



TYPPIPÄÄSTÖT JA TYPPIYHDISTEET PÄÄSTÖISSÄ

Juuso Kivimäki

OPINNÄYTETYÖ
Maaliskuu 2023

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

KIVIMÄKI, JUUSO
Typpipäästöt ja typpiyhdisteet päästöissä

Opinnäytetyö 50 sivua, joista liitteitä 0 sivua
Maaliskuu 2023

Olkiluoto 3 -ydinvoimalaitoksella käytetään hydratsiinia ja ammoniakkia sekundääripiirin sopivien kemiallisten olosuhteiden ylläpitämiseksi. Hydratsiini hajoaa korkeissa lämpötiloissa ammoniakiksi, joka nostaa veden pH-arvoa. Hydratsiini ylläpitää pelkistäviä olosuhteita ja poistaa järjestelmän jäännöshapetta. Lisäksi hydratsiini hajoaa pienissä määrin muiksi typpiyhdisteiksi kuten amiineiksi. Typpiyhdisteet päätyvät ennen pitkää ympäristöön eri päästöreittien kautta. Tämän työn tavoitteena oli selvittää typpiyhdisteiden kulku prosessista ympäristöön, arvioida päästömääriä ja mahdollisia ympäristövaikutuksia. Tarkoituksena oli määrittää päästöreitit, arvioida päästömääriä ja laskea massavirroista sekä prosessivuotojen määristä muodostuvien typpiyhdisteiden päästörajoja PNEC-järjestelmään perustuen. Kokeellisessa osuudessa määritettiin sekundääripiirin päästövesistä muun muassa ammoniakki- ja kokonaistyppipitoisuuksia.

Päästöreiteiksi määritettiin poistokaasupiippu, sekundääripiirin jätevedet ja primääripiirin jätevedet. Suurin osa tuestä kulutetaan poistokaasupiipun kautta. Sekundääripiirin ammoniakkipitoisuus vaihtelee vesitettyjen erien mukaan. Osa sekundääripiirin ammoniakista päätyy primääripiirin jätevesiin höyrystimien ulospuhalluksen suodatuksen ioninvaihtohartseja regeneroitaessa. Sekundääripiirin jätevesissä oli seurantajakson aikana ammoniakkia 3–105 ppm ja kokonaistyppiä 3–97 ppm.

Kokeellisen osuuden ja laskentojen perusteella laitoksen päästövesillä ei ole odotettavissa paikallista vaikutusta lähialueen merivesiin. Päästövesien määrittäminen ei kuulu ammoniakin analyysiin. Aikaisemmin tehdyistä päästöistä ei voida tarkasti arvioida päästetyn ammoniakin määrää pelkän pH-arvon perusteella. Ammoniakin määrittäminen tulisi kuulua päästömäärittämiin. Laitoksen typpipäästöt ja kemikaalikulut ovat arvioitua isommat. Järjestelmästä menetetään liikaa ammoniakkia. Korjaavana toimenpiteenä voitaisiin harkita ammoniakin palautusta järjestelmään tai jätevesien käsittelyä esimerkiksi membraaniteknologialla ja sähköisellä ioninvaihdolla.

Asiasanat: typpi, päästöt, ammoniakki, hydratsiini

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

KIVIMÄKI, JUUSO
Nitrogen Emissions and Nitrogen Compounds in Emissions

Bachelor's thesis 50 pages, appendices 0 pages
March 2023

The purpose of this study was to examine nitrogen emissions from the Olkiluoto 3 nuclear power plant. The plant uses hydrazine and ammonia to maintain appropriate chemical condition of the secondary circuit. Hydrazine thermally decomposes into ammonia which raises the pH value of the circulating water. Hydrazine maintains reducing conditions and removes residual oxygen from the system. In addition, hydrazine breaks into small amounts of other nitrogen compounds such as amines.

The study determined the emission routes of nitrogen compounds from the secondary circuit into the environment and estimated the emission amounts of different nitrogen compounds, as well as possible environmental effects. The study used PNEC-system to assess the possible environmental effects. The PNEC-system was introduced in controlling of the process. The effect of pH on the protolysis of ammonia was theoretically examined.

The experimental part consisted of ammonia, total nitrogen, and ion concentration analysis of secondary circuit wastewater in addition to the usual pH, hydrazine, and conductivity measurements. The results imply that ammonia is the largest contributor affecting total nitrogen. During the experimental part ammonia content of the wastewater varied between 3 and 105 ppm, while the total nitrogen was 9-97 ppm. Based on the laboratory analysis, the plants nitrogen emissions are not expected to have a local effect on the nearby area sea water.

Key words: nitrogen, emissions, ammonia, hydrazine

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TEOLLISUUDEN VOIMA	7
2.1	Olkiluoto 3	7
3	TEORIAN POHJUSTUS	9
3.1	Vesi-höyrykierron kemiaa	9
3.1.1	H-AVT-vesikemia	9
3.1.2	Kemikaalisyöttö	10
3.2	Ammoniakin olomuodot ja ympäristökuorma	12
3.3	PNEC-järjestelmä	15
3.4	Analytiikka	17
3.4.1	Hydratsiini	17
3.4.2	Ammoniakki	18
3.4.3	Ionit	18
3.4.4	Kokonaistyyppi	19
4	PÄÄSTÖT	20
4.1	Päästöreitit	21
4.1.1	Sekundääripiirin päästöt	21
4.1.2	Primääripiirin päästöt	22
4.1.3	Päästöt poistokaasupiipun kautta	23
4.2	Ammoniakkipäästöjen arviointi	24
4.2.1	Pitoisuudet järjestelmissä	24
4.2.2	Arviot päästöistä	28
4.3	Laimentuminen	29
4.4	PNEC-järjestelmä prosessin ohjauksessa	30
4.4.1	Hydratsiinin laimeneminen	32
4.4.2	Ammoniakin laimeneminen	33
4.4.3	pH-arvon vaikutus ammoniakin protolysoitumiseen	35
4.5	Kokeellinen osuus	38
5	POHDINTA	43
	LÄHTEET	46

1 JOHDANTO

Olkiluoto 3 -laitosyksiköllä syötetään hydratsiinia sekundääripiirin sopivien kemiallisten olosuhteiden ylläpitämiseksi. Sekundääripiirissä halutaan pitää korkea pH-arvo ($\geq 9,9$) sekä voimakkaasti pelkistävät olosuhteet. Mainitut olosuhteet minimoivat ilmenevää korroosiota ja sitä kautta epäpuhtauksien kerääntymistä prosessiin. Nämä olosuhteet saavutetaan lisäämällä hydratsiinia piiriin. Hydratsiinia lisätään muun muassa päälauhdeputkistoon, jossa lämpötila on 23 °C, syöttövesiputkistoon (180 °C), apusyöttövesijärjestelmään ylös- ja alasajossa sekä täys-suolanpoistetun veden jakelujärjestelmään. Tämän työn kannalta olennaisimmat ovat syöttöveden ennen höyrystimiä ja päälauhteeseen tehdyt hydratsiinisytöt.

Ennen höyrystimiä syöttövesi esilämmitetään korkeapaine-esilämmittimillä noin 30-celsiusastetta sekä välitulistimen lauhteenjäähdyttimissä lopulliseen lämpötilaansa ennen höyrystimiä noin 230 °C. Energia tähän lämmitykseen on peräisin korkeapaineturbiinin höyryn välitosta ja välitulistimien kuumista vesityksistä. Höyrystimissä vesi lämmitetään primääripiirin veden avulla noin 290-celsiusasteiseksi. Vesi höyrystyy ja johdetaan korkea- ja matalapaineturbiineille.

Hydratsiinilla on lukuisia hajoamisreittejä. Hajoamistuote on reaktiospesifinen. Hydratsiini hajoaa termisesti yli 150 °C:n lämpötiloissa ammoniakiksi, joka nostaa veden pH-arvoa. Korkea pH vähentää merkittävästi metallien liukenemista veteen. Hydratsiini reagoi järjestelmän jäännöshapen kanssa muodostaen tyypeä ja vettä. Lisäksi hydratsiini hajoaa pienissä määrin amiineiksi ja voi itsessään ionisoitua.

Jätevesien puhdistuksesta huolimatta osa tyyppiyhdisteistä päätyy vuotovesien ja poistokaasupiipun kautta ympäristöön.

Hydratsiini kuuluu Euroopan kemikaaliviraston luvanvaraisten aineiden listaan. Tämä tarkoittaa sitä, että Teollisuuden Voima Oyj on hakenut lupaa Euroopan kemikaalivirastolta hydratsiinin käyttöön ja on velvollinen osoittamaan, että kemikaalin käyttö on riittävässä hallinnassa ja että sosioekonominen hyöty ylittää riskit eikä soveltuvia vaihtoehtoja ole. (ECHA n.d.) REACH-asetuksen myötä

valmistaja on velvollinen ilmoittamaan PNEC-arvot käyttöturvallisuustiedotteessa (ECHA 2019).

Työn tavoitteena on selvittää typpiyhdisteiden kulkua prosessista ympäristöön sekä arvioida päästömääriä. Tarkoituksena on kerätä tietoa päästöistä määrittämällä eri reittien kautta poistuvat päästömäärät. Työssä havainnollistetaan PNEC-järjestelmä prosessin ohjauksessa sekä arvioidaan neutraloitumisen merkitystä päästöjen kannalta. Kokeellisessa osuudessa mitataan päästövesien sisältämiä typpiyhdisteiden pitoisuuksia ja arvioidaan poistokaasupiipun kautta poistuva ammoniakkin määrä.

Työn toimeksiantajana toimii Teollisuuden Voima Oyj. Työ suoritettiin Olkiluodon ydinvoimalaitoksella. Työn teoria pohjautuu suureksi osin Teollisuuden Voima Oyj:n hallussa olevaan materiaaliin.

2 TEOLLISUUDEN VOIMA

Teollisuuden Voima Oyj (TVO) on suomalainen vuonna 1969 perustettu listamaton julkinen ydinvoimaa tuottava osakeyhtiö. Teollisuuden Voimalla on kolme laitousyksikköä (KUVA 1) Eurajoen Olkiluodossa. Identtiset sisarlaitokset OL1 ja OL2 tuottivat ensimmäisen kerran sähköä syyskuussa 1978 ja helmikuussa 1980. Tällä hetkellä koekäytössä oleva Olkiluoto 3 -laitousyksikkö valmistuu nykyisen aikataulusuunnitelman mukaan säännölliseen sähköntuotantoon alkuvuonna 2023. OL1 ja OL2 ovat kiehumisvesilaitoksia, joiden nettosähköteho on 890 megawattia. OL3 puolestaan on painevesilaitos, jonka nettosähköteho on noin 1 600 megawattia. Olkiluoto 3 -laitoksen tuotantoteho vastaa yksinään noin 14 % Suomen sähköntarpeesta. Tehoajolla laitokset tuottavat noin 30 % Suomen sähköstä. OL3-laitousyksikön valmistuttua Suomen sähköntuonnin tarve vähenee noin 60 %. (TVO n.d.)



KUVA 1. Teollisuuden Voiman laitousyksiköt (TVO n.d.).

2.1 Olkiluoto 3

Olkiluoto 3 laitousyksikkö on painevesityyppinen (EPR, European Pressurized Water Reactor) voimala. Prosessijärjestelmiä, joissa käsitellään neste-, höyry- ja kaasuvirtauksia, on noin 120. Pelkistetty toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2. Voimalan energia on peräisin polttoainesauvoihin pakatun ^{235}U -isotoopin fission reaktorissa (4). Sydämen reaktiivisuutta ohjataan säätöelementeillä (6). Uraanin hajoamisessa vapautuu energiaa, joka kuumentaa primääripiirissä (3) kiertävää vettä. Primääripiiri on sekundääripiiristä (5) erillinen, joten niiden vedet

3 TEORIAN POHJUSTUS

3.1 Vesi-höyrykierron kemiaa

3.1.1 H-AVT-vesikemia

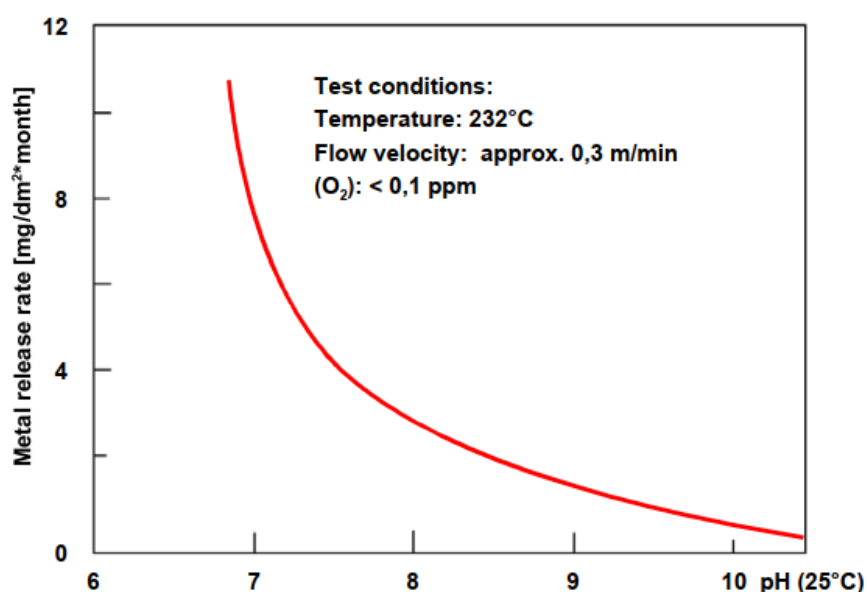
Vesi ja höyry toimivat vesi-höyrykierrossa työvälteenä, jäähdytteenä. Rakennemateriaalien valinnan, järjestelmien suunnittelun ja vesikemian välillä on läheinen yhteys kemian kannalta. Veden kemialliset ominaisuudet ovat toiminnan ja kunnan kannalta oleellisessa osassa. Järjestelmää kiertävän veden on oltava laadultaan puhdasta, jotta voidaan varmistaa laitoksen pitkä ja turvallinen käyttö. Fluideilla tulisi olla minimaalinen korroosiovaikutus järjestelmien materiaaleihin laitoksen normaalissa käytössä. Veden laatu on tärkeää erityisesti höyrystimissä, joiden voidaan katsoa olevan avainasemassa sekundääripiirin kemian kannalta. (Lehr 2020.)

