

AKTIIVIIHILI, UV-KÄSITTELY JA
KÄÄNTEISOSMOOSI
SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN
ORGAANISEN AINEEN VÄHENTÄMISESSÄ
- TUTKIMUSRAPORTTI

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	3
2. AKTIIVIIHIILI	4
2.1. Koejärjestelyt	5
2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä	9
2.2.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	9
2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	15
2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen	18
2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiileistä	20
2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä	20
2.3.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	20
2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä	24
2.4.1. TOC- ja johtokyky mittaukset	24
2.5. Online-TOC-mittaukset	25
2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi	26
2.6.1. SEC-kromatografia	26
2.6.2. LC-OCD-menetelmä	31
3. KÄÄNTEISOSMOOSI	42
3.2. Saatujen tarjousten erittely	42
4. OULUN SOODAKATTILAN JA LEIJUPETIKATTILA K3:N VESI-HÖYRYKIERRON MITTAUKSET	47
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	52
5.1. Aktiivihiiликokeet	52
5.1.1. Aktiivihiihilaatujen vertailu TOC-poistossa	52
5.1.2. Johtokyky mittaukset	53
5.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	54
5.1.4. Ominaispinta-alamääritykset	54
5.1.5. Kokojakaumamääritykset	55
5.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet	56
6. JATKOTUTKIMUSKOHTEET	57
7. LÄHDELUETTELO	58

1. Johdanto

Tämä tutkimus on jatkoa keväällä 2010 valmistuneelle pro gradu -työlle ”Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen”.¹ Tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja siihen kuuluvaa Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Tutkimuksen syynä on lisäveden orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteiden (hiilidioksidi ja pienen molekyylikoon orgaaniset hapot) aiheuttama korroosioriski tiettyihin soodakattilalaitoksen vesi-höyrykierron osiin.

Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla aktiivihiihluodattusta, UV-säteilyn käyttöä ja käänteisosmoosia soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Kokeet toteutettiin kesän 2010 – syksy 2011 välillä. Vuoden 2010 osalta kokeet olivat pääasiassa esikokeita ja varsinainen aktiivihiihluodattimen pitkän aikavälin seuranta toteutettiin vuoden 2011 aikana.

Aktiivihiihluodatuksen osalta tutkimuksen tavoite oli selvittää mahdollisuutta integroida aktiivihiihluodatin osaksi suolanpoistolaitosta. Tutkimuksessa verrattiin kolmea eri happopestyä aktiivihiihluodattua jatkuvatoimisten suodatuskokeiden avulla. Pitkän aikavälin testiin valittiin kolmesta hiilestä parhaaksi osoittautunut, tosin erot olivat hyvin pienet. Lisäksi selvitettiin muun muassa aktiivihiihluodattimen biologisen aktiivisuuden merkitystä puhdistustulokseen, johtokyvyn ja silikaattipitoisuuden muutosta aktiivihiihluopattjassa ja orgaanisen aineksen kokojakauman ja koostumuksen vaihteluja aktiivihiihluodattimessa ja aiemmin vedenpuhdistusprosessissa.

UV-säteilyn käyttö orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ilman hapetinkemikaaleja on suhteellisen tuntematon tekniikka suuren mittakaavan sovelluksissa. Tutkimuksessa selvitettiin suolanpoistolaitoksen sivuvirtaukseen kytketyn UV-laitteen vaikutusta veden TOC-pitoisuuteen, johtokykyyn ja orgaanisten yhdisteiden koko- ja rakennejakaumaan. Lisäksi tutkittiin kontaktiajan, titaanidioksidikatalyytin ja vetyperoksidin vaikutusta UV-käsittelyn tehoon.

Käänteisosmoosin osalta tutkimuksessa selvitettiin laitteistojen hankinta- ja käyttökulut pyytämällä laitetoimittajilta tarjoukset soveltuvista laitteistoista.

Tutkimusta rahoittivat Suomen Soodakattilayhdistys ry, CEWIC-projekti (*Center of expertise in the water industry cluster*), Stora Enso Oyj ja Aquator Oy. Tutkimuksen toteutti JP-analysis ja yhteistyötahoina mukana olivat Oulun yliopiston kemian laitos, Hanovia, IP-Produkter Oy, Chemviron Carbon Ltd. ja Haarla Oy.

Tutkimuksen tuloksia on esitelty Soodakattilapäivillä Tampereella 27.10.2010 ja SKYREC-seminaarissa Helsingissä 20.10.2011. Lisäksi projektin aktiivihiihluokeiden tuloksista on laadittu tieteellinen julkaisu.

Projektin yhteistyötahot:



2. Aktiivihiili

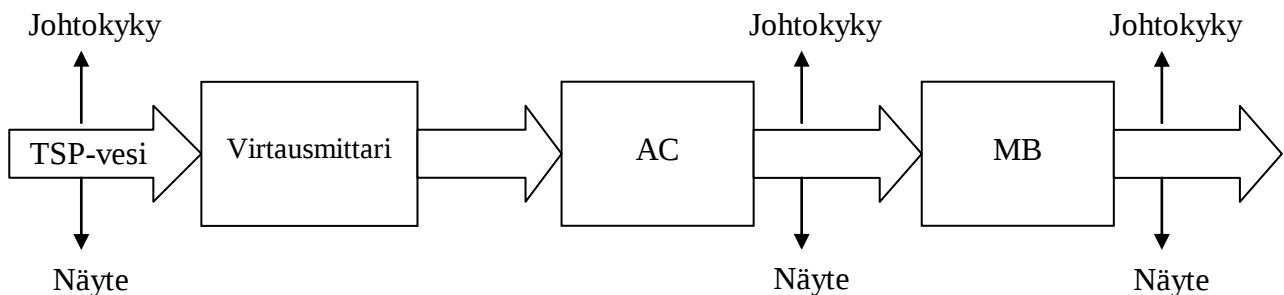
2.1. Koejärjestelyt aktiivihiilien vertailuissa

Projektin aikana tutkittiin kolmea erilaista aktiivihiililaatua: AQUACARB 607C 14X40, AQUACARB 608C 12X40 ja CPG-LF 12X40 (taulukko 1 ja kuvat 4 - 6). Aktiivihiilikokeet toteutettiin kuvan 1 mukaisella järjestelyllä.

AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilellä tehtiin kokeita 23.6.2010 - 3.11.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena ja sekavaihtimena käytettiin Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta (kuva 2). Kummankin suodattimen tilavuus oli 18 litraa. Sekavaihtimessa käytettiin Purolite MB-400 -sekaioninvaihtomassaa.

AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin 3.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena toimi kuvan 3 mukainen vedenjakosuuttimilla varustettu suodatin (tilavuus 34 l). Sekavaihtimena käytettiin edelleen Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta.

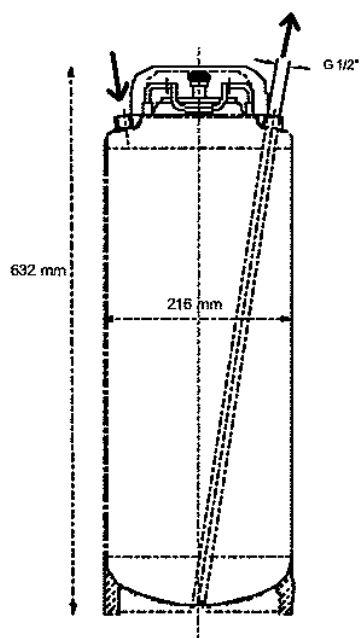
CPG-LF 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin projektin lopuksi 24.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena käytettiin jälleen kuvan 3 mukaista suodatinta. Sekavaihdinta tässä koejaksossa ei käytetty.



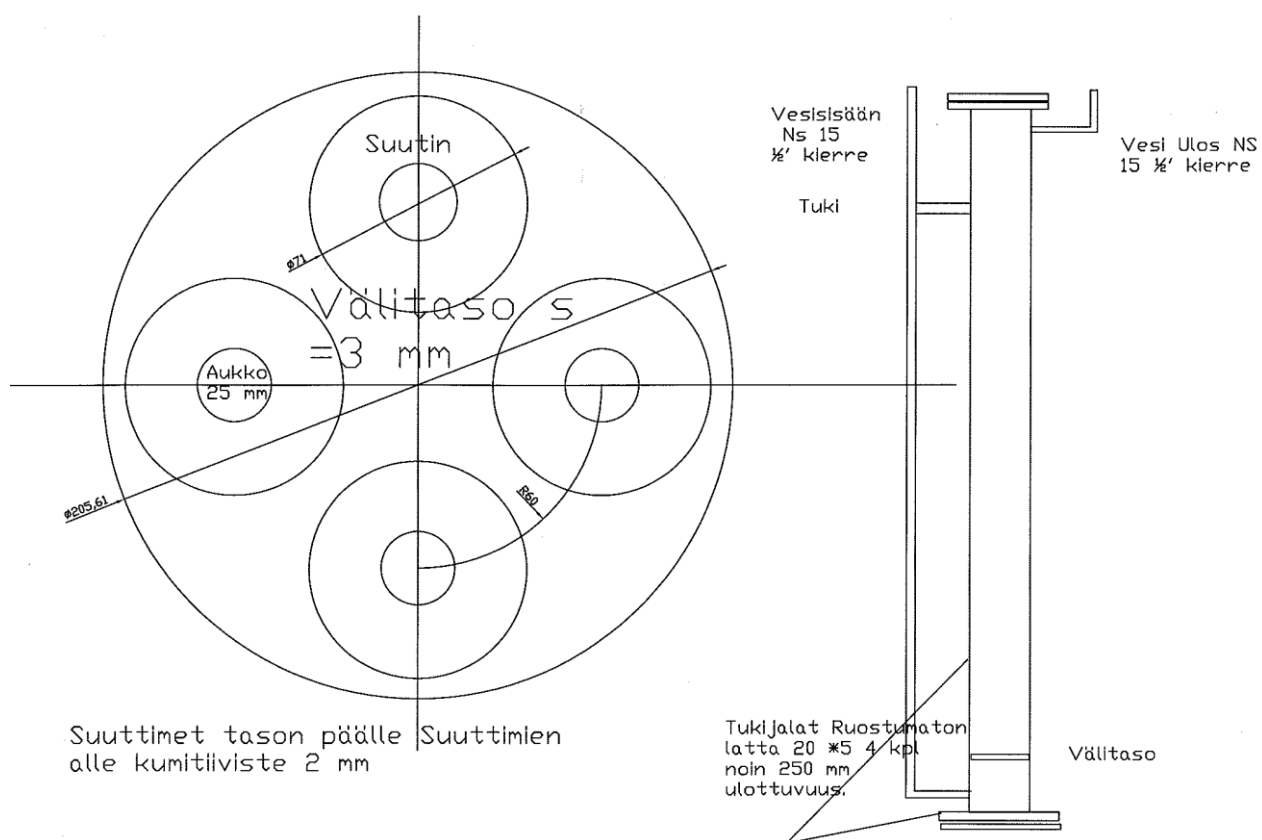
Kuva 1. Aktiivihiilikokeissa käytetty suodattimen ja sekavaihtimen kytkentä. Kuvassa AC = aktiivihiili ja MB = sekavaihdin.

