tasolle. Ongelman aiheuttajaksi paljastui Purecal-johtokykymittarin tarvitsema käytettyä korkeampi minimivirtausnopeus 20 l/h eli noin 333 ml/min. Mittausten aikana käytettävää virtausnopeutta nostettiin minimin yläpuolelle 350 ml/min. Korotetun virtausnopeuden ansiosta johtokykylukemat tasaantuivat nopeammin ja aiemmin esiintynyttä vaihtelua esiintyy huomattavasti vähemmän.

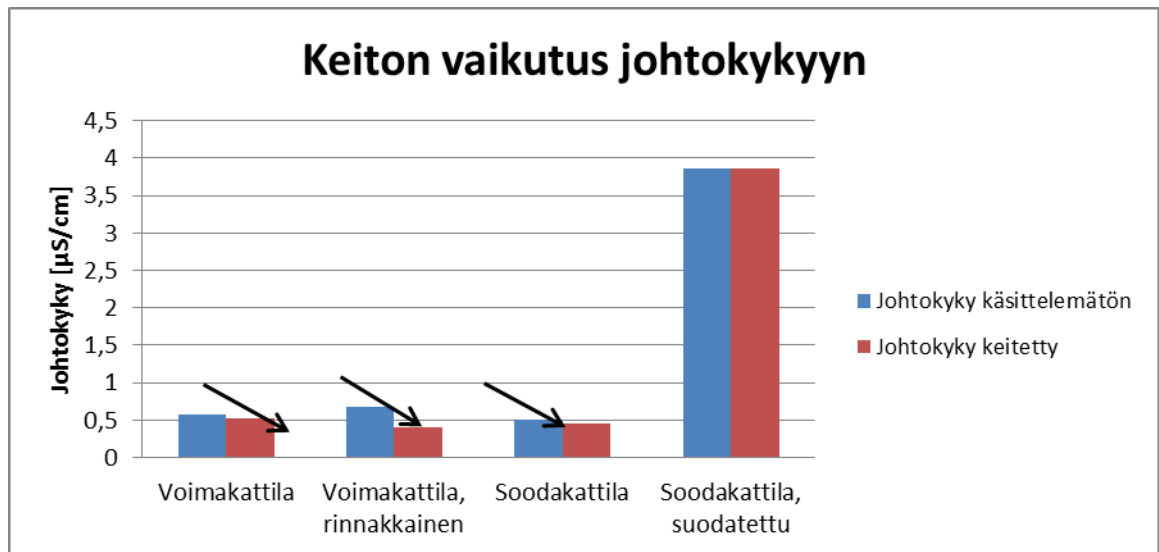
7 Tulokset

Näytteitä oli tarkoitus analysoida johtokykyymittarilla, ionikromatografilla, TOC-mittarilla ja nestekromatografilla. Näistä määrittämisistä alkuperäisen suunnitelman mukaan Metropolian Leiritien yksikössä toteutettaviksi oli tarkoitettu johtokykymittaus ja ionikromatografia-määrittäminen. Johtokykyymittaukset suoritettiin Leiritiellä käytettävissä olevalla laitteistolla. Näytteiden IC:lla analysoinnista luopumisen jälkeen johtokykyymittaus jäi myös ainoaksi Leiritiellä näytteistä suoritetuksi mittaukseksi.

Nestekromatografiset määrittämiset orgaanisen aineksen jakeiden jakauman selvittämiseksi ulkoistettiin saksalaiselle Doclabor-laboratoriolle. Doclabor määrittämi kahdesta eri tavoin käsitellystä näytteestä niiden sisältämien orgaanisten ainesjakeiden jakaumat, joita käytettiin suodatuksen vaikutusten arviointiin. TOC määrittämiset suoritettiin TV:n toimesta ja kaksi muuta määrittämistä ulkoistettiin. Näytteiden etikka- ja muurahaishappopitoisuuksien selvittäminen ulkoistettiin TV:n ostaessa analyysi ChemTracelta.

7.1 Johtokyky

Johtokykyymittauksen tulokset osoittautuivat odotusten vastaisiksi. Tämä on nähtävissä johtokyvyn muutoksen odottamattomassa suunnassa, johtokykyjen laskiessa vaikka niiden odotettiin nousevan. Vain soodakattilan suodatetun näytteen johtokyky ei laskenut, mutta näytteen muutoin poikkeuksellisen korkea johtokyky on selkeä poikkeama. Käsittelemättömän veden johtokyvyn pitäisi olla samalla tasolla muiden vesinäytteiden kanssa. Poikkeama viittasi selkeästi jonkinlaiseen näytteen saastumiseen.