Olkiluoto 3 -laitosyksikön sekundääripiirin vesikemiaksi on valikoitu käytännön kokemusten perusteella High pH All Volatile Treatment (H-AVT). Käytännössä tämä tarkoittaa, että syöttövesijärjestelmässä ylläpidetään pH-arvo korkeampana kuin 9,8 voimakkaasti pelkistävässä olosuhteissa. Oleellisesti tähän liittyy syöttövedessä ylläpidettävä riittävän korkea hydratsiinipitoisuus. Hydratsiini hajoaa ammoniakiksi korkeissa lämpötiloissa, nostaen veden pH-arvoa. Hajoamisen yhteydessä syntyvä pieni vety-ylimäärä luo pelkistävät olosuhteet. Lisäksi hydratsiini poistaa järjestelmän jäännöshappea. (Söllner 2006.)

Veden pH-arvo halutaan pitää korkeana sillä yhdessä matalan happipitoisuuden kanssa se vähentää raudan liukoisuutta veteen (KUVIO 1). Erityisesti eroosikorrosio vähenee huomattavasti pH:n noustessa. Eroosikorroosion mekanismi hiiliterästä vasten toimii siten, että järjestelmien sisäpintojen suojaava oksidikerros, magnetiitti, liukenee virtaukseen. Seurauksena virtaukseen irtoaa epäpuhtauksia, kuten rautaa ja putkien poikkipinta-ala kasvaa sisäpintojen kuluessa. Eroosikorrosio altistaa järjestelmiä myös muunlaisille korroosiotyypeille suojaavan

kerroksen ohetessa. Eroosiokorroosiota ilmenee joissakin kohdissa, kuten putkien taitekohdissa, voimakkaammin. (Féron 2012.)

Korroosiota voidaan estää järjestelmien suunnitteluilla, käytetyillä materiaaleilla ja oikeanlaisella kemialla. Eroosiokorroosio voidaan jopa kokonaan estää nostamalla kiertävän veden pH vähintään arvoon 9,5. (Lehr 2020.) Yleisesti korroosio aiheuttaa kulumisen lisäksi muita ongelmia. Korroosiotuotteet toimivat epäpuhdistuksina ja kerääntyvät tiettyihin osiin järjestelmissä ja aiheuttavat lisää vahinkoa.



KUVIO 1. Metallin vapautuminen niukkaseosteisesta ja seostamattomasta metallista eri pH-arvoissa (Lehr 2020).

Laitostoimittajan materiaalista otetusta kuviosta 1 nähdään, että pH:n noustessa lähelle arvoa 10, metallien irtoaminen laskee alle 2 milligrammaa neliödesimetriä kohden kuukaudessa, kun lämpötila on 232 °C, happipitoisuus alle 0,1 ppm ja virtausnopeus noin 0,3 metriä minuutissa.

3.1.2 Kemikaalisyöttö

Sekundääripiiriin kiertoon syötetään pääosin kahta eri kemikaalia: hydratsiinia ja ammoniakkia. Pyrkimyksenä on pärjätä pelkällä hydratsiinilla, mutta sen lisäksi on jouduttu käyttämään myös ammoniakkia, jota normaalisti syötetään vain käyttöönoton ja ensimmäisen käyttöjakson aikana. Hydratsiinia (15 p-%)

annostellaan jatkuvasti päälauhdeputkistoon ja lisäksi ajoittain muun muassa välijäähdytysjärjestelmään, apusyöttövesijärjestelmään ja täyssuolanpoistetun veden jakelujärjestelmään. Päälauhdejärjestelmän annostelua säädetään päälaughteen virtauksen tai syöttöveden johtokyvyn avulla. (Dassler 2019.) Hydratsiinin syötöllä järjestelmään on seuraavat tavoitteet:

- pH-arvon nosto
- Pelkistävät olosuhteet
- Jäännöshapen poisto

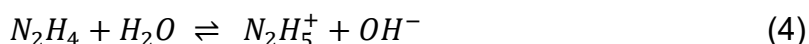
Happi on metalliputkia syövyttävä aine, jonka poisto on olennaista vesijärjestelmissä. Hydratsiinia, N_2H_4 käytetään yleisesti paljon lämpövoimaloiden hapenpoistajana. Laitoksesta riippuen syöttöveden hydratsiinipitoisuus on yleensä välillä 30–80 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Hydratsiini reagoi hapen kanssa muodostaen typpeä ja vettä reaktioyhtälön 1 mukaisesti.



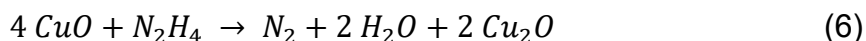
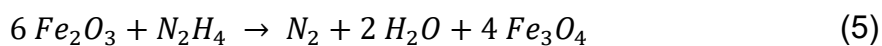
Hydratsiinilla on prosessissa muitakin hajoamisreittejä ja se voi hajota termisesti muun muassa ammoniakiksi yli 200 °C:ssa reaktioyhtälön 2 mukaan (Tsubakizaki ym. 2009). Reaktiossa voi myös syntyä vetyä reaktioyhtälön 3 mukaan. Hajoamiset reaktioyhtälöissä 2 ja 3 ovat työn ja laitoksen kannalta relevantimmat hydratsiinin hajoamisreitit.



Tämän lisäksi hydratsiini voi itsessään ionisoitua tasapainoreaktiossa, joka on kuvattu reaktioyhtälössä 4.



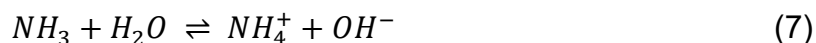
Hapen lisäksi hydratsiini vähentää muitakin hapettimia, kuten rauta(III)oksidia ja kuparioksidia reaktioyhtälöiden 5 ja 6 mukaisesti.



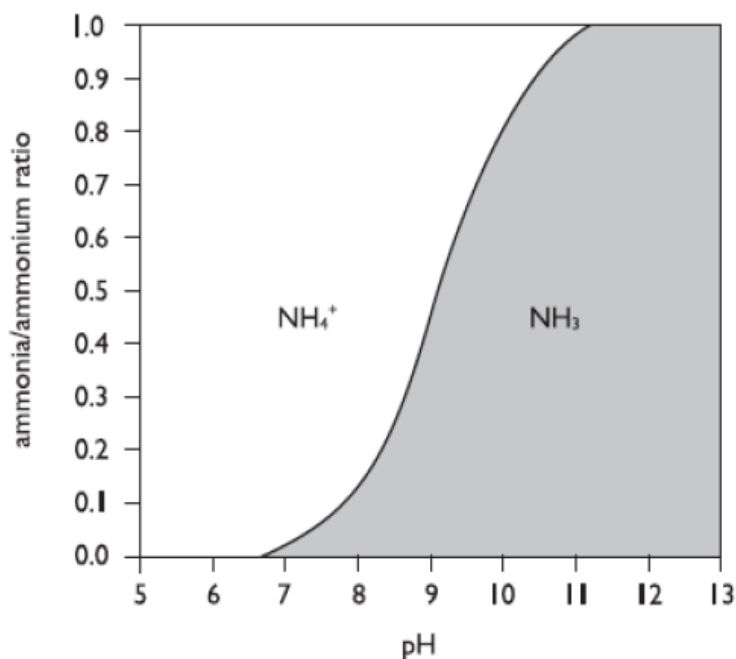
Yllä mainittujen lisäksi hydratsiini hajoaa pienissä määrin muiksi amiineiksi. Hydratsiini on myrkyllinen, syöpävaarallinen ja ympäristölle vaarallinen pieninäkin pitoisuuksina. Hydratsiini voi aiheuttaa pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä. Se on epäorgaaninen yhdiste, eikä sen katsota olevan biohajoava. (ECHA n.d.)

3.2 Ammoniakin olomuodot ja ympäristökuorma

Ammoniakki on heikko emäs. Vesiliuoksessa osa ammoniakista muodostuu ammoniumioniksi reaktioyhtälön 7 mukaisesti.



Reaktio on tasapainossa tarkoittaen, että ammoniumioni voi muuntua takaisin ammoniakiksi. Ilmiö tunnetaan ammoniakki-ammonium-tasapainona. Koska ammoniakkia lisätessä syntyy hydroksidi-ioneja, liuoksen pH nousee. Vastaavasti liuoksessa olevia ammonium-ioneja voidaan muuntaa ammoniakiksi nostamalla veden pH-arvoa esimerkiksi natriumhydroksidilla. (Hach 2022.) Alla on kuvattuna ammoniakki/ammonium-suhteen riippuvuus pH-arvosta.



KUVIO 2. Ammoniaki-ammonium-tasapainon riippuvuus pH-arvosta (Gay & Knowlton n.d).

Ammoniakin emäsvakio (K_b) puhtaassa 25 °C:n vesiliuoksessa on $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Ammoniakin emäsvakio on kuvattu kaavassa 8.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad (8)$$

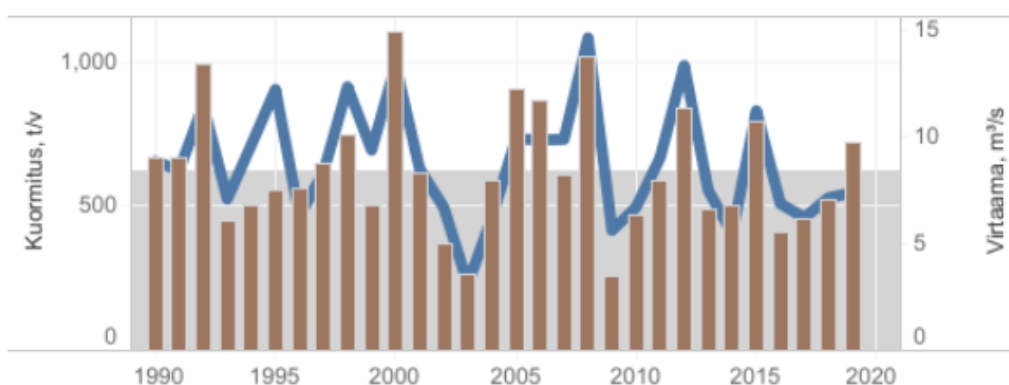
Jos tunnetaan liuoksen pH-arvo, voidaan määrittää emäsvakion perusteella ammoniumionin ja ammoniakin pitoisuuden suhde, eli kuinka suuri suhteellinen osa ammoniakista on protolysoitunut ammoniumiksi. Tämä kuitenkin toimii vain puhtaissa 25 °C:n vesiliuoksissa. (Bruice 2016.) Kaavassa 9 on kuvattu hydroksidi-ionin pitoisuuden riippuvuus pH-arvosta.

$$\begin{aligned} 14,00 - pH &= pOH = -\log[OH^-] \\ \Leftrightarrow [OH^-] &= 10^{pH-14,00} \end{aligned} \quad (9)$$

Tasapaino on riippuvainen pH:n lisäksi myös vähemmissä määrin muista tekijöistä, kuten lämpötilasta ja suolapitoisuudesta. Tätä arvioidaan tarkemmin kappaleessa 4.4.3.

Luonnonvesissä, kuten meri- tai murtovesissä, ammoniakkin pitoisuuteen vaikuttavat lukuisat muutkin asiat, kuten sen hajoaminen nitraatiksi ja nitriitiksi nitrobakteerien toimesta (McDermand 2013). Ammoniakkia vapautuu ympäristöön eläinten metaboliisoimattomista jätöksistä ja ruumiiden hajoamisista (Gay & Knowlton n.d). Kasvit käyttävät ammoniakkia ravinteenaan. Ammoniakki on huoneenlämmössä kaasumainen, mutta liukenee nopeasti veteen suurina määrinä, joten osa ammoniakista saattaa haihtua vesistä ilmaan. Ammoniakki on osana luonnon kiertokulkua. Ylimäärä ammoniakkia ja muita typpiyhdisteitä päästöinä kuitenkin kuormittaa luontoa horjuttamalla luonnollista tasapainoa esimerkiksi rehevöittä-mällä vesistöjä.

Luonnonvarakeskuksen mukaan väkilannoituksen käytön vähentymisen myötä Suomen ravinnetaseet ovat laskeneet viimeisen kolmenkymmenen vuoden aikana koko maassa. Vuonna 2020 typpitase oli 45,1 kilogrammaa hehtaaria kohden. Tämä tarkoittaa sitä, että lannoitetun typen ja sadon mukana pellolta poistuneen typen erotus on keskimäärin 45,1 kilogrammaa jokaista peltohehtaaria kohden. Tämä typpimäärä on alttiina huuhtoutumiselle vesistöihin ja riskinä vesistökuormitukselle. (Luonnonvarakeskus 2019.) Arvio vuoden 2019 luonnonhuuhtoumasta typen osilta on yhteensä 37 300 tonnia (Ympäristöhallinto n.d.). Suomen joet laskivat 2000-luvulla Itämereen keskimäärin 74 000 tonnia typpeä vuosittain. Jokien valumiin lukeutuvat niin ihmisen toiminnasta aiheutuvat kuormitukset kuin luonnon normaalit huuhtoumat. Eurajoen typpihuuhtouma Selkämerelle oli 720 tonnia vuonna 2019. Alla kuviossa 3 on kuvattu Eurajoen typpihuuhtoumat vuosittain. Määrä on voimakkaasti riippuvainen sademääristä ja saateiden ajankohdista. (Ympäristöhallinto 2017.)



KUVIO 3. Eurajoen vuosittaiset typpihuuhtoumat Selkämereseen (Ympäristöhallinto 2017).

3.3 PNEC-järjestelmä

Kemikaalien ympäristövaikutuksien arviointiin voidaan käyttää PNEC-järjestelmää. Predicted No-Effect Concentration (PNEC) on se pitoisuus, jota matalammissa pitoisuuksissa aineen haitalliset vaikutukset eivät todennäköisesti ilmene. PNEC-arvoa voidaan verrata todelliseen PEC-arvoon (Predicted Environmental Concentration), jotta voitaisiin päätellä, onko kemikaalin käytöstä tai päästöistä aiheutuva riski kohtuullinen. Riskiä arvioitaessa käytetään esimerkiksi osamäärää PEC/PNEC, jonka ollessa alle yhden riski on kohtuullinen ja kemikaalin pitoisuuksista valitussa ympäristössä ei odoteta olevan vaikutusta. (European Chemicals Bureau 2003.)

PNEC-arvo voidaan laskea monelle eri ympäristötyypille, kuten maaperälle, maakealle vedelle ja merivedelle. Pitoisuus ilmoitetaan usein milligrammoina litrassa tai kilogrammassa. Kaikilla kemikaaleilla on omat PNEC-arvonsa, jotka löytyvät osasta käyttöturvallisuustiedotteista.