Taulukko 1. Tutkimuksessa käytettyjen aktiivihiilien teknisiä tietoja ja kokeissa käytetyt suodattimet.

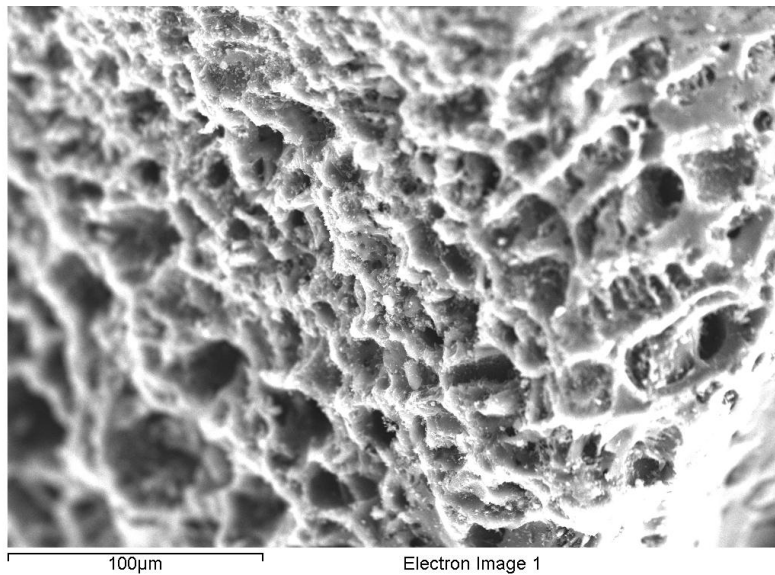
	AQUACARB 607C 14X40	AQUACARB 608C 12X40	CPG-LF 12X40
Valmistusmateriaali	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori	Kivihiili
Partikkelikoko	0,422 – 1,68 mm	0,422 - 1,40 mm	0,422 - 1,40 mm
Jodiluku	1100 mg/g	> 950 mg/g	> 950 mg/g
Tuhkapitoisuus	< 1 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)
Kokeessa käytetty suodatin	Mini-Cyclesorb MS20 (kuva 2)	Suodatin jakosuuttimilla (kuva 3)	Suodatin jakosuuttimilla (kuva 3)



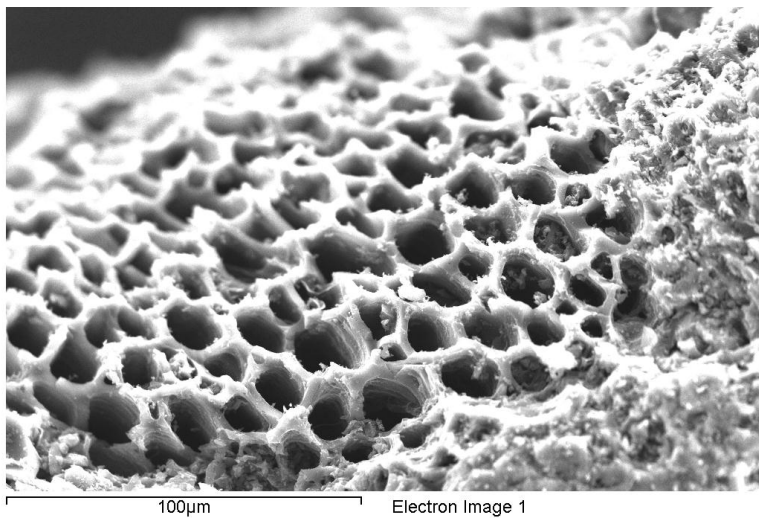
Kuva 2. Vasemmalla: Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinyksikön rakenne ja veden virtaus (merkitty nuolilla).² Oikealla: Suodatin toiminnassa.



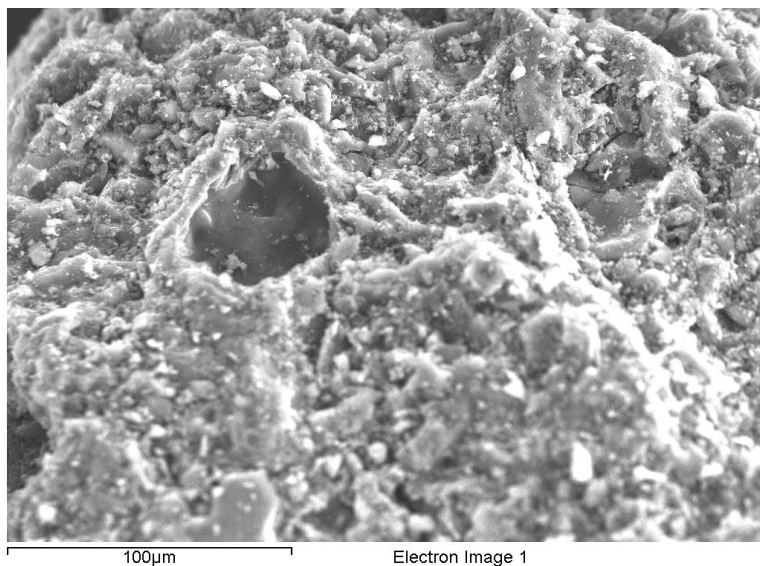
Kuva 3. Vedenjakosuuttimilla varustettu aktiivihiilisuodatin.



Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 608 12X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva GPG-LF -aktiivihiilestä.

2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä

2.2.1. TOC- ja johtokykymittaukset

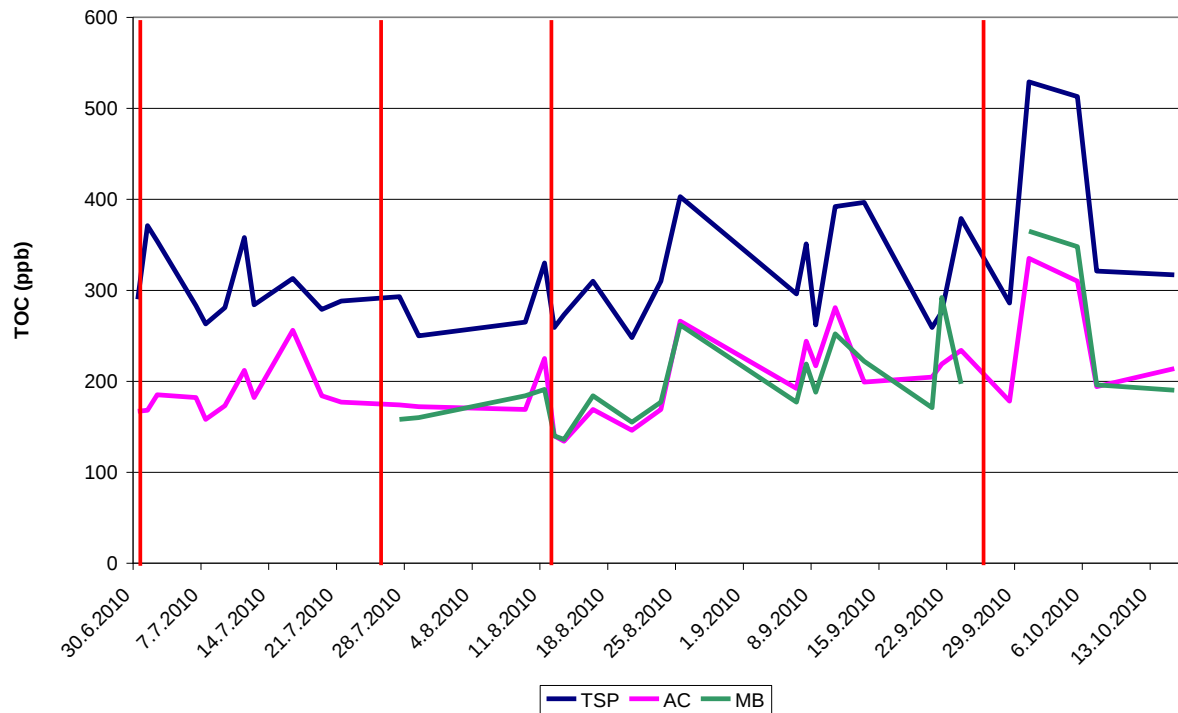
Mittausten toteutus

TOC-mittaukset toteutettiin pääosin keräämällä näytteet happopestyihin (1h HNO₃ ja huuhtelu runsaalla milli-Q-vedellä) TOC-analysaattorin näytepulloihin ja tekemällä mittaukset Oulun yliopistolla Sievers 900 Portable -TOC-analysaattorilla. Tutkimuksen loppuvaiheessa tehtiin samalla laitteella myös online-tyyppisiä mittauksia tehdasympäristössä. Online-mittausten tarkoitus oli muun muassa arvioida näytteenotosta aiheutuva kontaminaatiovaikutus, joka voi olla merkittävä mitattaessa pieniä pitoisuuksia.