Kuvio 10. Kuvaaja keiton vaikutuksista näytteiden johtokykyyn.

Johtokykyjen lasku on selitettävissä vesiin liunneen hiilidioksidin pitoisuuksien muutoksilla. Vesinäytteet toimitettiin polyeteenimuovista valmistetuissa kanistereissa. Vesinäytteet saivat olla astioissa muutamia päiviä, joiden aikana hiilidioksidi on oletettavasti päässyt kulkeutumaan muovin läpi näytteeseen. Vesinäytteitä kiehutettaessa hiilidioksidia poistuu nestefaasista kaasufaasiin, jolloin veden johtokyky laskee. Hiilidioksidi liukenee kiehutettuun veteen heikommin sen säilyessä verrattain kuumana huoneenlämpöiseen vesinäytteeseen verrattuna, koska se jäähtyy vasta lämmönvaihtimessa, minkä jälkeen ei hiilidioksidille jää enää aikaa imeytyä uudelleen näytteeseen ennen mittausta. Tällöin kiehutetussa vedessä tapahtunut hiilidioksidin poistumisesta johtuva johtokyvyn lasku peittää alleen mahdolliset muut muutokset johtokyvyssä, olettaen näiden muutosten olevan suuruusluokaltaan pienempiä. Biopolymeerien hajoamisesta aiheutuvan johtokyvyn nousun odotettiin olevan kokoluokaltaan 0,007-0,015 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tarkastelemalla johtokykytulosten taulukosta 3 erotussaraketta nähdään muutosten olevan kokoluokaltaan suurempia ja suunnaltaan päinvastaisia.

Voimakattilan rinnakkaisen näytteen johtokykymuutos keiton välillä on mielenkiintoinen. Sen johtokyky on ennen keittoa suurempi kuin verrokkinsa, mutta laskee merkittävästi enemmän keiton jälkeen. Johtokyvyn lasku on yli nelinkertainen voimakattilan ja soodakattilan näytteiden johtokykyjen laskuun verrattuna. Tämän suuruista laskua on vaikea selittää muutoin kuin keittämättömän näytteen mittauksessa

tapahtuneella virheellä tai poikkeamalla. Esimerkiksi jos oletetaan yhden asteen lämpötilamuutoksesta seuraavan viiden prosentin johtokyvyn muutos, selittäisi se vain noin 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ muutoksen.

Taulukko 3. Johtokykytulokset varsinaisille näytteille.

Näyte nro.	Näyte	Kationivaihdedtu johtokyky				
		käsittelemätön		kiehutettu		Erotus $\mu\text{S}/\text{cm}$
		$\mu\text{S}/\text{cm}$	Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	
1	Voimakattila	0,575	19,7	0,518	19,9	-0,057
2	Voimakattila, rinnakkainen	0,680	19,1	0,396	18,5	-0,284
3	Soodakattila	0,511	19,8	0,460	20,1	-0,051
4	Soodakattila, suodatettu	3,86	20,6	3,86	25,5	0