Yksi tapa laskea PNEC-arvo on jakamalla pienin lyhyen aikavälin L(E)C₅₀ tai pitkän aikavälin NOEC arvo sopivalla arviointikertoimella (AF, Assessment Factor):

- L(E)C₅₀ (Lethal Concentration tai Effective Concentration) on pitoisuus, jossa puolet kohderyhmän koe-eläimistä kuolee tai havaitaan hidastunut kasvu. Saadaan usein lyhyen aikavälin ekotoksikologian tutkimuksista.
- NOEC (No Observed Effect Concentration) on suurin pitoisuus, jossa ei havaittu merkittävää tilastollista muutosta kontrolliryhmään verrattuna. Saadaan usein pitkäaikaisista ekotoksikologian tutkimuksista.

L(E)C₅₀ tai NOEC on vielä jaettava lukua yksi suuremmalla luvulla, arviointikerroimella, jotta PNEC-arvoksi saataisiin pienempi arvo ja voidaan olla varmoja, ettei pitoisuus aiheuta vaikutuksia. Tämän tarkoituksena on huomioida laboratoriossa tehtyjen tutkimusten eroavaisuus luonnossa vallitseviin olosuhteisiin. Huomioitavia asioita ovat esimerkiksi lajinväliset ja -sisäiset eroavaisuudet. Pitkän aikavälin ekotoksikologian tutkimuksista saatujen L(E)C₅₀/NOEC-arvojen kanssa käytetään monesti pienempää arviointikerrointa, koska siihen liittyy vähemmän

epävarmuutta. Myös isompi data isommasta lajimäärästä vähentää epävarmuutta. Arviointikertoimen suuruus on usein väliltä 5–1 000. (ChemSafetyPRO 2016.)

Kemikaalien ympäristövaikutuksia arvioitaessa tulee myös arvioida tehtyjen L(E)C₅₀/NOEC-kokeiden luotettavuutta. Laboratoriotestit, joilla määritetään LC₅₀-tai NOEC-arvoja, ovat usein tehty standardoimattomilla eliöillä ja menetelmillä. Puutteellisen tai muulla tavoin epäluotettavan datan kohdalla voidaan esimerkiksi käyttää korkeampaa arviointitekijää. (European Chemicals Bureau 2003.) Taulukossa 1 on joidenkin kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteista saadut PNEC-arvot.

TAULUKKO 1. Eräiden kemikaalien PNEC-arvoja.

Kemikaali	Lähde/valmistaja	PNEC (merivesi)	Ajoittaiset päästöt
Hydratsiini	ECHA	0,06 µg/l	0 mg/l
Ammoniakki	CF Fertilisers UK	0,001 mg/l	0,089 mg/l
Ammoniumkloridi	Aquolabo	0,025 mg/l	0,43 mg/l
Ammoniumnitraatti	Anwil S.A	0,045 mg/l	4,5 mg/l
Ammoniumsulfaatti	Carl Roth	0,031 mg/l	0,53 mg/l

Ajoittaiset päästöt ovat lähteissä määritelty joko yleisesti vesiympäristöille tai maalle vedelle. Ammoniakin kohdalla ajoittaisen päästön PNEC-arvo on määritelty merivedelle. Hydratsiinin osilta ajoittaisen päästön rajalle on vaikeampi löytää dataa, 0 mg/l raja-arvo on tulkinnanvarainen. Mittausteknisesti tarkasteltuna raja voisi tarkoittaa kaikkia pitoisuuksia, jotka ovat vähintään 500 µg/l, mutta voidaan ilmoittaa vain milligramman tarkkuudella. Esimerkiksi 499 µg/l olisi kuitenkin verrattain kaukana arvosta 0,06 µg/l.

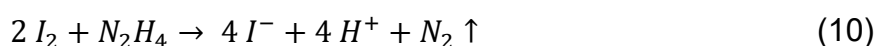
Olkiluoto 3 -laitosyksikön kemikaalipäästöt vesiin hydratsiinin ja ammoniakin osilta ovat ajoittaisia. Tätä tarkastellaan lisää kappaleessa 4.4.

3.4 Analytiikka

Typpiyhdisteitä voidaan määrittää eri analyttisin menetelmin Teollisuuden Voiman laboratoriossa. Kaikki menetelmät ovat validoituja. Tässä kappaleessa käydään lyhyesti analytiikan periaate. Eriteltyä analytiikkaa on käytetty tämän työn kokeellisessa osuudessa.

3.4.1 Hydratsiini

Hydratsiinipitoisuus määritetään jodimetrisellä hapetus-pelkistytitrauksella. Happamissa ja puskuroiduissa olosuhteissa hydratsiini hapettuu vedyksi ja typeksi jodin vaikutuksesta reaktioyhtälön 10 mukaisesti. (Kiiski & Salminen 2020.)



Titrauksen aikana seurataan systeemin redox-potentiaalia. Titrauksen päättymispisteen jälkeen liuoksen pelkistymispotentiaali nousee, koska liuoksessa ei ole enää hydratsiinia, joka laskee pelkistymispotentiaalia. Titraukseen kuluneesta jodin määrästä voidaan laskea yhtälön 11 avulla liuoksessa olleen hydratsiinin pitoisuus. (Kiiski & Salminen 2020.)

$$\frac{VEQ \cdot c \cdot 0,5 \cdot M}{m} \cdot 1\,000 \quad (11)$$

missä

<i>VEQ</i>	titrauksessa kulunut jodiliuoksen määrä (ml)
<i>c</i>	jodiliuoksen konsentraatio (mol/l)
<i>0,5</i>	moolivastaavuuskerroin $I_2 \rightarrow N_2H_4$
<i>M</i>	hydratsiinin molekyylimassa 32,05 g/mol
<i>m</i>	titraukseen punnittu näytemäärä (g)
<i>1 000</i>	muuntokerroin g/kg \rightarrow mg/kg.

Menetelmän määrittysalaraja on 40 μ g/kg ja mittausepävarmuus 8 %. (Kiiski & Salminen 2020.)

3.4.2 Ammoniakki

Ammoniakki määritetään fotometrisesti soveltamalla standardia SFS 3032. Ammoniumioni muodostaa pH-arvossa 10,8–11,4 hypokloriitin kanssa monokloroamiinin nitroprussidin katalysoimana. Monokloroamiini muuttuu indofenoliniseksi fenolin ja ylimääräisen hypokloriitin läsnä ollessa. Liuoksen värin voimakkuus riippuu näytteessä olevan ammoniakkin määrästä. Spektrofotometrillä näytteen läpi kohdistetaan 630 nm aallonpituista valoa ja näytteen absorbanssi mitataan. (SFS 3032 1976, 1) Liuos absorboi valoa ja absorbanssi on suoraan verrannollinen näytteen värin voimakkuuteen ja täten ammoniakkin määrään. Absorbanssia verrataan tunnettujen liuosten pitoisuuksiin (standardit), jolloin saadaan käsitys liuoksen sisältämästä ammoniakista.

Laitteistona toimii Shimadzu 1800 UV/VIS-spektrofotometri. Menetelmän määrittämissalaraja on 0,05 mg/l, mittausalue 0,1–1 mg/l ja mittausepävarmuus 9 %.

3.4.3 Ionit

Kationit ja anionit voidaan määrittää kromatografisesti ionikromatografilla. Kationit tai anionit voidaan määrittää liuoksesta ajamalla näyte ioninvaihtomateriaalin läpi, jossa eri ioneilla on eri pidättyvyys kolonnimateriaaliin. Ionit kulkeutuvat kolonnissa eri nopeuksilla affiniteettinsa perusteella. Ionien erottelun jälkeen ionikromatografi mittaa johtokykyksignaalin detektorilla. Detektorin tuottamaa vastetta näytteelle verrataan tunnettujen liuosten vasteisiin, jolloin saadaan käsitys näytteen ionikonsentraatiosta. Retentioajan perusteella voidaan päätellä mikä ioni on kyseessä.

Kationien ionikromatografi on Metrohm 940 Professional IC Vario. Määritettävät kationit ovat natrium, ammonium, kalium, kalsium ja magnesium. Menetelmälle on validoitu kaksi eri standardisuoraa: 1–8 ppb ja 8–60 ppb. Mittausepävarmuus suuremmalla suoralla on kationista riippuen 4–10 %.

Anionien ionikromatografi on Thermo Fisher Scientific Dionex Integriion. Määritettävät anionit ovat fluoridi, kloridi, sulfaatti ja nitraatti. Anionien analysointiin on myös kaksi eri standardisuoraa, 1–8 ppb ja 8–60 ppb. Mittausepävarmuudet ovat fluoridille 7 %, kloridille ja sulfaatille 12 %. Epävarmuudet ovat samat molemmille standardisuorille. Nitraatille ei ole määritelty mittausepävarmuutta.

3.4.4 Kokonaistyyppi

Vesinäytteen kokonaistyyppipitoisuus määritetään Shimadzu L-sarjan TOC/TN-yhdistelmäanalysaattorilla. Analyysissä näytteen tyyppiyhdisteet poltetaan 720 °C:ssa typpimonoksidiksi. Typpimonoksidi reagoi otsonin kanssa, jonka jälkeen typen määrä analysoidaan kemiluminesenssidetektorilla. (SFS-EN ISO 20236 2021, 7–8.) Detektorin vastetta verrataan tunnettujen liuosten vasteeseen.

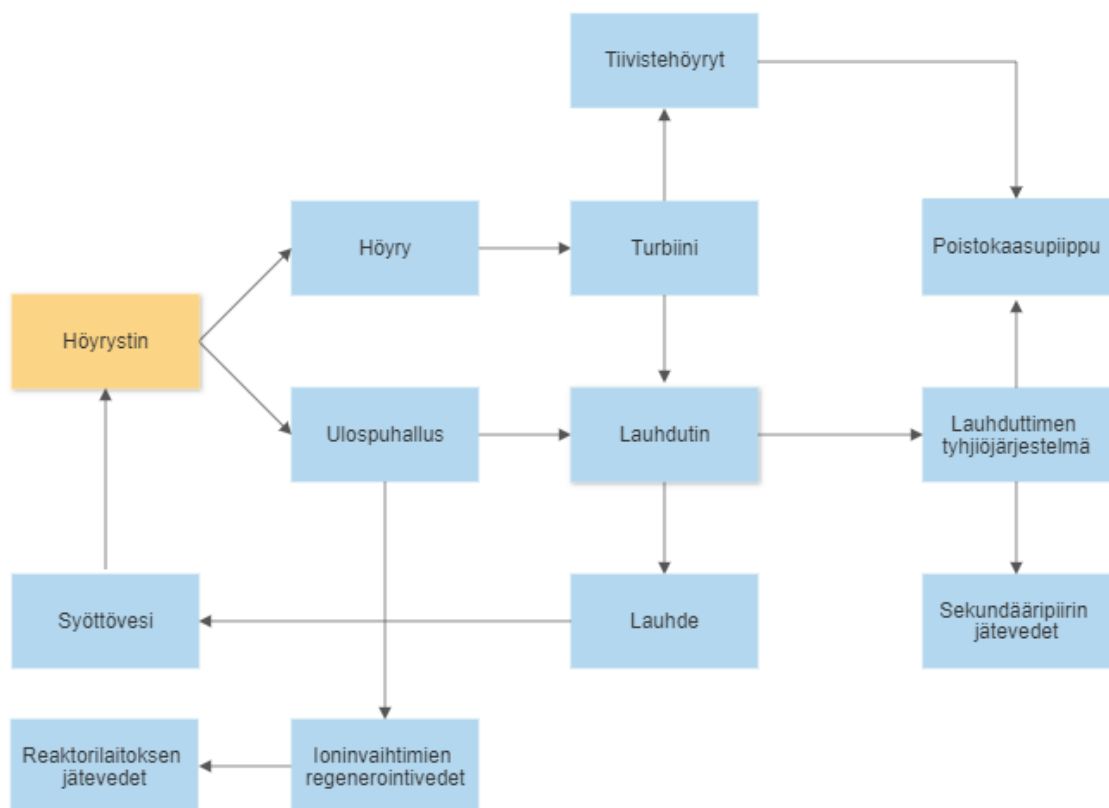
Kokonaistypen määrittämiseen lukeutuu nitriitti, nitraatti, ammonium ja orgaaninen tyyppi (SFS-EN ISO 20236 2021, 6.). Tähän ei lukeudu liuennut kaasumainen tyyppi N₂, jota voi syntyä hydratsiinin hajotessa prosessissa. Kaasumainen tyyppi N₂ ei ole työn kannalta oleellinen yhdiste.

Kokonaistypen määrittämisen raja-arvo on 0,07 mg/l. Mittausalueita on kaksi: 0,05–0,7 mg/l ja 0,7–3,0 mg/l. Työssä käytetään suurempaa mittausaluetta, jonka epävarmuus on 10 %.

4 PÄÄSTÖT

Päästöt prosessista ympäristöön kulkevat Olkiluoto 3 -laitosyksiköltä pääosin kolme eri reittiä pitkin. Pääosa ammoniakista poistuu lauhduttimen ilmanpoistojärjestelmän kautta poistokaasupiippuun, lauhduttimen tyhjiöjärjestelmän pumppujen imemänä. Sekundääripiirin vesivuodot ovat toinen tyyppiyhdisteiden päästöreitti. Lisäksi pieni osa sekundääripiirin typestä päätyy primääripiirin jätevesiin. Kuviossa 4 on esitelty mahdollisimman yksinkertainen prosessikaavio tyyppiyhdisteiden päästöreiteistä.

Primääri- ja sekundääripiireistä muodostuvat jätevedet kerätään ja käsitellään eri järjestelmiin. Käsitellyt ja luvitetut jätevedet lasketaan mereen. Kaasumaiset päästöt ohjataan poistokaasupiippuun. Tässä kappaleessa käydään läpi ammoniakkin ja hydratsiinin reitit ulos laitokselta, arvioidaan päästömääriä ja pohjustetaan PNEC-järjestelmä päästöjen ohjauksessa.



KUVIO 4. Tyyppiyhdisteiden päästöreitit.

4.1 Päästöreitit

4.1.1 Sekundääripiirin päästöt

Prosessivuotojen käsittelyjärjestelmä kerää, puhdistaa ja käsittelee valvomattoman puolen nesteet. Tämän työn kannalta olennaisimmat jätevedet tulevat turbiinirakennuksesta. Turbiinirakennuksen vuodot sisältävät täyssuolanpoistettua vettä sekä prosessi- ja talousvettä. Myös apukattilarakennuksen vuodot sisältävät prosessivettä, jossa on ammoniakkia ja hydratsiinia.