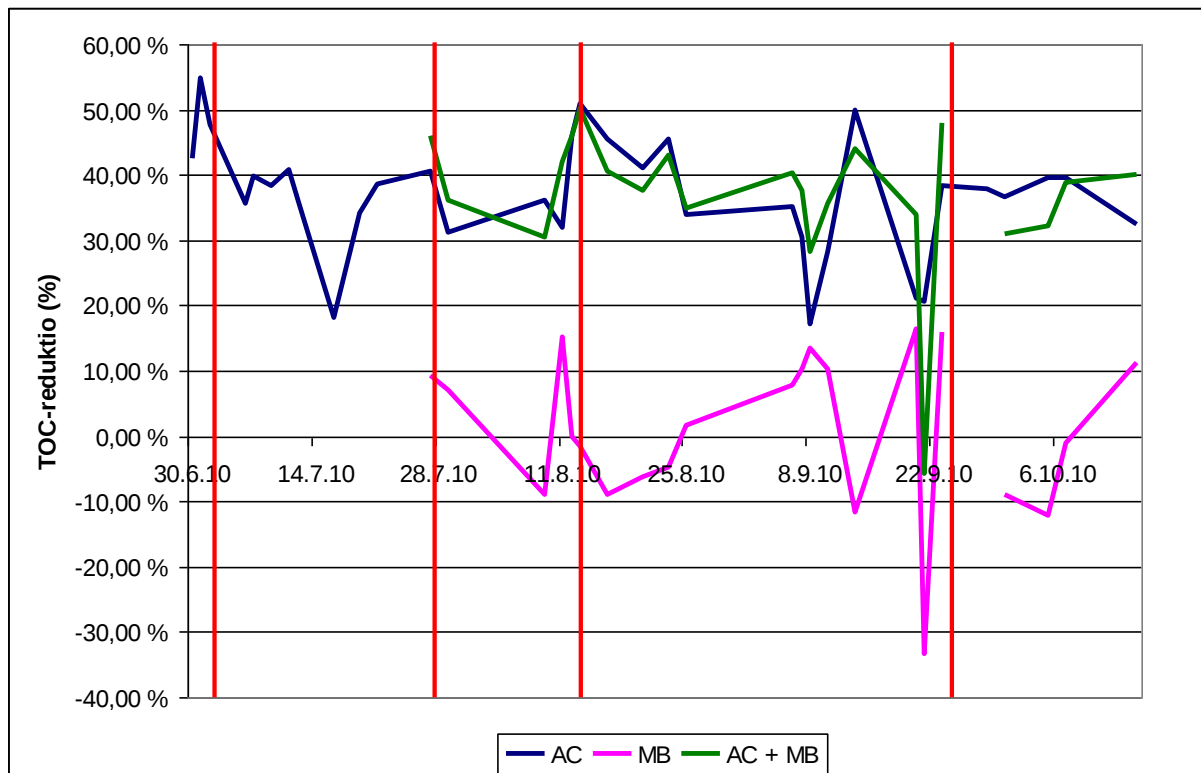
Johtokykymittaukset toteutettiin online-johtokykymittareilla, joista tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään.

Aktiivihiihisuodattimen ja sekavaihtimen TOC-reduktiot

Aktiivihiihisuodattimen (Mini-Cyclesorb MS20) läpi ajettiin koko koejakson (30.6. – 3.11.2010) ajan täyssuolapoistettua vettä. Täyssuolapoistetun veden TOC oli mittausten perusteella keskimäärin 320 ppb ja aktiivihiihisuodatetun sekä sekaionivaihdetun veden noin 200 ppb. TOC-pitoisuudet ja -reduktio aktiivihiihisuodattimessa ovat esitettyinä kuvissa 7 ja 8. TOC-reduktioita tulee pitää luotettavampina kuin absoluuttisia TOC-lukuarvoja.



Kuva 7. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden orgaanisen hiilen pitoisuudet koejakson (30.6.- 2.11.2010) aikana. Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

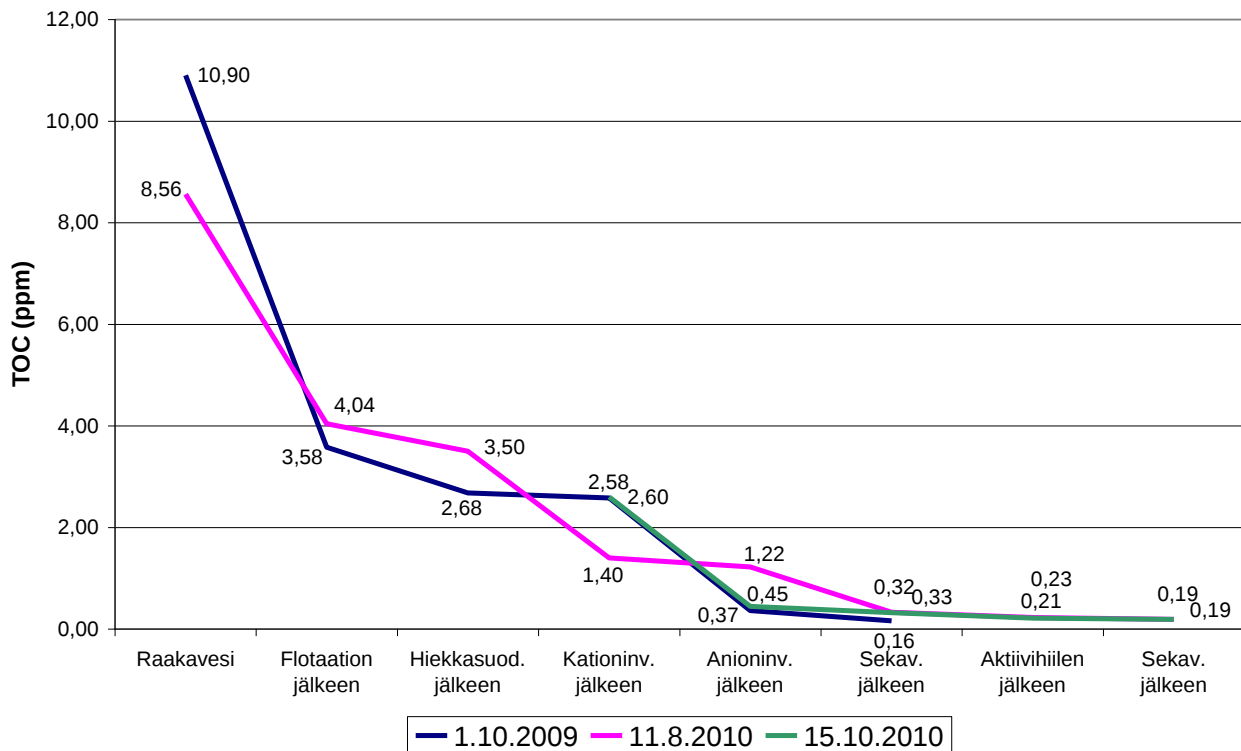


Kuva 8. Aktiivihiilisuodattimen (AC) ja sekavaihtimen (MB) TOC-reduktio sekä kokonaisreduktio (AC + MB). Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

Tulosten perusteella TOC-reduktio aktiivihiihluodattimessa oli keskimäärin 37 %. Aktiivihiihluodattimen jälkeen sijaitseva sekavaihdin vaikutti TOC-pitoisuuteen noin ± 10 %, joten sen merkitys orgaanisten yhdisteiden poistossa tässä koevaiheessa oli vähäinen tai jopa haitallinen (kuva 8). Sekavaihtimella on kuitenkin merkitystä johtokyvyn hallinnassa (ks. kpl Johtokykymittaukset, s. 12) sekä liuenneen silikaatin poistossa (ks kpl 2.7.). Kokonaisreduktio (aktiivihiihluodatin ja sekavaihdin) on käytännössä sama kuin aktiivihiihluodattimen TOC-reduktio. LC-OCD-menetelmällä tehdyissä mittauksissa kuitenkin havaittiin ero aktiivihiihluodattimen ja sekavaihtimen välillä DOC-pitoisuudessa (DOC = dissolved organic carbon).

Hiilipatjan vaihto uuteen vaikuttaisi aluksi hieman laskevan TOC-reduktiota tai ei vaikuta siihen lainkaan. Tämä on epätyypillistä, sillä reduktion tulisi olla uudella hiilipatjalla aluksi korkea.

Aiemmassa tutkimuksessa¹, syksyllä 2009, täyssuolapoistetun veden TOC oli selkeästi alempi (ks. kuva 9). Myös aktiivihiihluodattimella saavutettiin suurempi TOC-reduktio. Todennäköinen syy tähän on Oulujoen veden orgaanisen aineen koostumuksen vaihtelu. Jokiveden orgaaninen aines sisälsi todennäköisesti syksyllä 2009 vähemmän sähköisesti neutraaleja jakeita (polysakkaridit, proteiinit yms.), jotka eivät poistu ioninvaihdossa. Myös orgaanisen aineksen kokojakauma oli todennäköisesti toinen kuin kesällä ja syksyllä 2010. Kuvassa 9 on esitetty vertailu syksyllä 2009 ja 2010 Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelyprosessista mitattujen TOC-arvojen välillä.