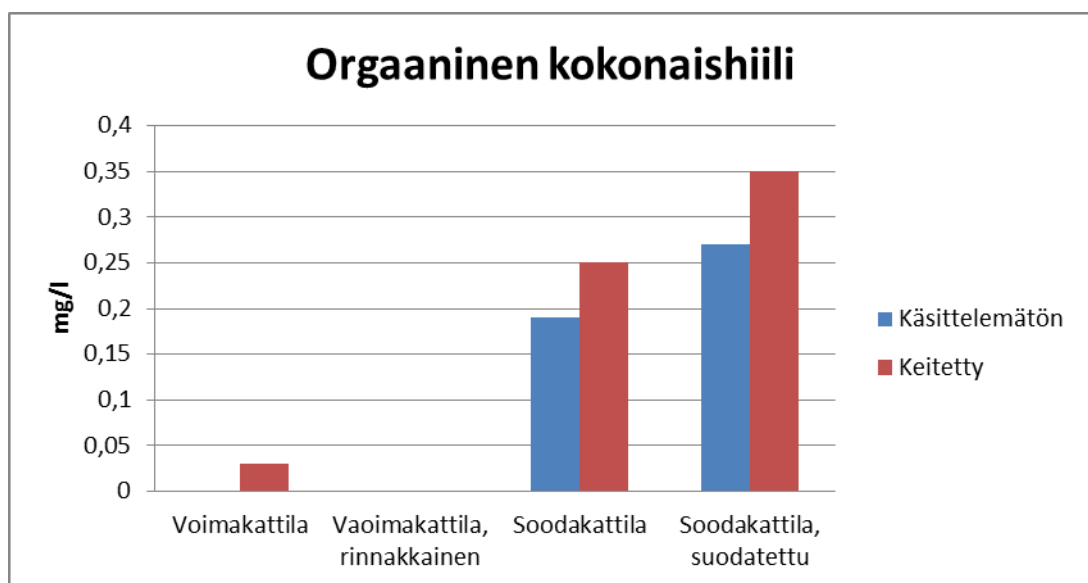
Muiden näytteiden johtokyvyn laskun lisäksi soodakattilan suodatetun vesinäytteen johtokyky poikkeaa muista näytteistä huomattavasti. Pelkän johtokykylukeman perusteella ei voida tehdä pitkälle meneviä johtopäätöksiä tulokseen vaikuttaneista tapahtumista. Oletettavasti näyte on saastunut jo näytteenottohetkellä, sillä näytteen käsittelyssä ei tapahtunut kokeiden yhteydessä mitään näytteen saastumisen selittävää virhettä tai toimenpidettä. Lisäksi kaikkia näytteitä käsiteltiin kokeiden yhteydessä samalla tavoin.

Soodakattilan suodatetussa näytteessä johtokyky näyttää pysyneen muuttumattomana, mutta on huomattava mittauslämpötilojen eriävän lähes viisi astetta. Lämpötilaero riittää selittämään, miksi kyseisen näytteen kohdalla johtokyky ei ole laskenut muita näytteitä vastaavasti kuten on nähtävissä kuvasta 10 ja taulukosta 3. Yhden asteen muutos lämpötilassa voi hyvin puhtaassa vedessä aiheuttaa jopa yli viiden prosentin muutoksen johtokyvyssä, mikä on todennäköisesti nostanut johtokykyä riittävästi peittäen hiilidioksidin poistumisesta aiheutuneen johtokyvyn laskun.

Toisaalta on myös otettava huomioon näytteen mahdollinen saastuminen ja sen aiheuttamat muutokset näytteen koostumuksessa. Epäorgaaninen aines ei aiheuttaisi muutoksia käsittelemättömän ja kiehutetun näytteen välillä johtokyvyn suhteen. Orgaanisen aineksen tapauksessa näytteeseen päässeän aineksen laatu vaikuttaa lopputulokseen. Suuremmat orgaaniset yhdisteet hajoavat lyhyempiä yhdisteitä herkemmin, jolloin orgaanisen aineksen jakauma vaikuttaa orgaanisen aineksen hajoamisesta johtuvan johtokyvyn nousun suuruuteen.