Tehoajon aikana merkittävimmät jatkuvat vuodot tulevat tiivistehöyryistä ja näytteenotoista. Epäjatkuvista tai satunnaisista vuodoista merkittävin tulee lauhteen suodatusjärjestelmän huuhtelusta. Ylös- ja alasajojen aikana vuotoja tulee enemmän, mutta enimmäkseen demineralisoitua vettä. Myös käyttöönoton testit vaikuttavat paljon vuotomääriin.

Laitoksen käyttöönoton kokemusten perusteella turbiinilaitoksen jätevesiä syntyy noin 60 m³ päivässä. Vuorokauden aikana jätevesien lähteet ovat:

- Hapan johtokyvyn näytteenotto 8 m³
- Käytönaikaiset menetykset 47,8 m³, joihin lukeutuu esimerkiksi:
 - manuaaliset näytteenotot
 - vesikemian säädöt
 - apuhöyrykattilan ulospuhallus
 - lauhteen mekaanisen puhdistussuodatusjärjestelmän puhdistus
- Lauhduksen tyhjiönmuodostus 2,0 m³
- Keskusilmanvaihdon viemärit 1,2 m³
- Turbiinipuolen jätevesiin laskevat ydinsaarekkeen viemärit 0,5 m³

Vuotovedet puhdistetaan lietteen- ja öljynerottimilla, jonka jälkeen vesi ohjataan erilliseen käsittelykammioon. Tässä vaiheessa automatisoitu pH-mittaus, sekoitus ja kemikaalisyöttö säätää jäteveden pH:n sopivaksi natriumhydroksidilla ja rikkihapolla. Ulospumpauksen pH-raja on 5,5–10. Tämän jälkeen vedestä otetaan näyte, josta määritetään hydratsiinipitoisuus, pH ja sähkönjohtokyky. Jos

hydratsiinipitoisuus on yli 200 ppb, vesi käsitellään vetyperoksidilla, joka hajottaa hydratsiinin kaliumpermanganaatin katalysoimana. (Nitschke & Eskofier 2019.)

Labvantage-ohjelmalla haettujen näytteiden perusteella turbiinirakennuksen prosessivuotojen keräilyjärjestelmästä on laskettu mereen 39 061 m³ vuonna 2022. Järjestelmästä mitataan hydratsiini ennen ulospumppausta, jonka raja on 200 ppb. Titrauksen määräysraja on 40 ppb. Monessa näytteessä pitoisuus on alle 40 ppb. Näytehaun perusteella hydratsiinia on laskettu mereen vuonna 2022 alle 2,5 kg, joka on typpinä alle 2,2 kg. Järjestelmästä ei mitata ammoniakkaa, joka olisi olennainen tieto typpipäästöjen kannalta.

4.1.2 Primääripiirin päästöt

Primääripiirin jätevedet koostuvat reaktorin jäähdytysjärjestelmästä, ydinteknisistä apujärjestelmistä, reaktorialtaasta, käytetyn polttoaineen altaasta sekä muista mahdollisesti kontaminoituneista vesistä, kuten lattiakaivoista, huuhteluista, pesuista ja dekontaminoinnista. Järjestelmä on erillinen sekundääripiirin jätevesien käsittelystä, koska se sisältää radioaktiivista ainesta, joka tulee käsitellä ja puhdistaa ennen ulospumppausta. Primääripiirin nestemäisten jätteiden varastointijärjestelmä kerää jätteet kolmeen eri ryhmään radioaktiivisuuden ja kemiallisten ominaisuuksiensa mukaan. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat primääripiirin nesteet. Nämä jätevedet sisältävät booria. Ryhmän yksi vesien aktiivisuustaso on 3,7–3 700 Bq/cm³. Toiseen ryhmään kuuluvat mahdollisesti kontaminoituneet nesteet laitokselta, kuten lattiavesitykset ja jätteen dekontaminoinnissa kulunut vesi. Toisen ryhmän aktiivisuustaso on alle 3,7 Bq/cm³. Ryhmään kolme kuuluu ei-kontaminoituneet nesteet. (Collas 2022.)

Primääripiirin jätevesien ryhmään kolme pääsee pieni osa sekundääripiirin ammoniakista. Höyrystimen ulospuhalluksessa osa syöttövedestä ulospuhalletaan, jotta höyrystimien epäpuhtaus- ja mineraalipitoisuudet pysyvät raja-arvojen alapuolella. Ulospuhalluksessa vesien paine lasketaan ja jäähdytetään, höyry ohjataan syöttövesisäiliöön ja vesi mekaanisen suodattimen, kationi- ja sekaionivaihtimien läpi mainitussa järjestyksessä lauhduttimeen. Kukin puhdistuksen vaihe voidaan tarvittaessa ohittaa. Ioninvaihtimien jälkeen järjestelmässä on vielä

hartsiloukku, joka estää irronneen ioninvaihtohartsin pääsyn lauhduttimeen. Poikkeuksellisesti ulospuhallus voidaan ohjata primääripiirin jätevesiin, jos esimerkiksi havaitaan radioaktiivisuutta, mikä viittaa höyrytimen tuubivuotoon. Lisäksi ioninvaihtimien regenerointivedet ohjataan primääripiirin jätevesiin. Erityisesti kationivaihtimien regenerointivedet sisältävät runsaasti ammoniumia. Kationivaihdin regeneroidaan neljän viikon välein. (Eskofier 2022.)

Näytehaun perusteella vuonna 2022 primääripiirin jätevesiä laskettiin mereen 3 423 m³. Jätevettä lasketaan mereen kahdesta eri monitorointitankista. Ennen ulospumppausta näytteestä mitataan hydratsiini, mutta ei ammoniakkia. Hydratsiinin määrittämisraja on 40 ppb, lähes jokaisen näytteen analyysituloksella on alle 40 ppb. Tämän perusteella hydratsiinia on laskettu mereen vuonna 2022 primääripiirin jätevesityksinä alle 160 grammaa, joka on typpikuormana alle 140 grammaa. Primääripiirin jätevesien pH on noin 6,2–8,2. Tässä pH-arvossa ammoniakki esiintyy enimmäkseen ympäristölle vähemmän haitallisessa ammoniummuodossa.

4.1.3 Päästöt poistokaasupiipun kautta

Lauhduksen tyhjiöjärjestelmä poistaa lauhtumattomat kaasut lauhduttimelta sekä poistaa vuotoilmaa lauhduttimesta ja turbiineista. Tyhjiön muodostuminen on tärkeää turbiinin hyödyntämisen entalpian pienenemisen kasvattamisen kannalta. Tyhjiöjärjestelmä poistaa ilman, inerttikaasujämien (ammoniakki) ja höyryn seoksen lauhduttimesta. (Moshayyedi 2014.)

Tyhjiöjärjestelmän pumppu imee kaasun sisäänsä, puristaa sen kokoon ja syöttää erottimeen. Erotin on säiliö, jossa on neste- ja kaasufaasi. Erotimesta poistettu ilman ja höyryn seos johdetaan ilmanpoistojärjestelmään, joka päättyy lopulta poistokaasupiippuun. Tyhjiöjärjestelmän nesterengas alipainepumppu käyttää toimintaansa vettä, joka on peräisin erottimen nestefaasista. Erottimen neste puolestaan on peräisin täyssuolanpoistetun veden jakelujärjestelmästä. Erottimen nestefaasi voidaan tarvittaessa vesittää turbiinilaitoksen jätevesiin. (Moshayyedi 2014.) Tämä neste saattaa sisältää paljon ammoniakkia, joka liukee lauhduttimesta imetyistä kaasuista.

4.2 Ammoniakkipäästöjen arviointi

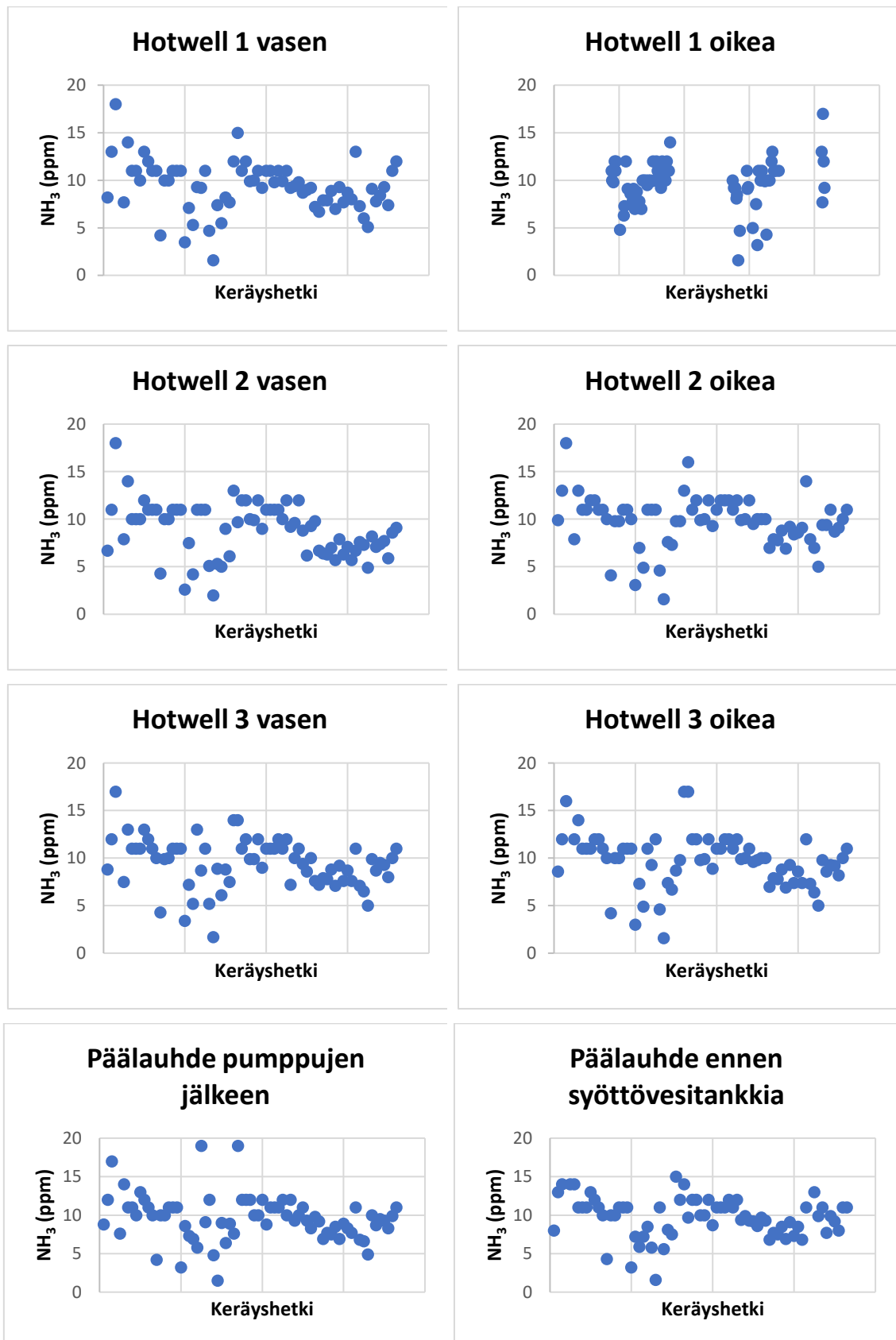
Ennen kuin voidaan arvioida ammoniakkipäästömääriä, tulee tarkastella pitoisuuksia järjestelmissä, jotta saadaan kuvaa, mistä jätevedet koostuvat. Laitos ei vielä tämän lopputyön aikana toiminut kunnolla suunnitteluarvojensa mukaisesti, joten kootut pitoisuudet ovat prosessivesien laadunvalvonnasta saatuja pitoisuuksia. Käydään samalla lyhyesti läpi prosessin toimintaa.

4.2.1 Pitoisuudet järjestelmissä

Kaikille kolmelle matalapaineturbiinille on oma lauhduttimensa. Höyry johdetaan yläkautta lauhduttimeen, jossa se virratessaan alaspäin jäähdystuubien lomitse lauhtuu takaisin vedeksi. Lauhtunut höyry eli lauhde ohjautuu lauhduttimen alaosan ns. Hotwell-vesitilaan. Lauhde pumpataan lauhduttimista matalapaine-esilämmittimien ja mekaanisen lauhteenpuhdistussuodatusjärjestelmän kautta syöttövesisäiliöön.

Sekundääripiirin kemian valvontaan kuuluu ammoniakkin mittaukset päälauhteesta kaikista Hotwell-lohkoista, päälauhdepumppujen jälkeen ja ennen syöttövesitankkia.

Hotwell-lohkoista otetuista näytteistä mitataan ammoniakki. Kuvioissa 5–12 on kolmen Hotwell-lohkon ja päälauhteen ammoniakitulokset vuodelta 2022. Kuvioiden vaakakseleilla on näytteen keräyshetki liukuvana vuoden alusta vuoden loppuun.



KUVIOT 5-12. Vuoden 2022 mitatut ammiokittulokset.

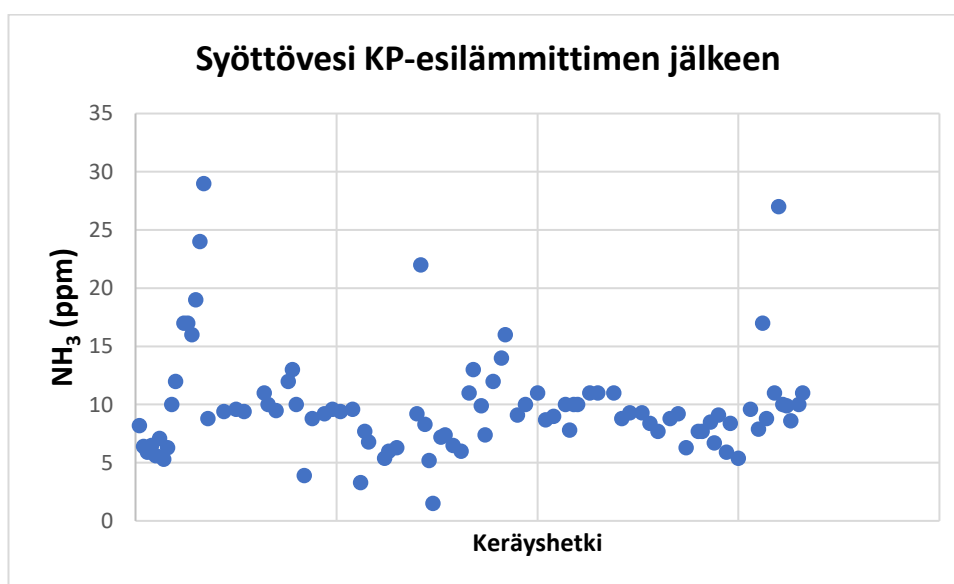
Taulukoidaan yllä mainituista järjestelmistä vuoden 2022 mitattujen ammiokittien keskiarvot ja -hajonnat.