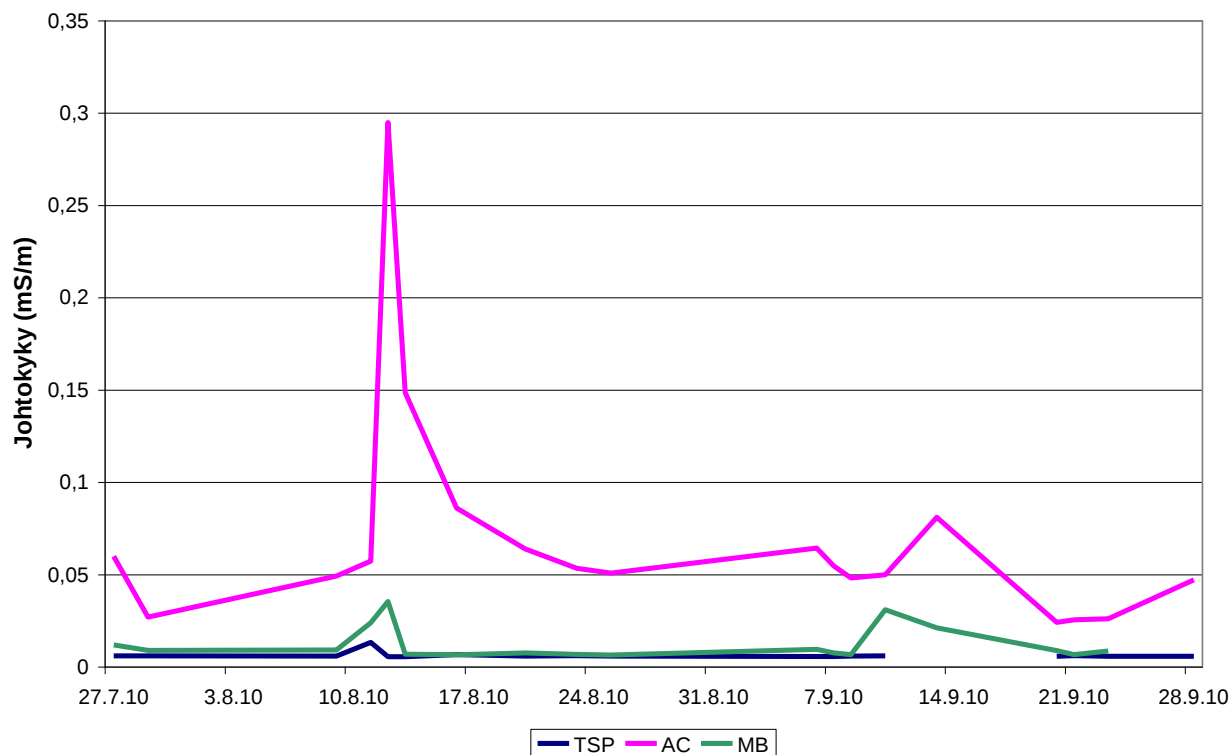


Kuva 9. Stora Enson Oulun tehtaan vedenpuhdistusprosessista 2009 ja 2010 syksyllä mitattujen TOC-arvojen vertailu.

Johtokykymittaukset

Johtokykymittaukset otettiin käyttöön 27.7.2010. Tavoitteena oli selvittää hajoaako orgaaninen aines aktiivihiihluodattimessa ioniseen muotoon ja irtoaako aktiivihiihluipatjasta ionisia epäpuhtauksia. Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 10 (mittaustulokset on kerätty tehtaan tietojärjestelmästä vesinäytteiden keräyshetkiltä).

Johtokyky nousee selkeästi aktiivihiihluodattimessa ja palautuu aktiivihiihluodattimen jälkeisessä sekavaihtimessa takaisin TSP-veden tasolle. Johtokyvyn nousun syy jäi tutkimuksessa osittain epäselväksi. Mahdollisia selityksiä ovat ionisten epäpuhtauksien irtoaminen aktiivihiihluipatjasta tai orgaanisen aineksen hajoaminen ioniseen muotoon. Aktiivihiihluodatetun veden metallipitoisuuksia tarkkailtiin (taulukko 2), mutta merkittäviä muutoksia ei havaittu. Orgaaninen aines ei toisaalta hajoa aktiivihiihluodattimessa merkittävässä määrin ioniseksi, sillä sekavaihtimen tulisi tällöin alentaa TOC:ta. Myöskään ionikromatografiamäärityksissä ei havaittu kohonneita asetaatti- tai formaattipitoisuuksia (oletetut hajoamistuotteet).

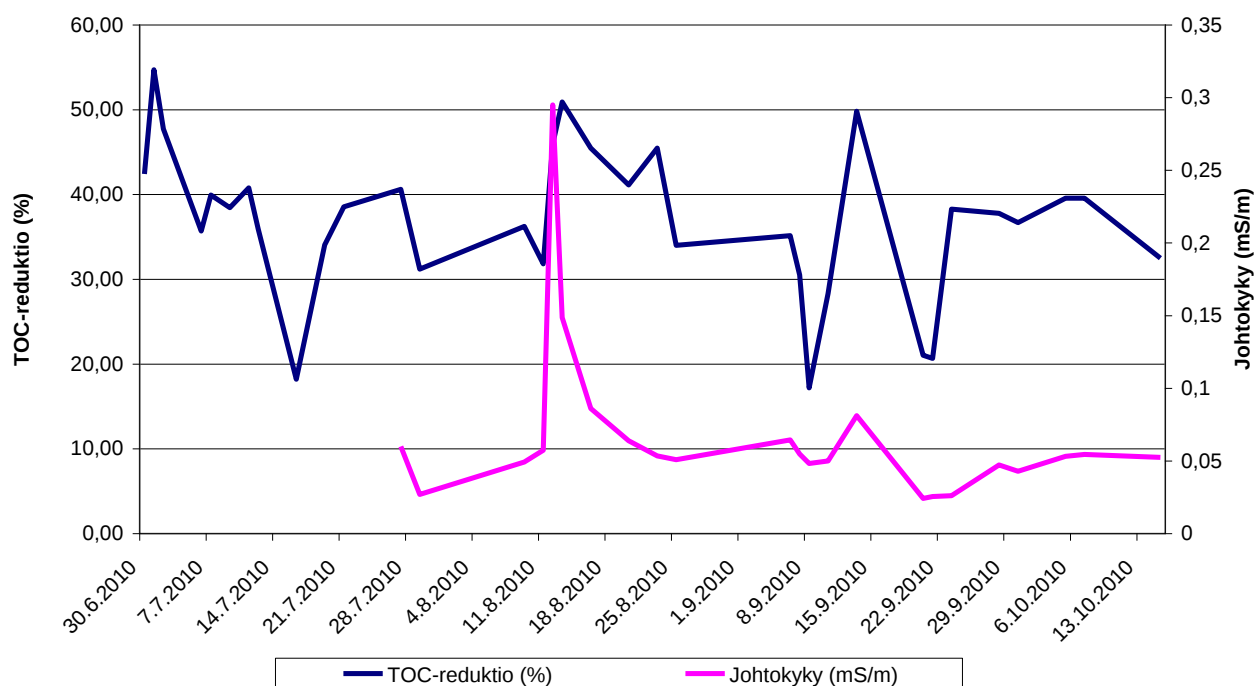


Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekavaihdetun (MB) veden johtokyvyt vesinäytteiden keräyshetkillä.

Taulukko 2. Vesianalyysitulokset aktiivihiilisuodatetusta vedestä (28.7.2010) Stora Enson Oulun laboratorion tekemänä.

Ominaisuus	Arvo
pH	5,8
Na	0,001 mg/l
Ca	0,002 mg/l
Mg	0,000 mg/l

Kuvassa 11 on esitetty TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodattimen jälkeinen johtokyky samassa kuvaajassa ja niiden välillä voidaan havaita tiettyä korrelaatiota, kuitenkin pitkän aikavälin seurantakokeissa (ks. kpl 2.7.) ei selkeää korrelaatiota havaittu. Kuvassa 12.8.2010 näkyvä johtokykypiikki liittyy kokeiluun lisätä käytettyä aktiivihiiltä uuden hiilipatjan joukkoon biologisen toiminnan tehostamiseksi. Käytetystä hiilestä liukeni tällöin epäorgaanisia epäpuhtauksia.

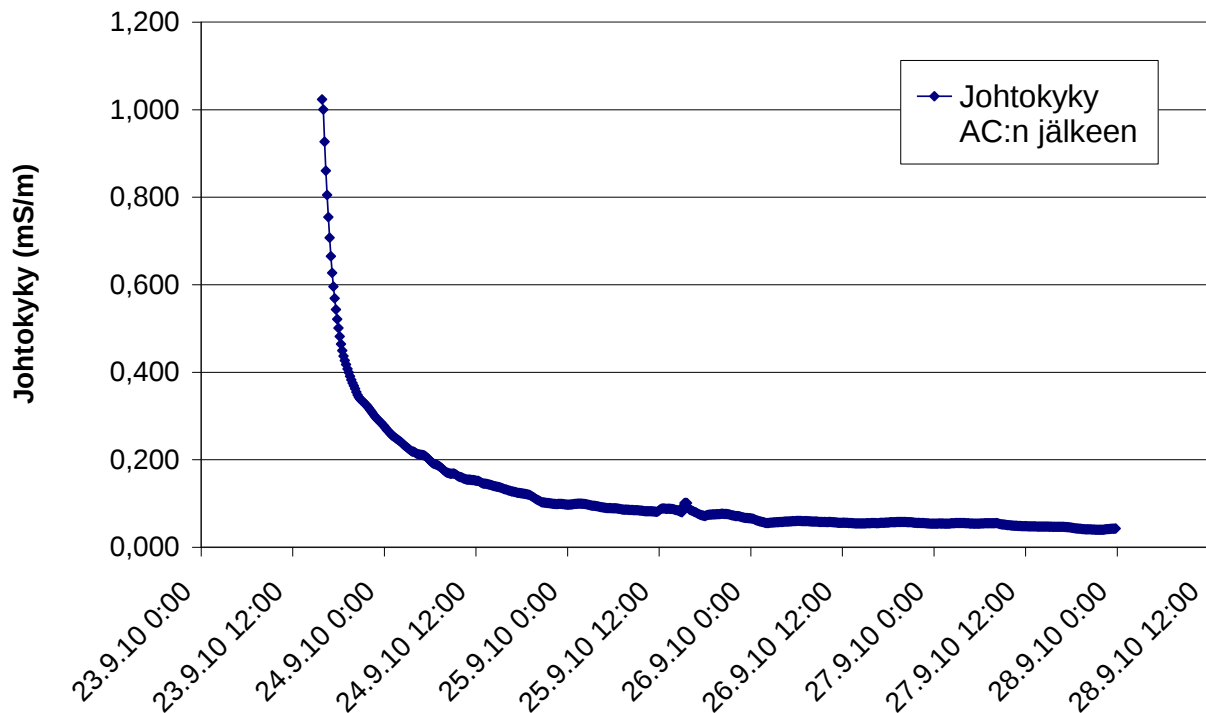


Kuva 11. Aktiivihiiisuodattimen TOC-reduktio ja aktiivihiiisuodatetun veden johtokyky.