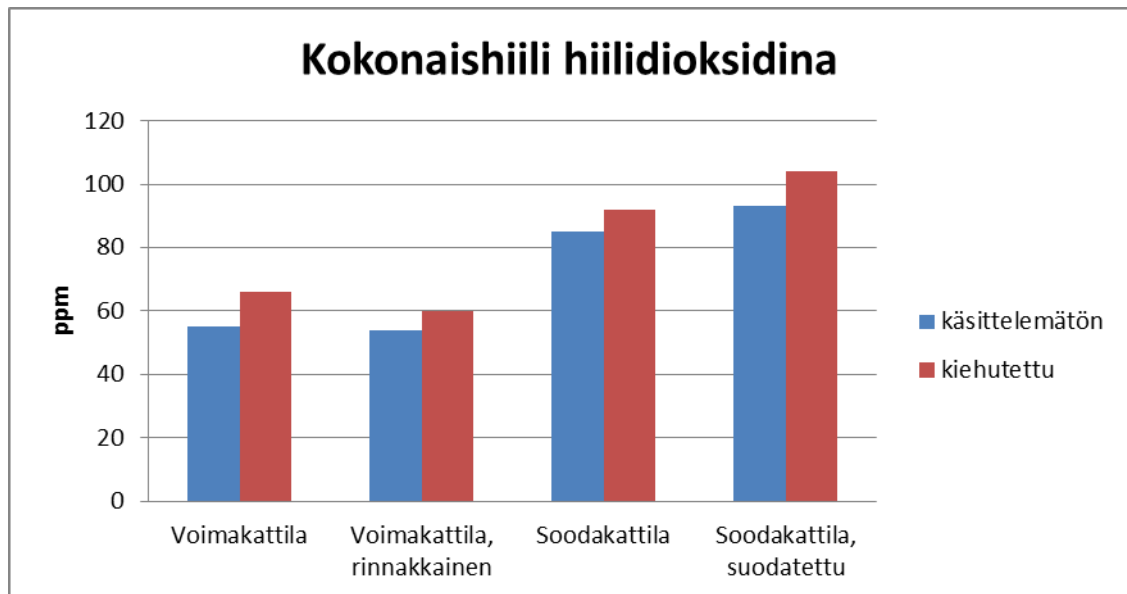
7.2 TOC

TOC eli kokonaishiili määritettiin TV:n toimesta. Näytteissä todettiin kiehuttamisen jälkeen joko kohonneet TOC-pitoisuudet tai ei tulosta. Voimakattilan rinnakkainen näyte jäi ilman tulosta kokonaan. Voimakattilan ensimmäisestä käsittelemättömästä näytteestä ei saatu tulosta, ja käsitelystäkin tuloksena oli mittausalueen huomioiden pieni 0,03 mg/l pitoisuus. TOC-pitoisuudet ovat mittausalueen alarajalla, minkä vuoksi mittausepävarmuudet ovat kohonneet. Koska voimakattilan varsinaisessa näytteessä on IC-määritysten perusteella osoitettavasti orgaanista hiiltä, ovat pitoisuudet todennäköisesti vain alittaneet määritysrajan. Ilman parempaa tietoa tulos ei olisi yllättävä, sillä voimakattilan näytteessä ei olisi pitänyt orgaanista ainesta ollakaan valmistustekniikasta johtuen.



Kuvio 11. Näytekohtaiset TOC-pitoisuudet ennen kiehuttamista ja sen jälkeen.

Näytteiden erilainen luonne näkyy hyvin kuvassa 11 soodakattilan vesien korkeampina TOC-pitoisuuksina. Soodakattilan vesilläkin TOC-pitoisuudet ovat kohonneet kiehuttamisen jälkeen. Tämän ei pitäisi olla mahdollista ilman näytteen saastumista tai epävarmuuksia mittauksissa. Orgaanisen aineksen tulisi keitettäessä pysyä muuttumattomana tai vähentyä verrattuna käsittelemättömiin.



Kuvio 12. Näytekohtaiset hiilidioksidipitoisuudet ennen ja jälkeen kiehuttamisen.

Hiilidioksidipitoisuudet tarkoittavat tässä yhteydessä hiilenkokonaismäärää eli kaikkea orgaanista ja epäorgaanista hiiltä hiilidioksidiksi muutettuna. Hiilidioksidipitoisuudet odotusten vastaisesti nousevat jokaisen näytteen osalta. Voimakattilan näytteiden tuloksia voidaan verrata keskenään. Rinnakkaisen näytteen pitoisuudet ovat hieman matalammat ja keitetyn ja käsittelemättömän näytteen välinen pitoisuus ero on myös pienempi.

Hiilidioksidipitoisuuden olisi pitänyt pysyä muuttumattomana tai jopa laskea näytteen keittämisen seurauksena, kun oletetaan, ettei mahdollisesti muodostunut hiilidioksidi absorboitu tehokkaasti kuumaan keitettyyn veteen ennen sen jäädyttämistä ja pullotusta. Kohonnut hiilidioksidilukema viittaisi orgaanisen aineksen osittaiseen hajoamiseen hiilidioksidiksi asti keittämisen jälkeen. Edellinen on kuitenkin ristiriidassa

TOC-mittaustulosten kanssa, kun oletetaan kaikkiin näytteisiin imeytyneen hiilidioksidia yhtä suuret määrät.

7.3 Nestekromatografinen orgaanisen hiilen määrittäminen

Doclaborin suorittamat mittaukset soodakattilan kiehuttamattomille vesille kertovat suodattimen vaikutuksista vesiin liuenneisiin orgaanisiin molekyyleihin.