TAULUKKO 2. Mitattujen ammoniakkin keskiarvot ja -hajonnat vuonna 2022.

Järjestelmä	keskiarvo (ppm)	Keskihajonta (ppm)
Hotwell 1 vasen	9,33	2,67
Hotwell 1 oikea	9,64	2,49
Hotwell 2 vasen	8,84	2,80
Hotwell 2 oikea	9,79	2,68
Hotwell 3 vasen	9,47	2,59
Hotwell 3 oikea	9,72	2,78
Päälauhdepumppujen jälkeen	9,62	2,95
Ennen syöttövesitankkia	9,88	2,87

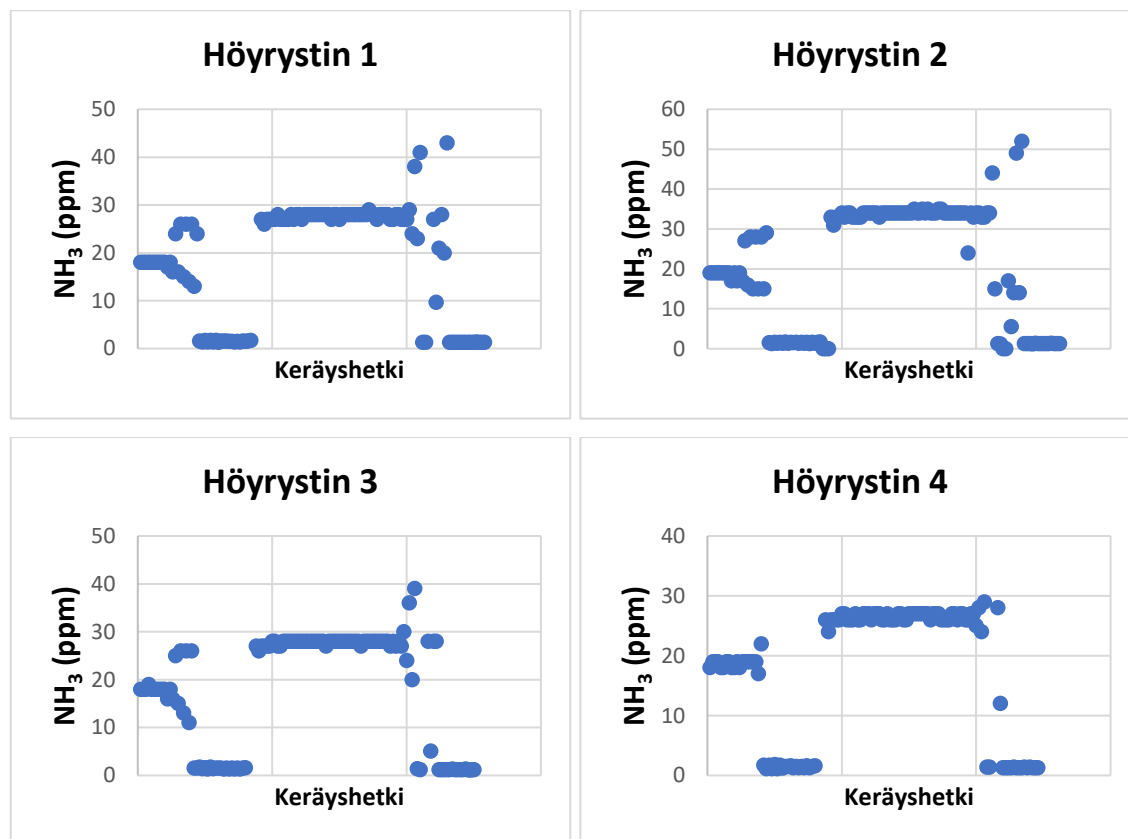
Hydratsiinin ja käyttöönoton ammoniakkin syöttö tapahtuu päälauhdepumppujen jälkeen. Lauhteen matalissa lämpötiloissa hydratsiini ei kuitenkaan hajoa ammoniakiksi. Seuraava hydratsiinin annostelukohda on syöttövesipumppujen jälkeen, jossa lämpötila riittää hydratsiinin hajoamiseen. Lisäksi hydratsiinia syötetään täyssuolanpoistettuun veteen, jota lisätään korvausvetenä lauhduttimeen.

Ammoniikki mitataan syöttövesijärjestelmästä, korkeapaine-esilämmittimien jälkeen, jossa lämpötila on 230 °C. Tämä lämpötila riittää hydratsiinin hajoamiseen. Kuviossa 13 on vuoden 2022 aikana mitatut ammoniakkipitoisuudet syöttövesijärjestelmästä korkeapaine-esilämmittimien jälkeen.



KUVIO 13. Ammoniakkipitoisuus syöttövedessä.

Kuvioissa 14–17 on höyrystimistä mitatut ammoniakkipitoisuudet. Kuvioissa näkyvät suuremmat pitoisuudet ovat säilöntää varten jätetyt pitoisuudet. Höyrystimissä on myös paljon hydratsiinia seisakin aikana.



KUVIOT 14-17. Höyrystimien ammoniakkipitoisuudet.

Höyrystimien suunniteltu ammoniakkipitoisuus tehoajolla on 1,5 ppm. Ulospuhaluksessa valtaosa ammoniakista jää ioninvaihtohartseihin, joista se huuhdellaan lopulta primääripiirin jätevesiin. Mekaanisen suodatuksen ja ioninvaihtimien jälkeen on otettu joitakin näytteitä vuoden 2022 aikana, joista on määritetty ammoniakki. Näiden perusteella ammoniakki jää kokonaan kationinvaihtohartsiin.

Arvoihin vaikuttaa paljon laitoksen käyttötila. Vuoden 2022 aikana laitos on ajettu lukuisia kertoja alas. Myös käyttöönoton testit vaikuttavat pitoisuuksiin.

4.2.2 Arviot päästöistä

Hydratsiini käsitellään ennen ulospumppausta, joten tarkastellaan vain ammoniakkia. Kappaleessa 4.1.1 mainituissa sekundääripiirin päästöissä ammoniakkia on käytönaikaisissa vuodoissa 10 ppm (47,8 m³) ja lauhduttimen tyhjiön vesityksissä (2 m³) jopa 1 000 ppm. Näissä on ammoniakkia yhteensä 2 478 grammaa, joten ammoniakkia on 60 m³:n erässä noin 41,5 ppm pitoisena. Ylimääräistä ammoniakkikuormaa syntyy vielä happaman johtokyvyn näytteenottojärjestelmän viikoittaisesta huuhtelusta (8 m³/d, 10 ppm), joka on 560 grammaa viikossa. Keran viikossa 60 m³ jätevesierässä on siis 51 ppm ammoniakkia.

Höyrystimien kokonaisulospuhallusvirtaus on 1 % syöttöveden virtauksesta tehoajolla eli noin 24 kg/s. Ioninvaihdolla käsiteltävä massavirta on noin 19,6 kg/s. Ammoniakkia menetetään ioninvaihtohartsiin päivässä noin 2,6 kg, kun höyrystimissä pitoisuus on 1,5 ppm. Tämä ammoniakki päätyy lopulta primääripiirin jätevesiin.

Hydratsiiniliuosta (15 p-%) on syötetty päivässä noin 160 litraa, tämä on noin 24 kiloa puhdasta hydratsiinia. Hydratsiini hajoaa kokonaan ammoniakiksi ja typeksi reaktioyhtälön 2 mukaan. Oletetaan että kaikki muodostunut ammoniakki poistuu kierrosta ja päästetään ympäristöön. Reaktioyhtälön 2 mukaan syötetystä hydratsiinista muodostuu noin 17 kg ammoniakkia.



Läpikäydyistä päästöreiteistä jäljelle jää poistokaasupiippu, jota kautta vuorokaudessa poistuu jäljelle jäävä 11,9 kg ammoniakkia. Jos poistokaasupiipussa on virtaus 200 000 m³/h, niin ammoniakkipitoisuus piipussa on noin 2,5 mg/m³. Pitoisuus on ainoastaan karkea arvio.

Tavoitteena on laskea hydratsiinin syöttöä vähentämällä lauhduttimen tyhjiöjärjestelmän lauhduttimesta imettävää ilmaa. Tällöin menetetään vähemmän ammoniakkia poistokaasupiipun kautta ja tarve syöttää hydratsiinia laskee. Teoreettinen tavoite hydratsiinin syötölle on 120 litraa vuorokaudessa. (Tompuri 2023.)

Ammoniakin suunnittelupitoisuuksilla menetetään sama määrä ammoniakkia höyrystimien ulospuhalluksen ja sekundääripiirin vuotojen kautta. Tällöin poistokaasupiipun kautta poistuvassa kaasussa olisi noin $1,6 \text{ mg/m}^3$ ammoniakkia.

Hydratsiinin vuorokausittaisella 120 litran kulutuksella vuotuinen käyttö on noin $43,8 \text{ m}^3$. Typpinä (N_2) tämä on noin 5,7 tonnia vuodessa.

Tässä on oletuksena ammoniakin lisäyksen ja poistuman tasapaino. Oletuksena on myös, että hydratsiini hajoaa vain ammoniakiksi ja typpikaasuksi, vaikka todellisuudessa hydratsiini voi hajota lukuisilla eri tavoilla ja sitä kuluu myös pieni määrä jäännöshapen sitomiseen. Arvio liittyy tehoajon päästöihin. Käyttöönoton aikaisia päästöjä on vaikeampi arvioida. Hydratsiinia ja ammoniakkia on kulunut laitoksen säilöntään, ylös- ja alasajoihin sekä lukuisiin käyttöönoton testeihin. Pelkästä mitatusta pH-arvosta ei saada laskettua vesien ammoniakkipitoisuutta riittävällä tarkkuudella. Lisäämällä ammoniakin ja kokonaistypen analyysit jätevesien analyysihin saataisiin tarkempaa tietoa typpipäästöistä.

4.3 Laimentuminen

Lauhduttimeen syötetään täyssuolanpoistetun veden jakelujärjestelmästä korvausvettä noin 60 m^3 vuorokaudessa. Voidaan ajatella, että tämä määrä vettä poistuu vesi-höyrykierrosta vuorokausittain esimerkiksi näytteenottojen yhteydessä. Nestemäinen vesi ohjataan turbiinirakennuksen prosessivuotojen keräilyjärjestelmään, jossa vesi voidaan käsitellä säätämällä pH-arvoa ja hajottamalla hydratsiini. Vuotojenkeräilyjärjestelmän tilavuus yhdessä puskurisäiliön kanssa on 300 m^3 , tästä voidaan pumpata ulos aaltoilualtalle $60 \text{ m}^3/\text{h}$. OL3 aaltoilualtaan tilavuus on noin $3\,000 \text{ m}^3$ perusvedenkorkeuden ollessa $+0,00$ (N60). Aaltoilualtalta vesi siirtyy edelleen poistovesitunneliin ja sitä kautta mereen. Poistovesitunnelin poikkileikkauspinta-ala on 64 m^2 ja pituus 200 m, jolloin tunnelin tilavuus on $12\,800 \text{ m}^3$.

Vuotojenkeruujärjestelmän säiliöt tyhjennetään aaltoilualtaaseen vasta niiden täytyttyä. Merivesipumput nostavat jäähdytysvettä merestä ja vesi valuu imujuokuttimen omaisesti lauhduttimien läpi aaltoilualtaaseen ja edelleen

poistovesitunnelin kautta mereen. Korkea-ammoniakkipitoista poistovettä voidaan pumpata hitaammalla pumppausvauhdilla aaltoilualtaaseen, jossa se laimenee ja poistuu mereen sellaisina pitoisuuksina, ettei sillä ole ympäristön kannalta paikallista vaikutusta. Meriveteen päästyään ammoniakki laimenee edelleen. Kuviossa 18 on kuvattu sekundääripiirin prosessivuotojen kulkeutuminen prosessista meren.



KUVIO 18. Tyypiyhdisteiden kulkeutuminen prosessista meren.

Ammoniakin kulkeutumisen, laimentumisen ja päästöjen kannalta lisäarvoa ei tuo prosessikaavioiden tarkastelu. Tarkastelu voidaan tehdä suuremmissa mittakaavoissa. Oleellista on tietää, paljonko prosessivuotojen keräilyjärjestelmässä on ammoniakkia, paljonko sitä pumpataan aaltoilualtaaseen ja poistovesitunneliin. Veden ajatellaan olevan prosessivettä vielä poistovesitunnelissa. Näin ollen eri tyypiyhdisteiden laimentumiseen voidaan huomioida aaltoilualtaan ja poistovesitunnelin tilavuudet. Prosessivesien tyypiyhdisteet muuttuvat päästöiksi siis vasta, kun vesi siirtyy poistovesitunnelista mereen.

4.4 PNEC-järjestelmä prosessin ohjauksessa

PNEC-järjestelmää voidaan hyödyntää Olkiluoto 3 -laitosyksikön prosessin ohjaukseen. Prosessin kannalta PNEC-arvo on merkittävä vasta kun hydratsiinia tai ammoniakkia sisältäviä päästövesiä lasketaan mereen. Päästövesiä voidaan

laimentaa tai neutraloida, mikäli havaitaan veden sisältämän kemikaalipitoisuuden olevan yli kyseisen kemikaalin PNEC-arvon.

Kemikaalien syöttöä ja laimenemista voidaan kuvata kaavalla 12, joka kuvaa aineen laimenemista järjestelmässä, kun tiedetään alkuperäinen pitoisuus, syötettävä pitoisuus sekä massa. Kaavaa käytetään eri muodossa boorikonsetraatioiden laimentamiseen ja se on alun perin erään laimennoksiin liittyvän differentiaaliyhtälön ratkaisu.

$$B_{cf} = \left(B_{ci} + \left(e^{M/M_{rcs}} - 1 \right) B_{ca} \right) e^{-M/M_{rcs}} \quad (12)$$

missä

B_{cf}	aineen lopullinen pitoisuus järjestelmässä
B_{ci}	aineen lähtöpitoisuus järjestelmässä
M	syötetty massa
M_{rcs}	järjestelmän kokonaismassa
B_{ca}	syötetyn aineen konsentraatio

Kemikaalin laimentumista prosessivuotojen keräilyjärjestelmästä mereen voidaan kuvata kaavalla 12 kahdella eri laimentumisen vaiheella. Kemikaali laimenee ensin siirtyessään vuotojenkeruujärjestelmästä aaltoilualtaaseen ja toisen kerran virratessaan aaltoilualtaalta poistovesitunneliin.