Uuden hiilipatjan käyttöönotto

Uusi aktiivihiihipatja otettiin kokeissa käyttöön antamalla hiilen ensin vettyä (kaasut poistuvat aktiivihiihen huokosista) vuorokauden ajan ja tämän jälkeen huuhtelemalla hiilipatjaa noin kaksi vuorokautta virtauksella 1,5 l/min.³

Kuvassa 12 on esitetty aktiivihiiisuodatetun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana. Kuvasta havaitaan, että johtokyvyn lasku tasaantuu noin kahden vuorokauden huuhtelun jälkeen, jolloin aktiivihiihi on valmista käytettäväksi.



Kuva 12. Uudella aktiivihiihilipatjalla (käyttöönotto 23.9.2010) suodatetun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana.

2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiiლისuodattimen toimintatapoja ovat mekaaninen (adsorptio) ja biologinen suodatus. Biologisessa suodatuksessa aktiivihiiლის pinnalla elävät mikro-organismit käyttävät veden orgaanista ainesta ravinnokseen. Biologinen suodatus on aktiivihiiლის optimaalinen toimintatapa kun tavoitteena on poistaa orgaanista ainesta. Aktiivihiiლისuodattimeen muodostuvaa mikrobiologista aktiivisuutta on toisaalta pidetty myös riskinä valmistettavan veden puhtaudelle.⁴

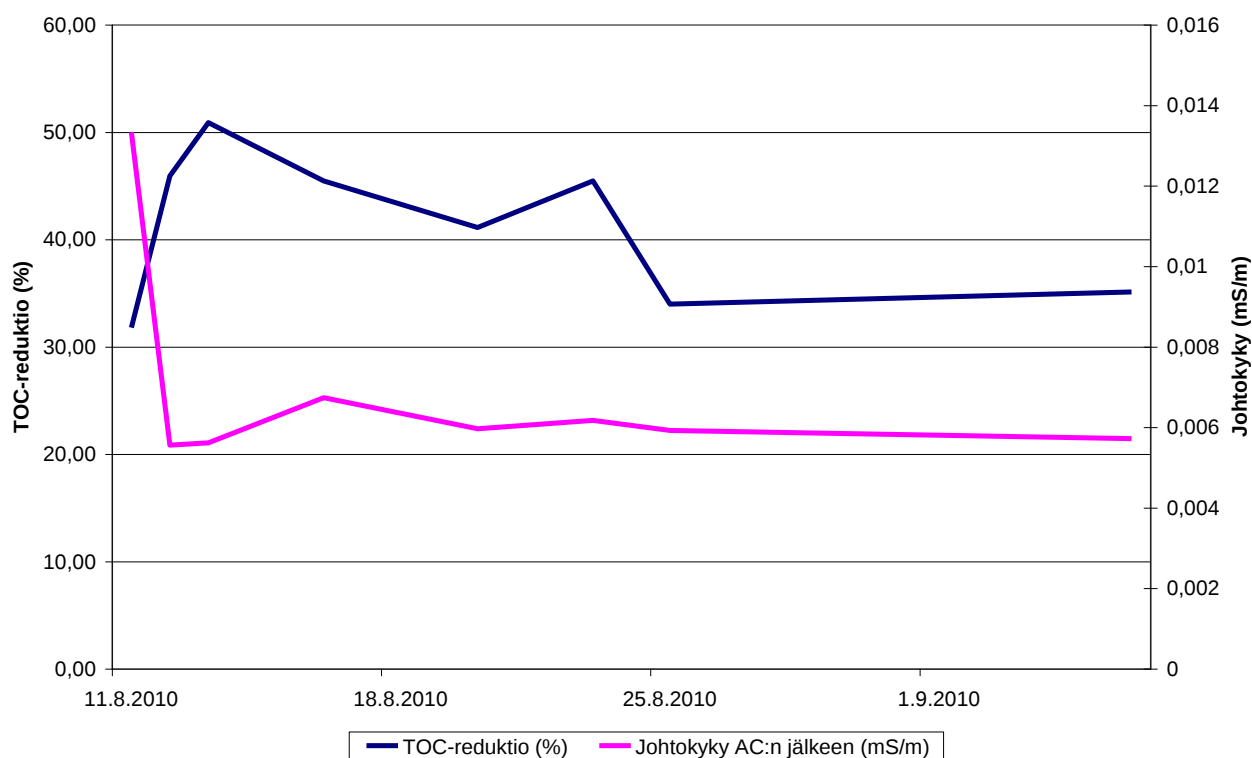
Tutkimuksessa selvitettiin aktiivihiiლისuodattimen toimintamekanismia antamalla suodattimen ensin asettua stabiiliin tilaan ja johtamalla suodattimeen tämän jälkeen kuumaa (lähes 100 °C) lauhdetta. Lauhteen voidaan olettaa tappavan kaiken biologisen toiminnan hiiლისpatjasta. Kuuman lauhteen suodatuksen jälkeen suodatin siirrettiin takaisin TSP-vedelle. Kokeessa tarkkailtiin TOC-reduktiota suodattimessa sekä veden johtokyvyn muutosta (taulukko 3).

Taulukko 3. Aktiivihiihluodattimen TOC-reduktio ja johtokyky toimintamekanismin selvityskokeessa.

Ominaisuus	Stabiili tila (keskiarvo)	Lauhdekokeen jälkeen
TOC-reduktio aktiivihiihluodattimessa	40 %	21 %
Johtokyky aktiivihiihluodattimen jälkeen	0,06 mS/m	0,03 mS/m

Kokeen tulosten perusteella kuumen lauhteen suodatus vaikuttaa TOC-reduktioon alentavasti noin 50 %. Lisäksi havaitaan selkeä korrelaatio aktiivihiihluodattimen jälkeisessä johtokyvyssä ja TOC-reduktiossa: molemmat puolittuvat kuumien lauhteiden suodatuksen jälkeen.

Aktiivihiihluodattimen biologista aktiivisuutta koetettiin parantaa seuraavilla tavoilla: puhdistettavan veden seisottaminen suodattimessa, suodattimen siirtäminen aiempaan vedenpuhdistusprosessin vaiheeseen ja käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon. Testatuista menetelmistä vain käytetyn hiilen sekoittaminen uuden joukkoon paransi TOC-reduktiota hieman, mutta sekin vain hetkellisesti. Käytetty hiili oli peräisin Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitoksen aktiivihiihluodatusaltaasta. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Biologisen toiminnan tehostamiskokeen tulokset. Kokeessa sekoitettiin (11.8.2010) käytettyä aktiivihiihlu uuden joukkoon.

Käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon nostaa johtokyvyn korkeaksi. Johtokyvyn nousu johtuu käytetystä hiilestä liukenevista epäpuhtauksista, joita olivat muun muassa metallikationit (taulukko 4).

Taulukko 4. Käytetyn hiilen lisäämisen jälkeen tehty metallipitoisuusanalyysi Stora Enson laboratoriossa aktiivihiihluodattetusta vedestä.

Metallipitoisuus	13.8.2010 otettu vesinäyte
Ca	0,17
Mg	0,023
Na	0,007

Pesäkelukumittaukset

Pesäkeluku kuvaa veden yleistä mikrobiologista aktiivisuutta. Tässä kokeessa sen oli tarkoitus toimia indikaattorina aktiivihiihluodattimessa tapahtuvalle biologiselle toiminnalle.

Pesäkelukumittaukset toteutettiin ostopalveluna Nab labs Oy:n Oulun laboratoriossa. Pesäkelukumittaukset suoritettiin SFS-EN ISO 6222:1999 -standardin mukaisesti. Pesäkelukumääritykset tehtiin kahdella eri inkubointiajalla ja -lämpötilalla. Näytteet kerättiin steriloituihin muovipulloihin ja toimitettiin välittömästi näytteenoton jälkeen laboratorioon analysoitavaksi. Taulukossa 5 on esitetty pesäkelukumääritysten tulokset.

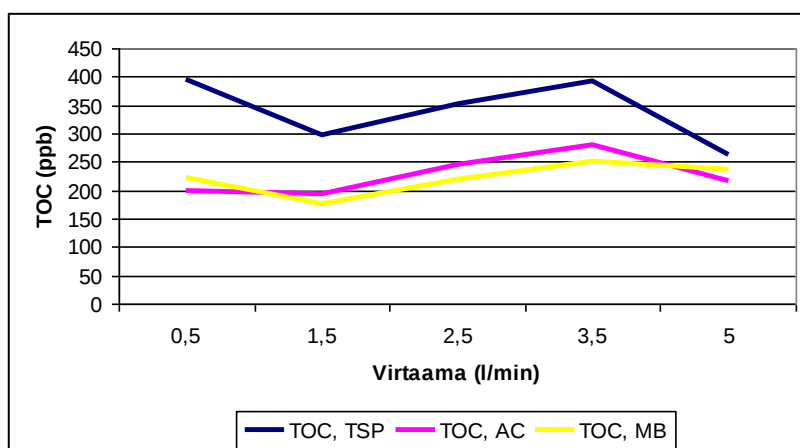
Taulukko 5. Pesäkelukumääritetysten tulokset.