Taulukko 4. Liunneen orgaanisen aineksen pitoisuudet esitettynä jakeittain. Liunneesta orgaanisesta hiilestä on eritelty hydrofobinen ja hydrofiilinen osuus prosentteina. Jakeet eritelty järjestyksessä biopolymeerit, humus, humuksen hajoamistuotteet, pienen molekyylipainon neutraalit ja pienen molekyylipainon hapot, jotka siis alle määrittämissä.

Näyte	DOC ppb								TVO/DocLabor TOC ero
	Liuenut	Hydrofobinen	Hydrofiilinen	Bp	Hs	Bb	LMWn	LMWa	DOC / TOC ppb
Soodakattila, suodattamaton	496	144	352	54	63	47	188	n.q.	190
	100 %	29,00 %	71,00 %	11,00 %	12,70 %	9,50 %	37,80 %	--	38,3 %
Soodakattila, suodatettu	803	136	667	31	138	120	378	n.q.	270
	100 %	16,90 %	83,10 %	3,80 %	17,20 %	14,90 %	47,10 %	--	33,6 %

Näytteiden eroavan käsittelyidensä osalta ei luonnollisesti näytteiltä ole odotettavissa samankaltaisuutta. Näytteiden välillä on havaittavissa huomattavia eroavaisuuksia. Jo johtokymmittausten aikaan oli selvillä, ettei kaikki ollut suodatetussa vedessä kohdallaan. Taulukosta 4 voidaan tarkastella orgaanisen aineksen kokonaispitoisuuden eroja ja tarkemmin eri jakeiden välisiä eroja. Ensiksi on huomattava liunneen orgaanisen aineksen merkittävä noin 38 %:n ero näytteiden välillä. Tämän eroavaisuuden merkittävyyttä lisää se, että juuri suodatetussa on suurempi pitoisuus, vaikka siltä lähtökohtaisesti odotettiin pienempää pitoisuutta. Humus, humuksen hajoamistuotteet ja pienen molekyylipainon neutraalit ovat pitoisuuksiltaan suodatetussa jopa yli kaksinkertaiset. Nämä seikat vahvistavat epäilyt näytteen saastumisesta.

Eri jakeiden lähempi tarkastelu paljastaa, kuinka näytteiden sisäinen jakauma eroaa toisistaan. Esimerkiksi suodatetussa hydrofobisten orgaanisten molekyylipainon osuus on

pienempi kuin suodattamattomassa. Kaikista jakeista ainoastaan biopolymeerejä on suodatetussa vähemmän suodattamattomaan verrattuna saastumisesta huolimatta. Se on kokeen tarkoituksen kannalta ainoa merkittävä tehtävissä oleva huomio. Se tukee valmistajan väitettä suodattimen kyvystä poistaa biopolymeerejä. Suodattimen muista vaikutuksista ei voida tehdä tämän aineiston pohjalta mitään päätelmiä, suodatetun näytteen saastumisen seurauksena. Jos suodatus kykenisi pidättämään jossain määrin myös muita jakeita, peittyä se tässä kokeessa näytteen saastumisen aiheuttamaan orgaanisen aineksen pitoisuuksien kohoamiseen.

7.4 Ionikromatografia

Analysoitavaksi lähetettiin TV:n toimesta kuusi näytettä kolmesta eri vedestä ennen kiehuttamista ja sen jälkeen. Rajallisista resursseista johtuen päädyttiin analysoimaan taulukossa 5 näkyvät näytteet. Tulosten vertailukelpoisuutta vähentää kaikkien kolmen näytteen erilaisuus. Taulukosta 5 on kuitenkin todettavissa happopitoisuuksien nousu näytteissä yksi ja kolme. Näiden kahden näytteen happopitoisuuksien nousut sopivat ennako-odotuksiin. Tosin on huomattava näytteiden erilaisuus, minkä vuoksi näytteiden tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia. Myös soodakattilan suodatetun veden asetaattipitoisuus kasvoi keiton vaikutuksesta, mutta formaatti eli muurahaishappopitoisuus muista poiketen laski hieman.

Taulukko 5. IC-analyysien tulokset muurahais-, etikka- ja oksaalihapoille. Nuolella merkityt tarkoittaa pitoisuuden olevan alle määritysrajan ja tähdellä merkityissä on oletettu määritys rajat alittaneiden pitoisuudeksi nolla.