Syötetyn aineen massana voidaan käyttää pumpattua päästöveden määrää ja konsentraationa mitatun tai oletetun kemikaalin pitoisuutta. Järjestelmän kokonaismassana voidaan pitää aaltoilualtaan tai poistovesitunnelin vesimassa. Koska kemikaali laimenee kahdessa eri vaiheessa, kaavalla saatu pitoisuus aaltoilualtaassa voidaan sijoittaa kaavaan uudestaan ja vaihtaa massaksi poistovesitunnelin massa.

Todellisuudessa pumppujen tyhjentäessä vuotojenkeruujärjestelmän vettä aaltoilualtaaseen, kaikki kemikaali ei ehdi sekoittua tasaisesti aaltoilualtaaseen vaan virtaus johdattaa sitä kohti poistovesitunneliä ja merta. Sama ilmenee, kun vesi virtaa aaltoilualtaasta poistovesitunneliin.

4.4.1 Hydratsiinin laimeneminen

Hydratsiinin PNEC-arvo merivedessä on Euroopan kemikaaliviraston mukaan 0,06 ppb. Käytetään tätä arvoa ajoittaisen päästörajan sijasta, sillä tämä arvo on pienempi. Meressä ei ole hydratsiinia, joten lähtöpitoisuus on nolla. Ulospumpauksen raja hydratsiinin osilta on 200 ppb. Asetetaan arvot kaavaan 12 esimerkiksi:

$$B_{cf} = (B_{ci} + (e^{M/M_{rcs}} - 1) B_{ca}) e^{-M/M_{rcs}} \quad (12)$$

$$B_{cf} = \left(0 + \left(e^{60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 3 \cdot 10^6 \text{ kg}} - 1 \right) 200 \text{ ppb} \right) e^{-60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 3 \cdot 10^6 \text{ kg}}$$

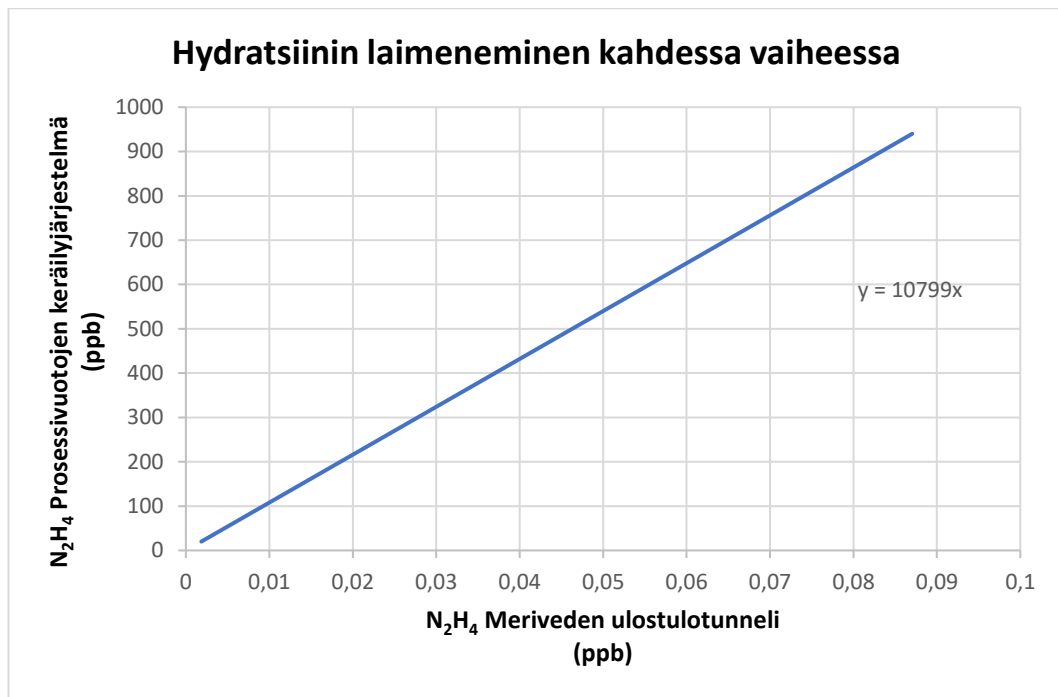
$$B_{cf} = 3,96 \text{ ppb}$$

Tämän perusteella 200 ppb pitoinen hydratsiiniliuos laimenisi noin 4,0 ppb pitoiseksi aaltoilualtaassa. Saatu pitoisuus voidaan syöttää kaavaan uudestaan ja laskea pitoisuus poistovesitunnelissa.

$$B_{cf} = \left(0 + \left(e^{60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 12,8 \cdot 10^6 \text{ kg}} - 1 \right) 3,96 \text{ ppb} \right) e^{-60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 12,8 \cdot 10^6 \text{ kg}} \quad (12)$$

$$B_{cf} = 0,02 \text{ ppb}$$

Tämän perusteella PNEC-rajaa ei saavuteta eikä hydratsiinilla ole odotettavissa paikallista vaikutusta. Kuviossa 19 on hydratsiinin laimenemista kuvaava suora.



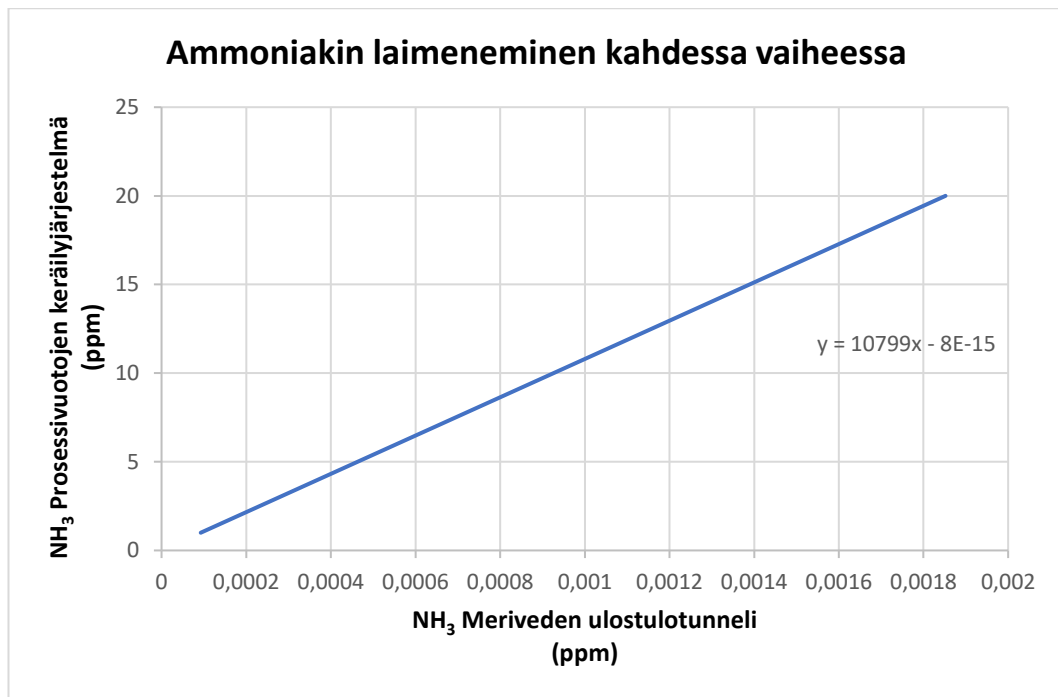
KUVIO 19. Hydratsiinin laimeneminen.

Hydratsiinin PNEC-raja tulee vastaan, kun prosessivutojen keräilyjärjestelmässä on hydratsiinipitoisuus noin 650 ppb. Ulospumppauksen raja on 200 ppb.

Sekundääripiirin jätevesiä voidaan pumpata aaltoilualtaaseen 60 m³ tunnissa, mikä on sekunnissa 16,7 kg. Merivettä pumpataan laitokselle 57 m³ sekunnissa. Jos ajatellaan hydratsiinipitoisen jäteveden laimentuvan 57 m³:n virtaukseen ja edelleen tämän virtausmäärän laimenevan poistovesitunneliin, niin tunnelissa PNEC-raja saavutetaan vasta, kun jätevesien hydratsiinipitoisuus on noin 4 600 ppb.

4.4.2 Ammoniakin laimeneminen

Ammoniakin PNEC-arvo merivedessä on Euroopan kemikaaliviraston mukaan 1 ppb. Lasketaan ammoniakin laimeneminen kahdessa eri vaiheessa ja oletetaan meriveden ammoniakkipitoisuuden olevan nolla. Kuviossa 20 on ammoniakin laimenemista kuvaava suora.



KUVIO 20. Ammoniakin laimeneminen.

Ammoniakin PNEC-raja saavutetaan, kun prosessivuo-tojen keräilyjärjestelmässä on ammoniakkia noin 11 ppm. Ajoittaisten päästöjen raja 89 ppb, joka saavutetaan vasta kun jätevesien ammoniakkipitoisuus on noin 960 ppm.

Toisin kuin hydratsiinia, ammoniumia on entuudestaan merivedessä. KVVY Tutkimus Oy:n vuoden 2022 tutkimuksen perusteella ammoniumtyppi on usealla mitauskerralla ollut alle määrittäysrajan 3 ug/l, kuitenkin lähes aina alle 10 ug/l. Jos ajatellaan meriveden ammoniumpitoisuuden olevan 20 ug/l ja pH-arvon 8, niin ammoniakki on noin 85-prosenttisesti ammonium-muodossa, jolloin ammoniakkia voisi merivedessä olla noin 3,5 ppb. Laskenta voidaan suorittaa uudestaan tällä arvolla, oletetaan ammoniakin pitoisuudeksi 10 ppm prosessivuo-tojen keräilyjärjestelmässä:

$$B_{cf} = \left(B_{ci} + \left(e^{M/M_{rcs}} - 1 \right) B_{ca} \right) e^{-M/M_{rcs}} \quad (12)$$

$$B_{cf} = \left(0,0035 \text{ ppm} + \left(e^{60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 3 \cdot 10^6 \text{ kg}} - 1 \right) 10 \text{ ppm} \right) e^{-60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 3 \cdot 10^6 \text{ kg}}$$

$$B_{cf} = 0,201 \text{ ppm}$$

Pitoisuus aaltoilualtaassa noin 0,201 ppm. Lasketaan vielä pitoisuus poistovesitunnelissa.

$$B_{cf} = \left(B_{ci} + \left(e^{M/M_{rcs}} - 1 \right) B_{ca} \right) e^{-M/M_{rcs}} \quad (12)$$

$$B_{cf} = \left(0,0035 \text{ ppm} + \left(e^{60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 12,8 \cdot 10^6 \text{ kg}} - 1 \right) 0,201 \text{ ppm} \right) e^{-60 \cdot 10^3 \text{ kg} / 12,8 \cdot 10^6 \text{ kg}}$$

$$B_{cf} = 0,0044 \text{ ppm}$$

Pitoisuus poistovesitunnelissa noin 4,4 ppb. Ammoniakin PNEC-raja 1 ppb ylittyy. Tässä pitää huomioida, että PNEC-arvo ylittyi jo entuudestaan merivedessä, laitoksen laskennallinen ammoniakkilisäys meriveteen on noin 0,9 ppb.

Ammoniakkipitoisen jäteveden voidaan myös ajatella poistuvan 16,7 kg/s poistamalla jäädytysveden virtaukseen ja siitä poistovesitunneliin. Tällöin PNEC-raja 1 ppb saavutetaan vasta kun jätevesi on noin 770 ppm pitoista.

Esitetyt laskut ja mallinnukset ovat esimerkkejä. Ensin tyyppiyhdisteet laimenevat aaltoilualtaassa, jossa suhteessa ulospumppaukseen yli 3 400 kertainen virtaus kuljettaa osan yhdisteistä poistovesitunneliin, missä yhdisteet laimenevat jälleen turbulentlysti, osan poistuessa jatkuvalla virtauksella mereen. Laskennat ovat melko karkeaa arviota ja niitä voidaan tehdä eri luvuilla ajattelutavasta riippuen.

4.4.3 pH-arvon vaikutus ammoniakin protolysoitumiseen

Ammoniumin (konjugaattihappo) happovakiota merivedessä on määritetty kokeellisesti eri lämpötiloissa ja suolapitoisuuksissa (Clegg & Whitfield 1995). Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy ja KVVY Tutkimus Oy ovat tehneet Teollisuuden Voima Oyj:n toimesta Olkiluodon lähivesien fysikaalis-kemiallisia ja biologisia tarkkailututkimuksia vuodesta 1979 alkaen (KVVY Tutkimus Oy 2023). Näihin kahteen tutkimukseen nojautuen voidaan arvioida ammoniakin ja ammoniumin jakaumaa merivedessä.

Olkiluodon lähivesien vuoden 2022 tarkkailututkimuksen perusteella lähialueen vesien suolapitoisuus on hieman alle 6 ‰, pH on noin $8,0 \pm 0,2$ ja lämpötila on vuodenaikasta riippuen 2–20 °C. Piste, josta näytteet on kerätty, sijaitsee lähellä kohtaa, josta merivesi pumpataan laitoksille (KUVA 3). Meriveden lämpötila nousee lauhduttimissa noin 12 °C. Näiden tietojen perusteella voidaan valita aiemmin viitatusta tutkimuksesta sopiva ammoniumin happovakion kymmenkantainen logaritmi pK_a .

TAULUKKO 3. Ammoniumin happovakioita eri lämpötiloissa 6‰ suolapitoisuudessa (Clegg & Whitfield 1995).

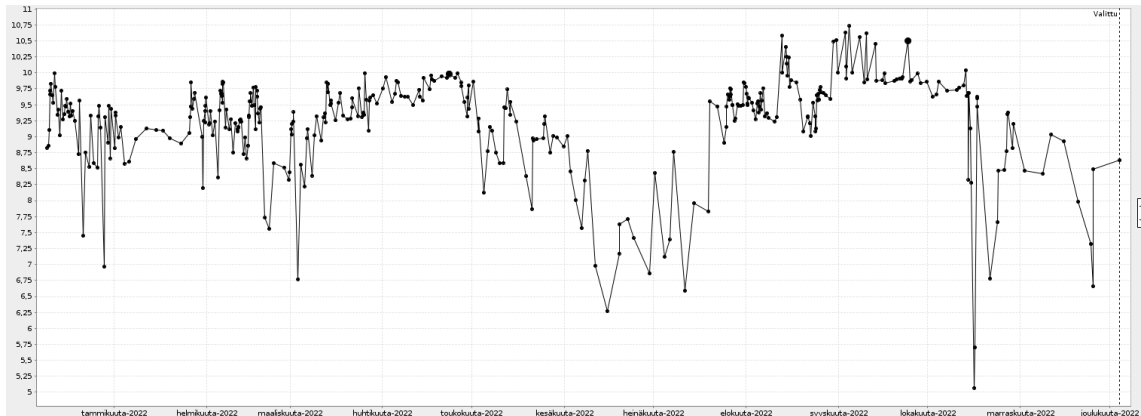
°C	14	16	18	20	22	24
pK_a	9,579	9,512	9,444	9,378	9,312	9,247
°C	26	28	30	32	34	36
pK_a	9,183	9,119	9,056	8,994	8,932	8,871



KUVA 3. Olkiluodon lähivesien näytteenottopaikat (KVY Tutkimus Oy 2023).