Näyte	Pesäkeluku, kpl/ml (22 °C, 68 h)	Pesäkeluku, kpl/ml (36 °C, 48 h)
TSP-vesi, 2.7.2010	4	0
Aktiivihiihluodattettu vesi, 2.7.2010	7	3
TSP-vesi, 11.8.2010	91	6
Aktiivihiihluodattettu vesi, 11.8.2010	48	31
TSP-vesi, 21.9.2010	0	0
Aktiivihiihluodattettu vesi, 21.9.2010	7	12
Sekaionivaihdettu vesi, 21.9.2010	11	8

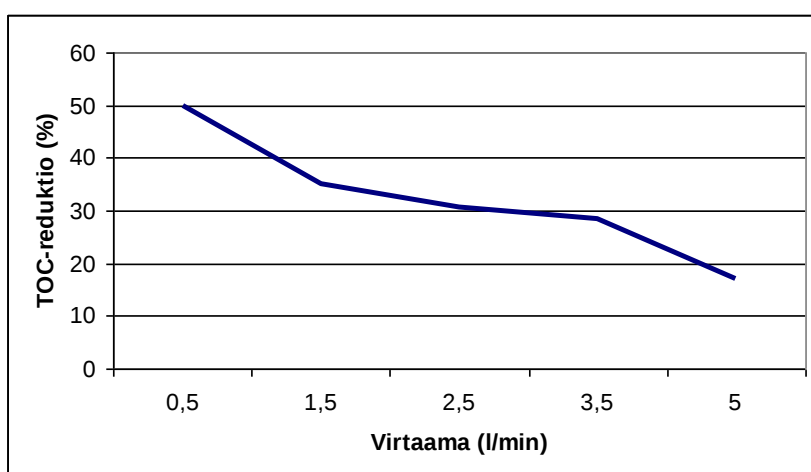
Käytetyistä inkubointilämpötiloista ja -ajoista sopivammalta vaikuttaa 36 °C ja 48 h. Tulosten perusteella pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiihluodattimessa vain vähän. Pesäkelukumäärä on suhteellisen pieni verrattuna esimerkiksi Oulun Veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiihluodattimen jälkeisen veden pesäkelukumääriin (suuruusluokka kymmeniä tuhansia). Pesäkelukumääritysten perusteella biologinen aktiivisuus on vähäistä.

2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

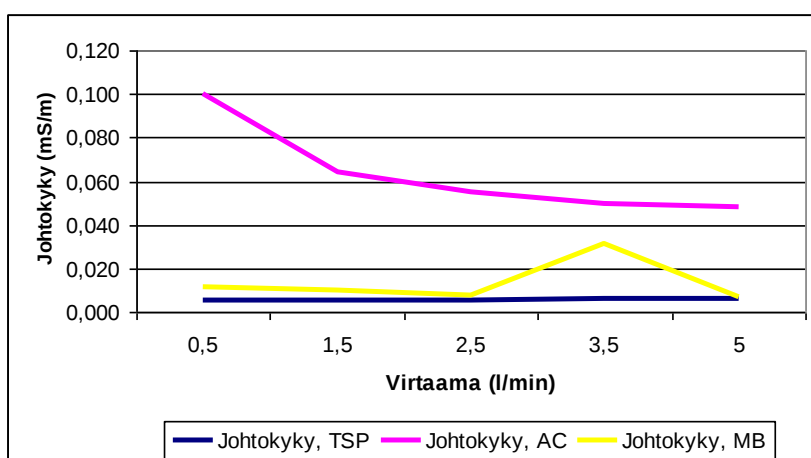
Virtaaman vaikutusta aktiivihiihluodattimen toimintaan tutkittiin virtaaman arvoilla 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ja 5 l/min. Kokeessa havaittiin, että aktiivihiihluodattimen tuli olla ko. virtaamalla noin vuorokausi, jotta aktiivihiihluodattimen ehti reagoida muutokseen (ts. jotta TOC-reduktiossa näkyi vaste). Kuvissa 14, 15 ja 16 on esitetty TOC, TOC-reduktio ja johtokyky virtaaman funktiona.



Kuva 14. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden TOC-pitoisuus veden virtaaman funktiona.



Kuva 15. TOC-reduktio aktiivihiilisuodattimessa veden virtaaman funktiona.



Kuva 16. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden johtokyky veden virtaaman funktiona.

Tuloksista voidaan havaita, että aktiivihiiisuodatin toimii tehokkaammin pienemmillä virtaaman arvoilla. Kokeen tuloksista nähdään myös johtokyvyn ja TOC-reduktion välillä korrelaatiota.

2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiihilistä

Aktiivihiihen (AQUACARB 607C 14X40) ominaispinta-ala määritettiin typpikaasun adsorptioon perustuvalla BET-menetelmällä. Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä hiilestä sekä kahdesta eri ajan käytössä olleesta hiilestä. Näytteet kuivattiin ennen mittausta lämpötilassa 105 °C. Mittausten tavoitteena oli selvittää aleneeko hiilen ominaispinta-ala käytössä, mikä kertoisi hiilen huokosten tukkeentumisesta ja heikentyneestä adsorptiokapasiteetista. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Aktiivihiihinäytteiden ominaispinta-alamittausten tulokset.

Näyte	Ominaispinta-ala (m ² /g)
Käyttämätön aktiivihiihi	Mitattu: 1074 m ² /g Valmistajan ilmoittama: 1100 m ² /g
Käytetty aktiivihiihi (24.2.2010 - 28.6.2010)	1141 m ² /g
Käytetty aktiivihiihi (26.7.2010 - 11.8.2010)	1032 m ² /g

Käytetystä ja käyttämättömästä aktiivihiiheistä otettujen näytteiden välillä ei ole merkittäviä eroja ominaispinta-alassa. Toisen käytetystä aktiivihiiheistä otetun näytteen ominaispinta-ala kasvaa verrattuna käyttämättömään hiileen: tämä voi johtua epähomogeenisesta rakenteesta.

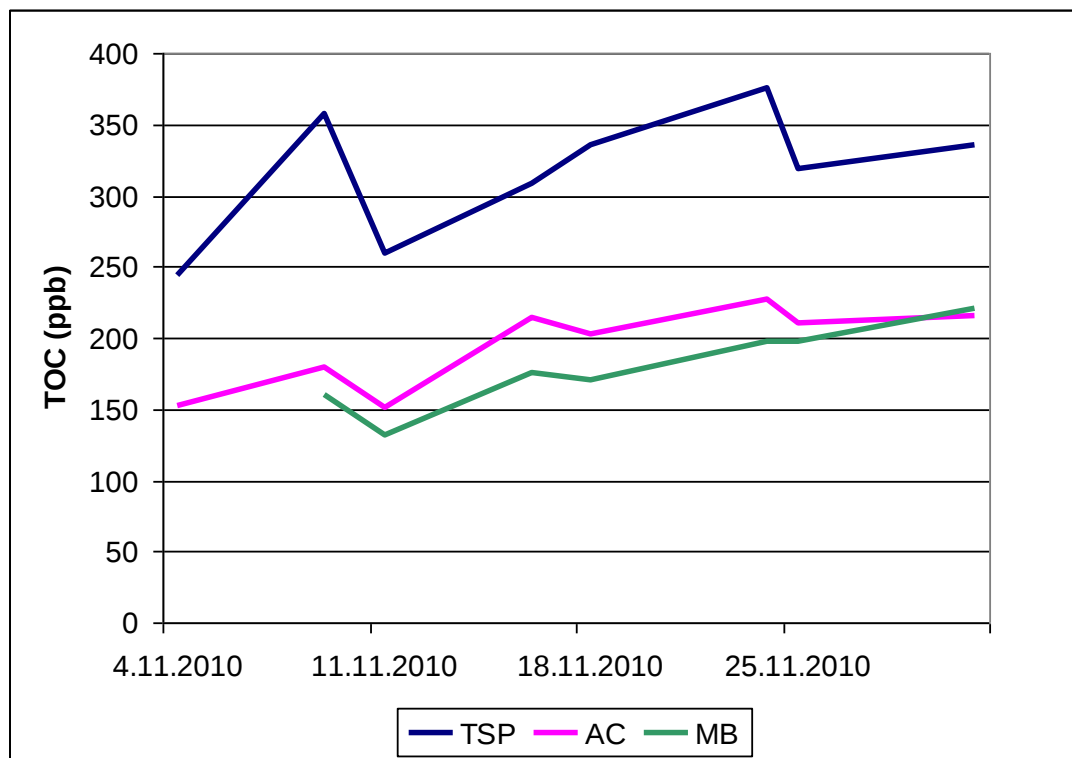
2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä

2.3.1. TOC- ja johtokykymittaukset

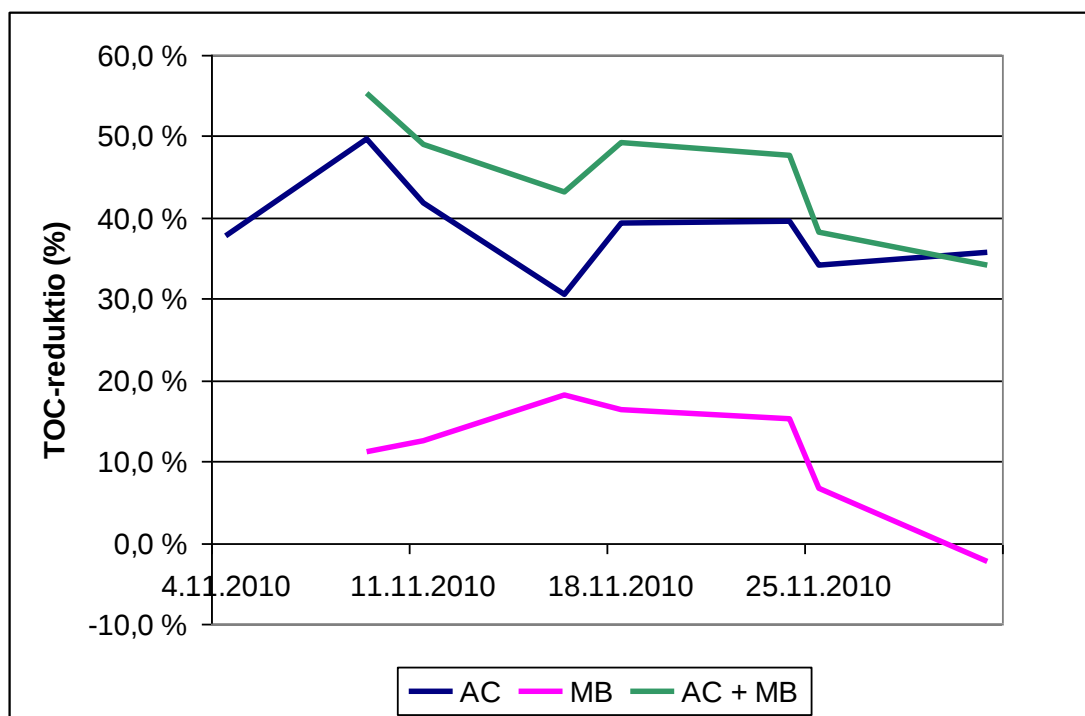
AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiheellä tehty koesarja (4.11. – 18.11.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