Näyte nro.	Näytteet	Orgaaniset hapot (ChemTrace/USA)								
		käsitlemätön			kiehutettu			Happopitoisuuksien muutokset		
		Etikk a- (µg/l)	Muura hais- (µg/l)	Oksaal i- (µg/l)	Etikk a- (µg/l)	Muura hais- (µg/l)	Oksaal i- (µg/l)	Etikka- (µg/l)	Muur ahais - (µg/l)	Oksaa li- (µg/l)
1	Voimakattila	0,16	< 0,1	< 0,3	8,2	1,9	0,35	8,04	*1,8	*0,05
2	Voimakattila, Rinnakkainen									
3	Soodakattila	0,37	0,27	< 0,3	11	6,3	0,37	10,63	6,03	*0,07
4	Soodakattila, Suodatettu	11	2,4	96	49	1,9	98	38	-0,5	2

Suhteellisesti etikkahappo- ja muurahaishappopitoisuudet kasvavat enemmän näytteissä yksi ja kolme kuin näytteessä neljä, jossa käsittelemättömänäkin on huomattavasti korkeammat pitoisuudet edellä mainittuja happoja. Pitoisuuksien nousu on ylittänyt jopa 1000 %.

Kahdesta muusta näyte numero neljä poikkeaa huomattavasti suurempien pitoisuuksiensa osalta. Etikka- ja muurahaishapon pitoisuuksien perusteella näyttäisi kuin näytettä olisi jo keitetty. Oksaalihappo suurina pitoisuuksina sekä ennen keittämistä että sen jälkeen on osoitus merkittävästä poikkeamasta. Oksaalihappoa ei suhteellisesti ole syntynyt merkittävästi lisää, eikä kahta muutakaan happoa samassa suhteessa kuin muissa näytteissä. Tämä ei ole kuitenkaan erityisen mielenkiintoista, kun aikaisempien koetulosten perusteella näytteen jo tiedettiin saastuneen. Tuloksista nähdään kuitenkin sekä etikka- ja muurahaishapon pitoisuuksien huomattava kasvu että oksaalihapon havaittavissa oleva muodostuminen.

8 Johtopäätökset

Tuloksissa on hyvin vähän selviä vastauksia niihin kysymyksiin, joihin tällä työllä pyrittiin löytämään näyttöä tai vastauksia. Koejärjestelystä, näytteiden säilyttämisestä ja kuljettamisesta johtuvat seikat käytännössä estivät johdonmukaisten tulosten saamisen. Lisäksi yhden näytteen saastuminen esti suodattimen vaikutusten kattavan arvioinnin.

Johtokykymäärittysten vesittyminen vei pohjan happopitoisuuksien nousun ja johtokyvyn välisen yhteyden tutkimiselta. Johtokyvyt laskivat keiton jälkeen kaikissa mittauksissa vastoin odotuksia. Johtokykymittausten tuloksia selittää osaltaan veteen liukenemaan päässyt hiilidioksidi, mikä osoittautui ongelmaksi, josta on päästävä eroon, kun halutaan vertailukelpoisia ja toistettavissa olevia tuloksia. Lisää hämmennystä aiheuttaa näytteiden hiilidioksidipitoisuuksien nousu keiton jälkeen, tosin sitä ei voida pitää osoitettavasti keittämisestä johtuvana koejärjestelyn puutteiden vuoksi. Johtokyvyn laskua ei voida selittää happojen hajoamisella aina hiilidioksidiksi asti, sillä IC-tulokset osoittavat happojen päinvastoin lisääntyneen eivätkä koejärjestelyn olosuhteet tätä olettamusta edes tukisi.

Hiilidioksidipitoisuuksien odotusten vastaiset muutokset vahvistavat koejärjestelyyn toteutuneeseen kohdistettavaa kritiikkiä. Oletettavasti TOC-määrittystä varten käytetyt näytepullot ovat päästäneet hiilidioksidia läpi näytteeseen samalla tavoin kuin alkuperäiset näytekannisterit, mahdollisesti jopa enemmän, sillä näytepullot ovat seinämiltään ohuempia ja täyttöasteeltaan vajaita. Koska näytteisiin on oletettavasti päässyt keiton jälkeen absorboitumaan lisää hiilidioksidia, ei orgaanisen aineksen hajoamisesta hiilidioksidiksi voida tehdä päätelmiä. Hiilidioksidipitoisuuksien noususta on tehtävissä vain valistuneita arvioita. Näytteiden altistuminen ilman hiilidioksidille on pyrittävä ehkäisemään tehokkaammin ainakin näyteastioissa. Tämä saavutetaan oikeilla materiaalivalinnoilla ja täytön aikana astiaan pääsevän hiilidioksidin syrjäyttämällä.