Ammoniakin laimenemisen laskentaa prosessivuotojen keräilyjärjestelmästä aaltoiltaalle ja edelleen poistovesitunneliin voidaan jatkaa ottamalla huomioon, kuinka suuri osa ammoniakista protolysoituu vähemmän haitalliseksi ammoniumiksi. Veden pH-arvo vaihtuu oleellisesti siirryttäessä prosessivuotojen

keräilyjärjestelmästä poistovesitunneliin. Vuoden 2022 prosessivuotojen keräilyjärjestelmästä kerättyjen näytteiden pH-arvo on keskimäärin 9,25 (KUVIO 21).



KUVIO 21. Vuoden 2022 prosessivuotojen keräilyjärjestelmän mitatut pH-arvot.

Ammoniumin reaktioyhtälöstä saadun happovakion K_a määritelmästä voidaan ratkaista ammoniakkin ja ammoniumin suhde, joka kuvastaa kuinka suuri osa kokonaisammoniakista on ammoniakkina. Jos laskettu osamäärä $K_a/10^{-pH}$ on yksi, ammoniakkin ja ammoniumin pitoisuudet ovat yhtä suuret. Laskennallisesti tämä ilmenee silloin, kun pH on yhtä suuri, kuin pK_a .

$$\begin{aligned}
 NH_4^+ + H_2O &\rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ & (8) \\
 \Rightarrow K_a &= \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}, pH = -\log[H_3O^+] \\
 \Leftrightarrow K_a &= \frac{[NH_3]10^{-pH}}{[NH_4^+]} \\
 \Leftrightarrow \frac{K_a}{10^{-pH}} &= \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}
 \end{aligned}$$

Jos käytetään 20-celsiusasteen K_a -arvoa suolapitoisuudessa 6 ‰ ja sijoitetaan kaavaan 8 pH-arvo 9,25 (vuoden 2022 keskiarvo), saadaan ammoniakki/ammonium-suhteen tulokseksi noin 0,744. Vaihdetaan kaavaan pH-arvo 8 ja tulos muuttuu merkittävästi arvoon 0,041. Huomattava osa ammoniakista muuntuu ammoniumiksi, koska pH-asteikko on logaritminen. Prosessivuotojen käsittelyjärjestelmässä vesiä saadaan neutraloitua ja ammoniakkia muunnettua ammoniumiksi jo ennen mereen siirtymistä.

Jos tunnetaan ammoniumin pitoisuus ja pH, voidaan laskennallisesti määrittää ammoniakkin pitoisuus ja päinvastoin.

$$[NH_4^+] = \frac{[NH_3]10^{-pH}}{K_a} \quad (13)$$

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+]K_a}{10^{-pH}} \quad (14)$$

Haasteena tässä on kuitenkin mittaaminen. Usein ammoniakkin määrittäminen tapahtuu kokonaisammoniakkin määrittämisellä, kuten kaasuselektiivisen elektrodin tapauksessa, jossa mitattava liuos saatetaan ensin korkeaan pH-arvoon. Tällöin lähes kaikki ammonium muuntuu ammoniakiksi, ja määrittäminen ei tapahdu alkuperäisessä pH-arvossa.

4.5 Kokeellinen osuus

Kokeellinen osuus suoritettiin seurantajaksoilla. Turbiinilaitoksen prosessivesien keräilyjärjestelmästä ennen ulospumppausta määritetään pH, hydratsiinipitoisuus ja sähkönjohtokyky. Tavanomaisten mittausten lisäksi seurantajaksoissa määritettiin näytteistä ammoniakki fotometrisesti, anionit ja kationit kromatografisesti sekä kokonaistyyppi.

Seurantajakso oli lyhyt, sillä laitos oli käynnissä vain lyhyen jakson, jonka aikana suoritettiin käyttönoton testejä. Laitoksen ollessa alhaalla prosessi on säilöttyinä, jolloin muun muassa höyrystimiin ajetaan korkea hydratsiinipitoisuus korroosion estämiseksi. Linjoja saatetaan huuhdella, jolloin sekundääripiirin jätevedet sisältävät vaihtelevan määrän ammoniakkeja ja hydratsiinia.

Koekäyttöjakson jälkeen tarkistettiin syöttövesipumput, jonka jälkeen käyttönotto jatkuu testeillä ja lopuksi 30 päivän demonstraatioajolla. Demonstraatioajan jälkeen laitos on valmis kaupalliseen tuotantoon.

Kokeellisessa osiossa näytteet laimennettiin 10–1 000 kertaiksi Milli-Q-vedellä. Ionikromatografien ja osa TOC-TN näytteistä suodatettiin 0,45 µm

ruiskusuodatuksella. Näytteitä säilöttiin huoneenlämmössä. Laimentamiseen käytettiin pääasiassa mittapullotarkkuutta tai automaattipipetin laimennusominaisuutta. Taulukossa 4 on tavanomaisten määritysten lisäksi ammoniakki ja kokonaistyyppi. Punaisella merkitty analyysituloks on yli päästörajojen, jolloin jätevesi on käsitelty, näyte otettu uudelleen ja analyysit uusittu.

TAULUKKO 4. Tavanomaiset analyysit sekä ammoniakki ja kokonaistyyppi.

Näytteenotto-aika	pH	JK ($\mu\text{S/cm}$)	N_2H_4 ($\mu\text{g/l}$)	NH_3 (mg/l)	TN (mg/l)	Tilavuus (m^3)
25.12.2022 20:00	8,33	135,9	<40	3,1	2,6	180
27.12.2022 07:45	8,89	150,3	<40	3,1	2,7	120
28.12.2022 13:00	8,55	160,4	398	6,4	5,6	180
28.12.2022 17:08	8,77	157,6	56,7	6,4	5,6	60
3.1.2022 10:30	9,77	199,4	85,2	76,3	68,0	60
5.1.2023 17:47	9,94	192,4	90	98,5	96,1	60
6.1.2023 10:30	9,93	174,5	<40	93,6	84,2	60
8.1.2023 08:05	9,97	175,3	<40	105,1	97,2	60
10.1.2023 04:25	10,40	166,8	<40	93,0	89,0	60
10.1.2023 07:45	9,87	228,0	<40	93,0	85,5	60
12.1.2023 08:05	9,57	109,8	<40	21,3	19,0	180

Taulukossa 5 on anionien ja taulukossa 6 kationien analyysitulokset. Keltaisella merkityt analyysitulokset ovat yli tai ali standardisuoran, jolloin tulos ei ole luotettava.

TAULUKKO 5. Anionien analyysitulokset.

Näytteenottoaika	Anionit (mg/l)			
	F	Cl	SO ₄	NO ₃
25.12.2022 20:00	0,13	12,74	27,69	4,92
27.12.2022 07:45	0,11	10,54	35,42	4,52
28.12.2022 13:00	0,12	14,29	24,75	2,32
28.12.2022 17:08	0,12	11,50	30,73	13,82
3.1.2022 10:30	0,40	11,36	26,14	6,95
5.1.2023 17:47		4,70	14,34	11,61
6.1.2023 10:30		8,66	8,18	3,73
8.1.2023 08:05		2,83	10,45	18,14
10.1.2023 04:25		3,21	6,40	2,43
10.1.2023 07:45		3,95	27,04	2,75
12.1.2023 08:05		7,20	13,04	21,91

TAULUKKO 6. Kationien analyysitulokset.

Näytteenottoaika	Kationit (mg/l)				
	Na	NH ₄ ⁺	K	Mg	Ca
25.12.2022 20:00	6,24	2,84	0,16	2,99	7,04
27.12.2022 07:45	8,40	1,09	0,29	1,84	8,27
28.12.2022 13:00	6,26	6,82	5,78	2,61	6,89
28.12.2022 17:08		5,67	0,71	1,67	7,27
3.1.2022 10:30	11,17	711,52	0,82	1,56	4,60
5.1.2023 17:47	1,80	90,67			0,84
6.1.2023 10:30	1,31	79,38			0,28
8.1.2023 08:05	0,28	74,99			0,37
10.1.2023 04:25	0,88	78,06	0,76		0,70
10.1.2023 07:45	0,77	81,78			1,03
12.1.2023 08:05	2,94	18,85	0,57	0,94	3,00

Kokeellisessa osuudessa ammoniakin tulos on merkittävin. Ammoniakin määrä näytteissä vaihteli välillä 3–105 mg/l. Yhdenkään mitatun näytteen

ammoniakkipitoisuus ei kappaleessa 4.4.2 tehtyjen laskentojen perusteella saavuta ajoittaisten päästöjen PNEC-arvoa 89 ppb. Lisäarvoa tuo myös kokonaistypen analyysitulokset, joilla voidaan arvioida parhaiten laitoksen typpipäästöjä vesien osilta. Kokonaistypen ja ammoniakkin analyysituloksien perusteella seurantajakson aikana tyypestä 84–97 % esiintyi ammoniakkina. Nitraatin tulokset ovat osittain ristiriidassa tämä kanssa, sillä tulosten perusteella 1–56 % kokonaistyypestä on nitraattina.

Taulukossa 5 lähes kaikki kationien analyysitulokset ovat yli tai ali standardisuoran. Kationit ovat taulukossa 5 1000-kertaisen laimennoksen ajoista suurimmaksi osaksi, pois lukien ne standardisuoralle osuneet analyysit, jotka on saatu muilla laimennoksilla. Analyysejä ei ole voitu suorittaa pienemmällä laimennoksilla koska näytteiden ammoniumpitoisuus on niin suuri, että se kuormittaa laitteistoa, erityisesti erotuskolonnia. Käytetyllä ionikromatografilla ei ollut mahdollista siirtää tuloksia suuremmalta standardisuoralta pienemmälle. Tyhjän solun kohdalla detektorin tuottamaa signaali ei ole erottunut pohjaviivasta tai laitteen antama tulos on ollut negatiivinen. Ionit on ilmoitettu 10 mikrogramman tarkkuudella laitteen ilmoittamasta tuloksesta.

Anioneista kloridia, sulfaattia ja nitraattia on ollut vaihteleva määrä ja fluoridia vain vähän. Kationien tuloksien perusteella ammonium dominoi pitoisuuksissa, natriumia ja kalsiumia on vaihtelevasti tai vähän ja magnesiumia sekä kaliumia on useimmissa näytteissä vähän. Pitoisuudet vaihtelevat vesitettyjen erien mukaan. Jäteveden käsittely vaikuttaa myös ionien pitoisuuksiin.

Ammoniumsuoloiksi muodostuu ammoniumkloridi, -sulfaatti ja -nitraatti. Rajoittavana ionina saattaa toimia mikä tahansa ioni. Jos kuitenkin pidetään anioneja rajoittavana tekijänä, niin seurantajakson aikana ammoniumkloridia on päästetty enintään 21,6 mg/l pitoisena, ammoniumsulfaattia enintään 48,7 mg/l pitoisena sekä ammoniumnitraattia enintään 28,3 mg/l pitoisena. Soveltaen kappaleen 4.4 laimennoslaskentaa yksikään ammoniumsuola ei ylittänyt PNEC-arvoaan.

Seurantajakson aikana kaikista päästönäytteistä ei tehty lisämittauksia. Nämä näytteet hävitettiin heti tavanomaisten mittausten jälkeen. Taulukossa 7 on näiden näytteiden tavanomaisten analyysien tulokset.

TAULUKKO 7. Analysoimattomat näytteet.

Näytteenotto- aika	pH	JK ($\mu\text{S/cm}$)	N_2H_4 ($\mu\text{g/l}$)	Tilavuus (m^3)
26.12.2022 15:20	9,34	67,3	83,4	120
29.12.2022 05:00	9,12	117,4	59	60
31.12.2022 08:00	9,58	171,4	61,7	60
11.1.2022 20:40	9,89	208,1	<40	120
12.1.2023 04:05	9,74	113	<40	60

Kokeellisessa osiossa joitakin analyysyjä tehtiin useampi päivä tai jopa useampi viikko näytteenotosta. Erityisesti ammoniumpitoisuus on saattanut muuttua pitkän säilytysajan jälkeen. Tulosten epävarmuus kasvaa pitkän säilytysjakson ja yli tai ali standardisuoran menneen analyysituloksen. Ammoniakin tulokset ovat luotettavimpia, sillä ne tehtiin korkeintaan muutaman päivän jälkeen näytteenotosta.

Kationien analyysitulokset sisältävät suurta epävarmuutta. Ajoja tehtiin satunnaisesti, eri pitoisuuksista ja pitkienkin säilytysten jälkeen. Yli tai ali standardisuoran menevät tulokset tulisi ilmoittaa muodossa "<1 $\mu\text{g/l}$ ", "<8 $\mu\text{g/l}$ ", ">8 $\mu\text{g/l}$ " tai ">60 $\mu\text{g/l}$ " riippuen käytetystä standardisuorasta. Tässä kuitenkin laitteen antama tulos antaa suuntaa ionien pitoisuuksista toisiinsa nähden.

5 POHDINTA

Tämän työn tavoitteena oli selvittää typpiyhdisteiden kulkua prosessista ympäristöön, arvioida päästömääriä ja mahdollisia ympäristövaikutuksia. Mainitut tavoitteet täyttyivät osittain. Päästömäärien arviointi on melko karkeaa ja arviointi perustui lähinnä syötetyn hydratsiinin määrään. Ammoniakin ja hydratsiinin päästörajoja pystyttiin arvioimaan laimentumisen kautta PNEC-arvoihin tukeutuen. Kokeellisen osion perusteella saatiin kuvaa todellisista typpiyhdisteiden pitoisuuksista jätevesissä.