Kuvassa 17 on esitetty saavutetut TOC-tasot ja kuvassa 18 TOC-reduktiot. Aktiivihiihen TOC-reduktio oli keskimäärin 39 %. Aktiivihiihen TOC-reduktio laskee noin kuukauden mittaisen koejakson aikana jonkin verran, mikä viittaa osittaiseen kapasiteetin ehtymiseen. Sekavaihtimen TOC-reduktio oli koejakson aluksi 10 - 20 %. Tämä oli yllättävä tulos, sillä sekavaihtimeen pääsi

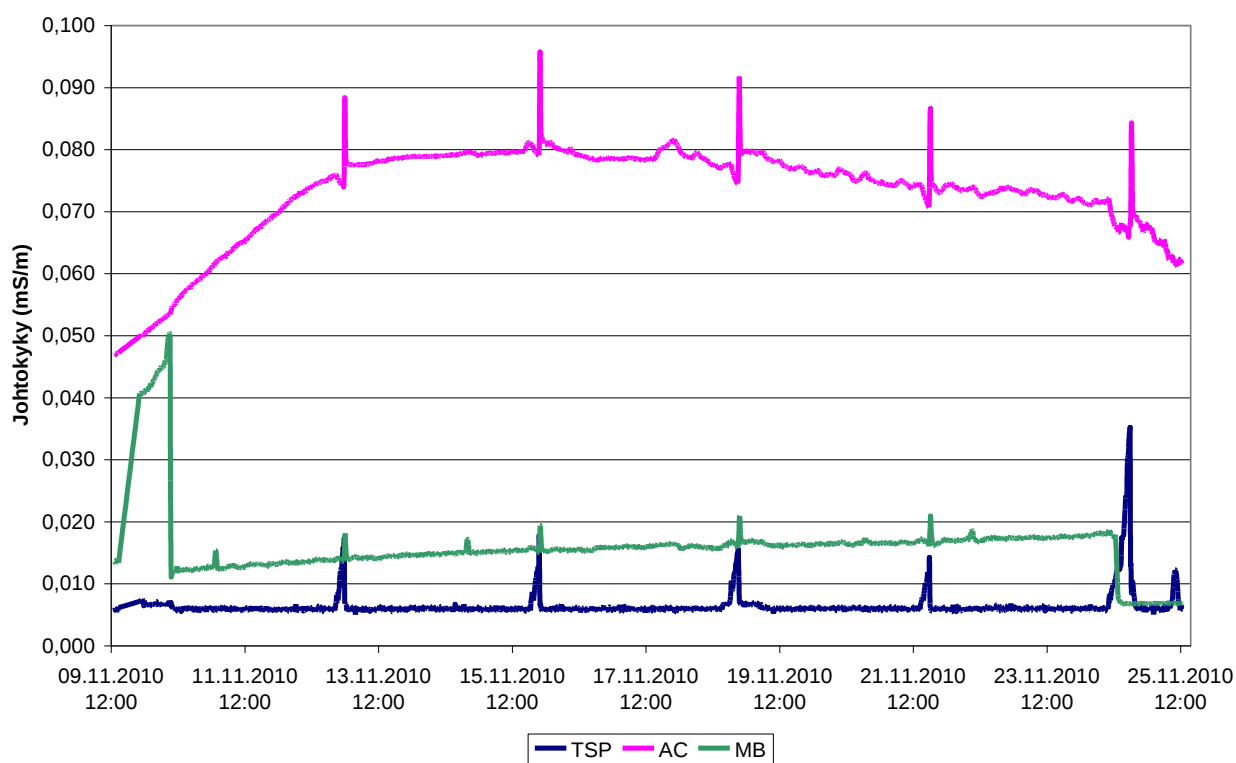
koejakson alussa aktiivihiiilen huuhteluvettä ja pieni määrä itse aktiivihiiiltä. Sekaionivaihtimen massa vaihdettiin 25.11.2010, jolloin myös TOC-reduktio putosi. Koejakson aluksi sekavaihtimessa vaikutti todennäköisesti jokin muu puhdistusmekanismi kuin ioninvaihto.



Kuva 17. Täyssuolapoistetun veden (TSP), AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiilellä suodatetun veden (AC) ja sekaionivaihdetun veden (MB) TOC-tasot.



Kuva 18. AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiilen (AC), sekavaihtimen (MB) ja kokonais-TOC-reduktio (AC + MB).



Kuva 19. Johtokyky AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiilellä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihiiლისუდattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihiiლისუდattettu vesi, MB = sekaionivaihdettu vesi).

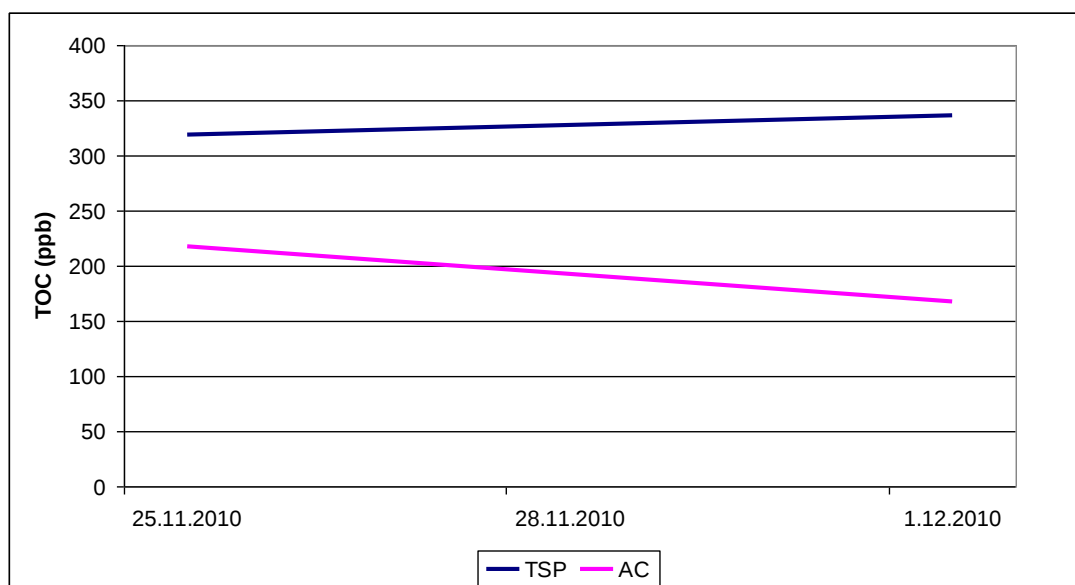
Kuvassa 19 on esitetty noin kaksi vuorokautta TSP-vedellä huuhdellun aktiivihieksen johtokyky koejakson aikana. Johtokyvyssä havaitaan aluksi kasvu tasolle 0,08 mS/m, josta johtokyky alkaa laskea. Tämän tyyppinen trendi esiintyi aina huuhdellussa aktiivihieksessä: kasvu tietylle tasolle ja hidas laskeminen. Syy johtokyvyn havaittuun käyttäytymiseen jäi tutkimuksessa tuntemattomaksi.

2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä

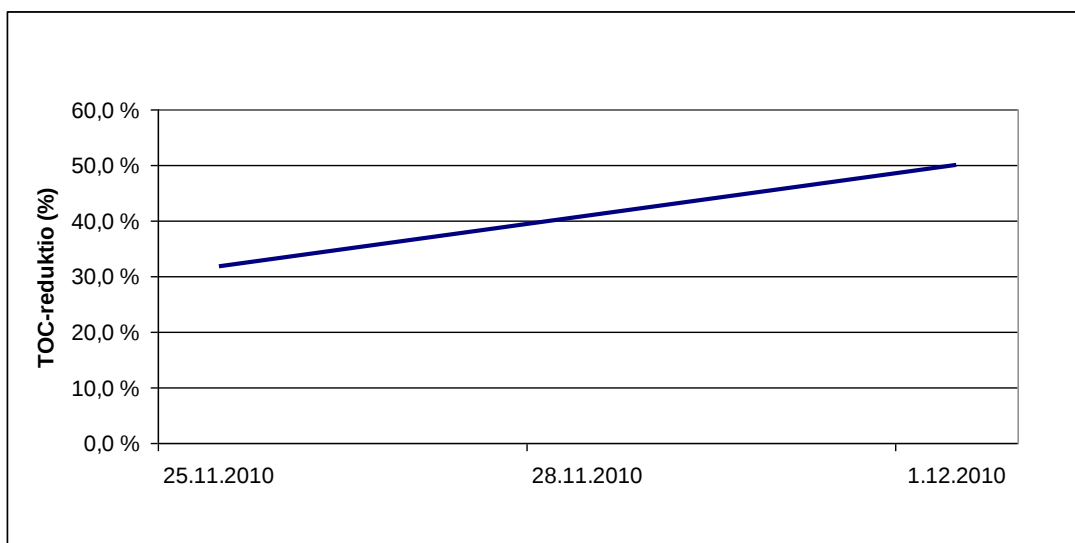
2.4.1. TOC- ja johtokykymittaukset

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiilellä tehty koesarja (24.11. - 10.12.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

Kuvassa 20 ovat esitettynä täyssuolapoistetun veden ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiiilellä suodatetun veden TOC-tasot. Kuvassa 21 on esitetty aktiivihiiლისuodattimen TOC-reduktio.