TOC-määrittelyissä hiilen määrä näytti kasvaneen kolmessa tapauksessa neljästä, olosuhteissa joissa sen olisi pitänyt pysyä muuttumattoman. Odottamattoman

pitoisuuden kasvun lisäksi pitoisuudet eroavat huomattavasti Doc-Laborin ilmoittamista pitoisuuksista. Näiden seikkojen nojalla TOC-määrytyksien tuloksiin on suhteuduttava kriittisesti. Jos tuloksia olisi uskominen, niiden selittämiseen vaadittaisiin käytännössä näytteiden saastuminen. Näytteisiin orgaaninen aines on voinut joutua joko sellaisenaan, tai orgaanista hiiltä näytteisiin voisivat tuottaa mikrobit saatavilla olevasta hiilidioksidista ja vedestä.

Doc-Laborin suorittaman nestekromatografisen analyysin tulokset jäivät biopolymeerejä lukuun ottamatta lähes merkityksettömiksi. Vaikka suodatetun ja suodattamattoman näytteen erilaisuus saastumisesta johtuen tuo asiaan epävarmuuksia, on tuloksista silti luettavissa suodatuksen tehokkuutta tukevaa näyttöä. Biopolymeerejä oli suodatetussa vedessä saastumisesta huolimatta huomattavasti vähemmän verrattuna suodattamattomaan veteen, vaikka näytteeseen oli päässyt ylimääräistä orgaanista ainesta ja muiden jakeiden määrät olivat kohonneet. Biopolymeerien vähentäminen kyseisellä suodattimella onnistuu, mutta suodattimen muista vaikutuksista orgaanisten jakeiden pitoisuuksiin ei voida tehdä johtopäätöksiä. On myös huomautettava, ettei tätä työtä tehtäessä ole saatu varmistusta näytteeseen päätyneen ylimääräisen aineksen alkuperästä. On esitetty epäilyjä itse suodattimen olevan epäpuhtauksien lähde.

Ionikromatografialla tehdyt tulokset osoittautuivat merkittävimmiksi näyttäen toteen happojen pitoisuuksien kohoamisen, vaikka happopitoisuuksia ei voitukaan verrata johtokykyarvoihin. Pitoisuuksien suhteellinen kohoaminen oli huomattavaa niissä kahdessa näytteessä, jotka eivät olleet saastuneet. Pietarsaaren eli kolmannesta näytteestä on nähtävissä yksi osa saastumisen aiheuttamista aineista, oksaalihapon suuresti kohonneista pitoisuuksista.

9 Yhteenveto

Työn tulokset vahvistivat jo olemassa olevat tiedot happopitoisuuksien noususta keittämisen vaikutuksesta ja tuottivat vähäisesti hyödyllistä lisänäyttöä asiaan. Etikka- ja muurahaishappopitoisuudet vesinäytteissä kasvoivat keitettäessä yli 1000 %. Myös muita happoja syntyi vähäisiä määriä, mistä osoituksena olivat oksaalihaposta havaitut alhaiset pitoisuudet näytteen keittämisen jälkeen. Pidemmälle meneviä johtopäätöksiä happojen muodostuksesta yleisesti tai näytekohtaisesti ei voida tämän työn puitteissa tehdä vähäisten näytemäärien, näytteiden erilaisuuden ja koejärjestelyn ongelmien takia.

Koejärjestelyn ongelmat konkretisoituvat johtokykytulosten ongelmassa. Johtokykymittaukset osoittivat kolmelle näytteelle neljästä odotusten vastaisesti johtokyvyn laskua keitettäessä. Johtokyvyn laskua voidaan selittää näytteistä keitettäessä poistuneella hiilidioksidilla. Suodatetun eli neljännen näytteen johtokyky pysyi muuttumattomana. Tämä on selitettävissä jo lähtökohtaisesti korkeammalla johtokyvyn arvolla, jolloin hiilidioksidin poistuman aiheuttama johtokyvyn lasku on suhteellisesti pienempi, mutta myös lämpötilaeron aiheuttama muutos johtokyvyn tasoon on suuruusluokaltaan merkittävämpi.