Päästöreitit ja ammoniakin kulkeutuminen prosessissa on entuudestaan tunnettua tietoa. Näytehakujen perusteella voidaan laskea päästetyn hydratsiinin määrä. Hydratsiinin päästöraja on entuudestaan suunniteltu siten, että hydratsiinilla ei ole paikallista vaikutusta lähialueen merivesiin. Päästetystä ammoniakista sen sijaan ei ole tietoa. Mitatusta pH-arvosta ei saada jälkikäteen laskettua jätevesien kautta päästettyä ammoniakkimäärää riittävällä tarkkuudella. Jätevesien kemiaan vaikuttavat muun muassa hydratsiinin hajottamiseen käytetty vetyperoksidi sekä pH-arvon säätöön käytetty natriumhydroksidi ja rikkihappo. Jätevesien kemikaalikäsittelyt saattavat myös vaikuttaa ammoniakin pitoisuuteen. Mikäli laitoksen ammoniakkipäästöistä halutaan kerätä lisää tietoa, ammoniakin määrittäminen jätevesistä tulisi kuulua päästömäärittäykseen.

Jätevesialtaiden koot ovat pieniä ja ne täyttyvät nopeasti. Tästä syystä jäteveden päästömäärittäykset ovat nopeasti suoritettavia, jotta altaat päästään tyhjentämään nopeasti. Fotometrinen menetelmä ammoniakin analyysille on hidas, sillä värjäystä on odotettava kaksi tuntia. Nopeampi ammoniakin määrittäminen saataisiin kaasuselektiivisellä ammoniakkielektrodilla. Menetelmässä näytteen pH-arvo säädetään riittävän korkeaksi, jolloin ammonium muuntuu kokonaan tai lähes kokonaan ammoniakiksi. Kaasumainen ammoniakki läpäisee elektrodin kaasuselektiivisen membraanin ja nostaa elektrodin sisäliuoksen pH-arvoa. Tämä pH-arvo on suoraan verrannollinen näytteen ammoniakkipitoisuuteen. (Cole-Parmer 2021.)

Aikaisemman arvion mukaan laitoksen typpipäästöt vesien osilta ovat noin 2,5 tonnia vuodessa (Teollisuuden Voima Oyj 2014). Ammoniakkina tämä olisi noin

3040 kg. Keskimäärin päivässä ja 60 m³:n jätevesierässä se olisi noin 140 mg/l ammoniakkia. Jos tavoiteltu hydratsiinin keskimääräinen 120 litran päiväsyöttö toteutuu, vuotuiset ammoniakkipäästöt olisivat arviolta noin 4,7 tonnia. Sekundääripiirin jätevesien ammoniakkipäästöt olisivat noin 913 kg vuodessa, joka on typpenä noin 750 kg. Jätevesien ammoniakkipäästöt olisivat reaktoripiirin jätevedet mukaanluettuna yhteensä noin 1860 kg, joka on typpenä noin 1,5 tonnia. Taulukossa 8 on esitetty tähän työhön pohjautuvat arviot laitoksen tyypipäästöistä vuodessa, kun 15-p% hydratsiiniliuosta syötetään 120 litraa päivässä.

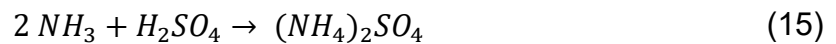
TAULUKKO 8. Arviot laitoksen tyypipäästöistä.

	Sekundääripiirin jätevedet (kg/a)	Reaktorilaitoksen jätevedet (kg/a)	Poistokaasu- piippu (kg/a)	Yhteensä (kg/a)
NH ₃	913	950	2794	4657
N	750	780	2297	3827

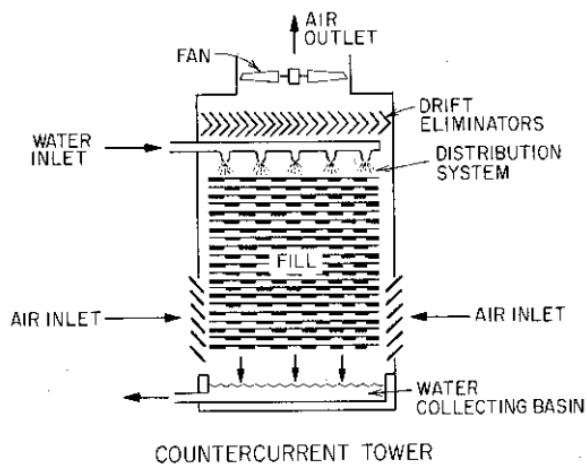
Kappaleessa 4.4.2 tehtyjen laskujen perusteella ammoniakin pitoisuudet jätevesissä eivät tule olemaan niin korkeat, että ammoniakilla olisi vaikutusta lähialueen merivesiin. KVVY Tutkimus Oy:n vuonna 2022 tekemän tutkimuksen perusteella Olkiluodon ydinvoimalaitoksen lähialueen merivesissä ei ole toistaiseksi havaittavissa kohonneita arvoja ammoniakin, kokonaistypen tai pH-arvon suhteen.

Suuruusluokaltaan tyypipäästöt ovat KVVY Tutkimus Oy:n selvityksen mukaan TVO:n saniteettijätevesien suuruisia tai pienempiä (KVVY Tutkimus Oy 2023). Saniteettijätevesiä on vuoden 2022 aikana laskettu vesistöön 160–232 m³ päivässä. Kokonaistyyppi on ollut 35–67 mg/l. Sekundääripuolen jätevesissä oli lyhyen seurantajakson aikana kokonaistyyppiä 2–96 mg/l ja jätevesien määrät pienempiä. Kokeellisen osion perusteella ammoniakki on odotetusti kokonaistyyppiin eniten kontribuoiva yhdiste. Ammoniakkia voitaisiin käsitellä sekundääripiirin jätevesistä, mikäli todetaan vesitettyjen tyypiyhdisteiden päästöjen laskemisen olevan tarpeellista. Pitoisuudet vaihtelevat suuresti, joten vain valikoituja vesieriä voitaisiin käsitellä. Jätevesijärjestelmään voitaisiin järjestää optio ammoniakin keräykselle. Ammoniakin keräys pienempään tilavuuteen voisi tapahtua membraanitekniikalla.

Membraanitekniikassa nestefaasista erotetaan ammoniakki vastaanottavaan nestefaasiin, joka reagoi ammoniakin kanssa. Ammoniakin läpäisy kohti pienempää pitoisuutta tapahtuu selektiivisesti kaasua läpäisevän kalvon läpi. Ammoniakki reagoi vastaanottavan faasin hapon kanssa muodostaen ammoniumsuolaa. Suola on spesifinen valitun hapon kanssa (Ulbricht ym. 2013). Esimerkkinä reaktioyhtälössä 15 kuvattu reaktio rikkihapon kanssa, jolloin tuotteena on ammoniumsulfaatti.



Toinen vaihtoehto jätevesien käsittelylle on ilmaus desorptiolla ammoniakki jätevedestä ilmavirtaan. Tekniikassa ammoniakkipitoinen jätevesi valutetaan tornista vastakkaiseen suuntaan kulkevaa ilmavirtausta vasten (KUVA 4), jolloin ammoniakkia haihtuu vedestä ilmavirtaan. (EPA 2000.) Ilmavirta voitaisiin ohjata poistokaasupiippuun, tai sille voitaisiin järjestää oma poistokaasupiippu.



KUVA 4. Ammoniakin poisto ilmauksella (EPA 2000).

LÄHTEET

Arponen, H. n.d. Ravinteet ja niiden vaikutus Itämereen. Verkkosivu. Viitattu 5.12.2022. https://www.ostersjon.fi/fi-FI/Luonto_ja_sen_muutos/Itameren_tila/Rehevoityminen/Ravinteet_ja_niiden_suhteet

Bruice, P.Y. 2016. Organic Chemistry. 8. painos. Pearson Education.

CF Fertilisers UK Limited Ince. 2021. Anhydrous Ammonia. Safety Data Sheet. PDF-tiedosto. Viitattu 3.1.2023.

ChemSafetyPRO. 2016. How to Calculate Predicted No-Effect Concentration (PNEC). Verkkosivu. Viitattu 15.11.2022. [http://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/How_to_Calculate_Predicted_No-Effect_Concentration_\(PNEC\).html](http://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/How_to_Calculate_Predicted_No-Effect_Concentration_(PNEC).html)

Clegg, S. L. & Whitfield, M. 1995. A chemical model of seawater including dissolved ammonia and stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from -2 to 40 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 12. s. 2403-2421. Viitattu 9.12.2022. [Lähde](#).

Cole-Parmer. 2021. What You Should Know About ISE Measurements of Ammonia. Verkkosivu. Viitattu 6.3.2023. <https://www.coleparmer.com/tech-article/ise-measurements-of-ammonia>

Collas, G. 2022. System Description Liquid Waste Processing / Storage Systems KPF/KPK. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 27.12.2022.

Dassler. 2019. Järjestelmäkuvaus Hydratsiinin varastointi- ja jakelujärjestelmä QCA. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 12.12.2022.

ECHA, Euroopan Kemikaalivirasto. n.d. Ammonia, anhydrous. Verkkosivut. Viitattu 22.11.2022. <https://echa.europa.eu/fi/registration-dossier/-/registered-dossier/15557/6/1>

ECHA, Euroopan Kemikaalivirasto. n.d. Hydrazine. Verkkosivu. Viitattu 16.11.2022. <https://echa.europa.eu/fi/registration-dossier/-/registered-dossier/14983/7/1>

ECHA, Euroopan Kemikaalivirasto. n.d. Lupahakemukset lyhyesti. Verkkosivu. Viitattu 5.12.2022. <https://echa.europa.eu/fi/applications-for-authorisation-explained>

ECHA, Euroopan Kemikaalivirasto. 2019. Second Workshop on REACH Review Action 3. Improving the workability and quality of extended Safety Data Sheets. Pdf-tiedosto. Viitattu 5.12.2022.

Eskofier, S. 2022. System Description Steam Generator Blowdown Demineralizing System GD. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 27.12.2022.

European Chemicals Bureau. 2003. Technical Guidance Document of Risk Assessment. Part II. Pdf-tiedosto. Viitattu 29.11.2022. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/212940b8-3e55-43f8-8448-ba258d0374bb>

Féron, D. 2012. Nuclear corrosion science and engineering. 1. painos. Cambridge: Woodhead Publishing.

Gay, S. & Knowlton, F. n.d. Ammonia Emissions and Animal Agriculture. Virginia Cooperative Extension. Viitattu 15.11.2022. <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/50720>

Hach. 2022. Ammonia vs. Ammonium – what is the difference between these forms of nitrogen? Verkkosivu. Viitattu 15.11.2022. https://uk-support.hach.com/app/answers/answer_view/a_id/1011356/~ammonia-vs.-ammonium-%E2%80%93-what-is-the-difference-between-these-forms-of-nitrogen%3F-

Kiiski, H & Salminen, N. 2020. Hydratsiinipitoisuuden määrittäminen titraamalla. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 17.1.2023.

KVVY Tutkimus Oy 2023. Olkiluodon edustan merialueen fysikaalis-kemiallinen ja biologinen tarkkailu vuonna 2022. Vuosiraportti 2022. Viitattu 2.3.2023.

KVVY Tutkimus Oy. 2023. Puhdistamo: TVO Oyj, saniteettijätevedenpuhdistamo. Jaksoraportti. Viitattu 18.1.2023.

Lehr, R. 2020. Chemistry Handbook Part II Steam Water Cycle. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 21.11.2022.

Luonnonvarakeskus. 2019. Typpi- ja fosforitaseet. Verkkosivu. Viitattu 5.12.2022.
https://projects.luke.fi/ruokafakta/peltomaan_kasvit/typpi_ja_fosforitaseet/

McDermid, L. 2013. Pond Based Aquaculture. Understanding Ammonia. Verkkosivu. Viitattu 22.11.2022. <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2013/06/pond-based-aquaculture-understanding-ammonia>

Moshayyedi. 2014. Järjestelmäkuvaus Lauhduttimen Tyhjöjärjestelmä MAJ/MAQ. TVO:n rajoitettu dokumentti. Viitattu 27.12.2022.

Nitschke & Eskofier. 2019. System Description. Plant Drainage System 30GM. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 27.12.2022.

SFS-EN ISO 20236. 2021. Water quality. Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), total bound nitrogen (TNb) and dissolved bound nitrogen (DNb) after high temperature catalytic oxidative combustion. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. Luettu 21.12.2022. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/>

SFS 3032. 1976. Veden ammoniumtyypen määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. Luettu 21.12.2022. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/>

Söllner. 2006. Technical Basis for the Selection of the Secondary Side Chemistry. Rajoitettu TVO:n dokumentti. Viitattu 22.11.2022.

Teollisuuden Voima Oyj. 2014. Olkiluodon ydinvoimalaitoksen ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Eurajoki. Viitattu 12.3.2023.

Teollisuuden Voima Oyj. n.d. Ydinvoimalaitosyksikkö Olkiluoto 3. Pdf-tiedosto. Viitattu 14.11.2022. https://tvo.fi/uploads/julkaisut/tiedostot/ydinvoimalaitosyksikko_ol3_fin.pdf

Tompuri, K. Pääkemisti. 2023. Hydratsiinin syötöstä. Sähköpostiviesti 1.3.2023.

Tsubakizaki, S. ym. 2009. Alternatives to Hydrazine in Water Treatment at Thermal Power Plants. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review Vol. 46 No. 2. Pdf-tiedosto. <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e462/e462043.pdf>

TVO. n.d. Tuotanto. Verkkosivu. Viitattu. 11.11.2022. <https://www.tvo.fi/tuotanto.html>

TVO. n.d. Yhtiö. Verkkosivu. Viitattu. 11.11.2022. <https://www.tvo.fi/yhtio.html>

Ulbricht, M., Schneider, J., Stasiak, M. & Sengupta, A. 2013. Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembraneChemiSorption. Chemie Ingenieur Technik Volume 85 Issue 8, 1259-1262. Viitattu 18.1.2023. <https://doi.org/10.1002/cite.201200237>

United States Environmental Protection Agency, EPA. 2000. Wastewater Technology Fact Sheet. Ammonia Stripping. PDF-tiedosto. Viitattu 18.1.2023. https://www3.epa.gov/npdes/pubs/ammonia_stripping.pdf

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä. 12.10.2006/888. Viitattu 18.1.2023. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060888>

Ympäristöhallinto. 2017. Jokien ainevirtaamat. Verkkosivu. Viitattu 5.12.2022. https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kartat_ja_tilastot/Vesistöjen_kuormitus_ja_luonnon_huhtouma/Jokien_ainevirtaamat

Ympäristöhallinto. n.d. Vesistöjen kuormitus ja luonnon huuhtouma. Verkkosivu.
Viitattu 5.12.2022. https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kartat_ja_tilastot/vesistojen_kuormitus_ja_luonnon_huuhtouma