Ongelmia ja hämmennystä oli myös TOC- ja hiilidioksidipitoisuuksien määrittämisessä. Johtokykymittauksiin liittyen hiilidioksidin mittaus kertoi varsin mielenkiintoisesti hiilidioksidin lisääntyneen keitettäessä. Johtokyvyn laskut selittävä hiilidioksidin poistuminen keitettäessä onkin vaihtunut hiilidioksidin kohonneeseen pitoisuuteen keittämättömään näytteeseen verrattuna. Tämä voidaan toki selittää hiilidioksidin kokeen jälkeisellä imeytymisellä näytteeseen. Toisaalta on vaikea keksiä selitystä keitettyjen vesinäytteiden johdonmukaisesti korkeammille hiilidioksidipitoisuuksille. Samat vaivat vaivaavat myös TOC-määrittämisessä. Keitettäessä pitoisuuksien pitäisi pysyä joko muuttumattomana tai laskea, mikäli osa aineksesta hajoaa hiilidioksidiksi asti. Kolmessa näytteessä TOC-mittaukset osoittivat hiilen määrän lisääntyneen näytteissä, mikä ei pitäisi olla mahdollista ilman näytteiden saastumista. Doclaborin ilmoittamat TOC-pitoisuudet ovat myös osaltaan ristiriidassa TV:n ilmoittamien

pitoisuuksien kanssa. TOC- ja hiilidioksidipitoisuuksiin on siis suhtauduttava suurella varauksella.

LC-OCD-määryksistä selvisi käytetyn suodattimen tehokkuus biopolymeerien poistamiseen. Muilta osin määryksistä ei ollut tämän työn kannalta hyötyä suodatetun näytteen saastumisen takia.

Kokonaisuudessaan työtä ei voi pitää menestyksenä joidenkin keskeisten tavoitteiden jäädessä saavuttamatta, mutta epäonnistumisista huolimatta osa tavoitteista kuitenkin saavutettiin. Työtä tehdessä paljastui karulla tavalla, ettei virhe- eikä häiriölähteitä kannata aliarvioida, vaan ennemmin panostaa juuri niihin seikkoihin vieläkin enemmän. Toisten osaamista ja tietoja kannattaa pyrkiä käyttämään oman työskentelyn tehostamiseksi, mutta mitään ei pidä omaksuman ilman kriittistä mieltä. Toivottavasti tästä työstä on hyötyä jollekin muulle tulevaa koejärjestelyään suunnittelevalle.

Lähteet

- 1 Teir, Sebastian. 2003. Steam boiler technology. Teknillinen korkeakoulu. s.6.
- 2 Teir, Sebastian. 2003. Steam boiler technology. Teknillinen korkeakoulu. s.76.
- 3 Edzwald, James. Water Quality & Treatment a hand book on Drinking Water. American Water Works Association. Luku 3.
- 4 F.J. Stevenson. 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley & Sons.
- 5 Gottlieb, Michael. ResinTech Inc. The Reversible removal of naturally occurring organics using sodium chloride regenerated ion exchange resins. Verkkodokumentti. <<http://www.resintech.com/pdf/reversibleremoval.pdf>>
- 6 Kemira Oyj. Tuote-esittelyt. Verkkodokumentti. <[http://www.kemira.com/en/solutionsproducts/Pages/OrganicFlocculants\(polymer\).aspx](http://www.kemira.com/en/solutionsproducts/Pages/OrganicFlocculants(polymer).aspx)>
- 7 De Paula, Julio. Atkins, Peter. 2010. Atkins' Physical Chemistry. s.759.
- 8 Christian, Gary. 2004. Analytical Chemistry. s.604.
- 9 Christian, Gary. 2004. Analytical Chemistry. s. 625.
- 10 Luentomateriali. 1997. The Ohio State University. Verkkodokumentti. <<http://www.mansfield.ohio-state.edu/~sabedon/biol1025.htm>>
- 11 Globallab. 1998. Standard methods. TOC. Verkkodokumentti. <http://www.globallab.com.br/download/artigos/toc/standard_methods_toc.pdf>
- 12 Barron, John. Ashton, Colin. Reagecon. The Effect of temperature on conductivity measurement. Verkkodokumentti. <http://www.camlabworld.com/originalimages/sitefiles/Tech_papers/TempCondMeas.pdf>