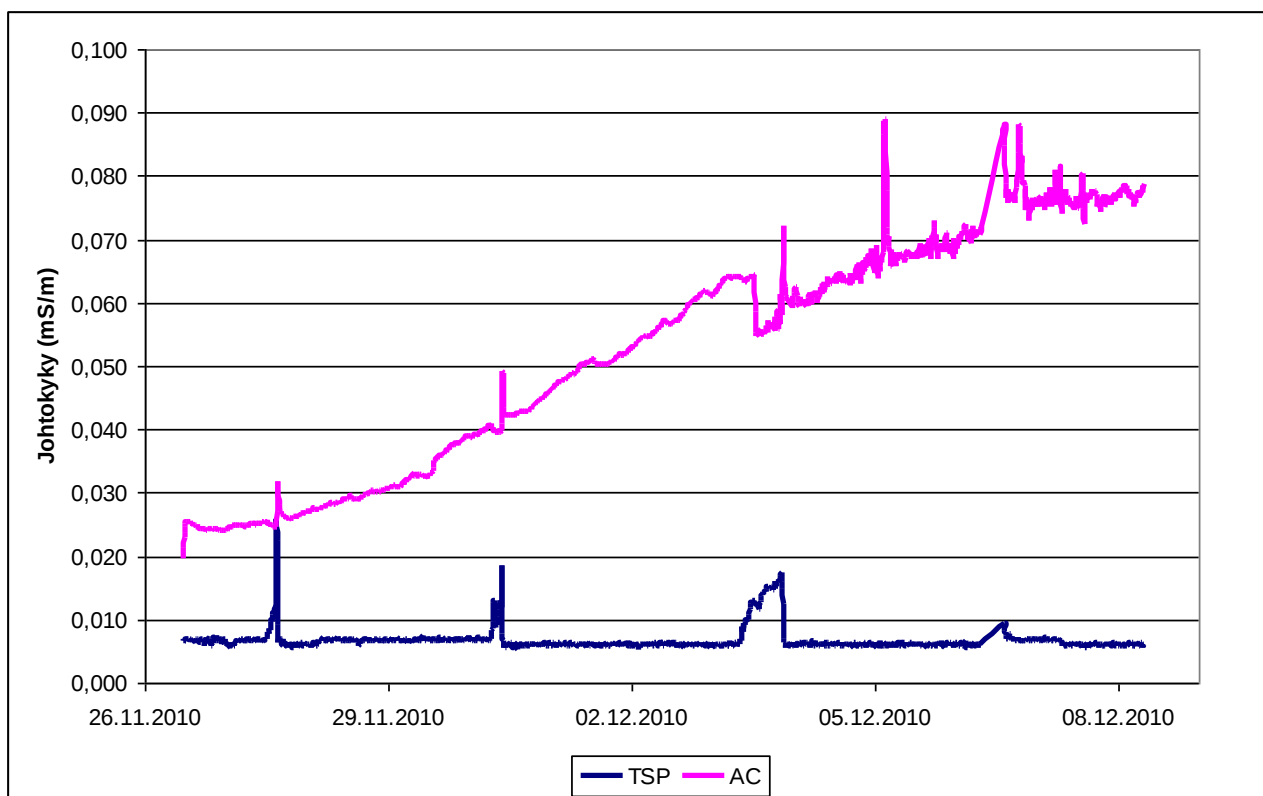
Kuva 20. Täyssuolapoistetun (TSP) ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiiilellä suodatetun veden TOC.



Kuva 21. Aktiivihiiლისuodattetun veden TOC-reduktio.

Projektin loppumisen vuoksi näytteitä ehdittiin CPG-LF-aktiivihieillä tehdyn kokeen aikana kerätä vain kaksi. Aktiivihieiden TOC-reduktio oli kahden näytteen perusteella keskimäärin 41 % eli noin samaa tasoa kuin muillakin tutkituilla aktiivihieillä suodatusjakson alussa.

Kuvassa 22 on esitetty täyssuolapoistetun veden ja aktiivihieisuodatetun veden johtokyky. Johtokyvyssä havaitaan sama trendi kuin AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihieilläkin (kuva 27), mutta koejakson lyhyestä kestästä johtuen johtokyky ei ole ehtinyt vielä saavuttaa maksimiarvoa, josta se alkaa laskea.



Kuva 22. Johtokyky CPG-LF 12X40 -aktiivihieillä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihieisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihieisuodatettu vesi).

2.5. Online-TOC-mittaukset

Online-TOC-mittaukset tehtiin 8.12.2010. Mittaukset toteutettiin mittaamalla online-tyyppisesti puolen tunnin ajan seuraavia näytekohtia tässä järjestyksessä: koe-MB-vaihtimen jälkeen, CPG-LF 12X40 -aktiivihieiden jälkeen, AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihieiden jälkeen, molemmat aktiivihieet peräkkäin, TSP-vesi (yhdistelmä neljältä suolanpoistosarjalta) ja 4. suolanpoistosarjan

TSP-vesi. Ennen mittauksia laitetta huuhdeltiin milli-Q-vedellä noin puoli tuntia (milli-Q-veden TOC oli 130 ppb). Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Online-TOC-mittausten tulokset.

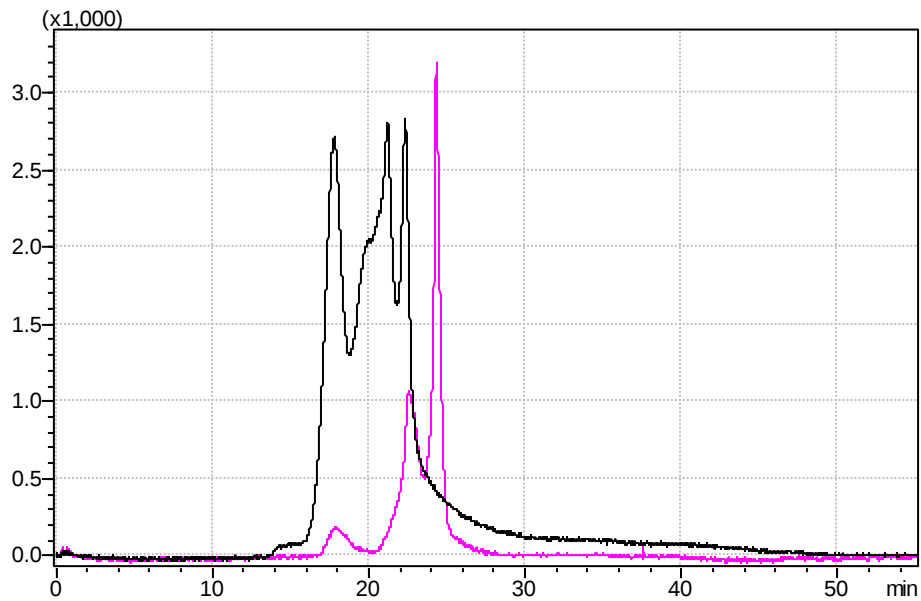
Näyte	TOC (ppb)
TSP-vesi (yhdistelmä ioninvaihtosarjoilta)	290 ppb
TSP-vesi (4. ioninvaihtosarja)	150 ppb
AC (CPG-LF 12X40)	160 ppb
AC (AQUACARB 608C 12X40)	180 ppb
AC (CPG-LF 12X40) + AC (AQUACARB 608C 12X40)	150 ppb
koe-MB	170 ppb

Tulosten perusteella voidaan todeta, että taulukon 7 mukaiset tulokset ovat samaa suuruusluokkaa kuin offline-mittausten tulokset (esim. kuva 7). Taulukossa 7 on kuitenkin yksi poikkeava mittaustulos: TSP-vesi 4. ioninvaihtosarjalta. Sen TOC-pitoisuus on ollut offline-mittauksissa noin 300 ppb ja online-mittauksessa vastaava lukema oli 150 ppb. Saksassa tehtyjen analyysien perusteella (ks. kpl 2.6.2.) TSP-veden todellinen TOC-pitoisuus on todella noin 150 ppb. Toinen huomio liittyy milli-Q-veden ja muiden esimerkiksi aktiivihiihiä suodattettujen vesinäytteiden väliseen hyvin pieneen eroon TOC-lukemassa. Milli-Q-vesi on ultrapuhdasta laboratoriovettä, jonka TOC-pitoisuus tulisi olla hyvin pieni.

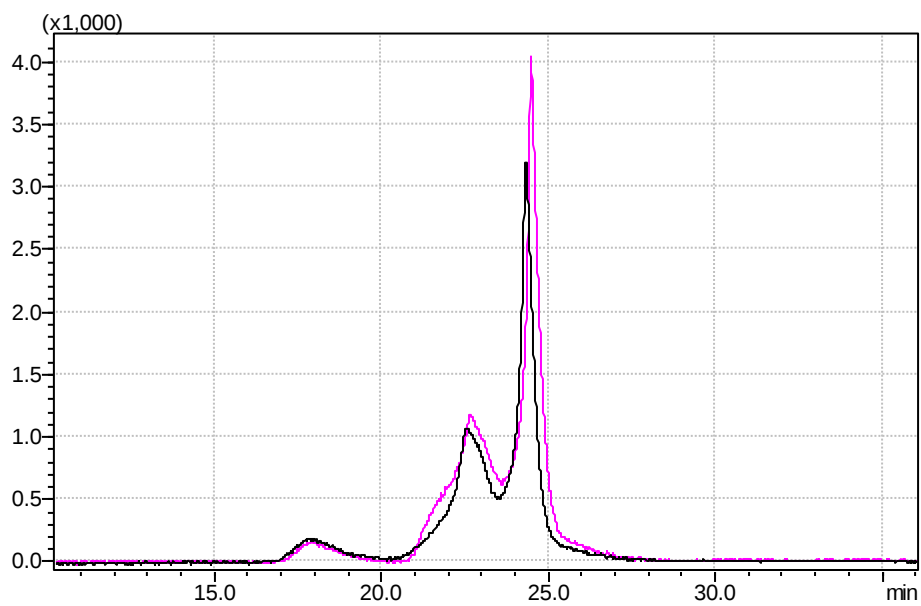
2.6. Orgaanisen aineksen karakterisointi

2.6.1. SEC-kromatografia

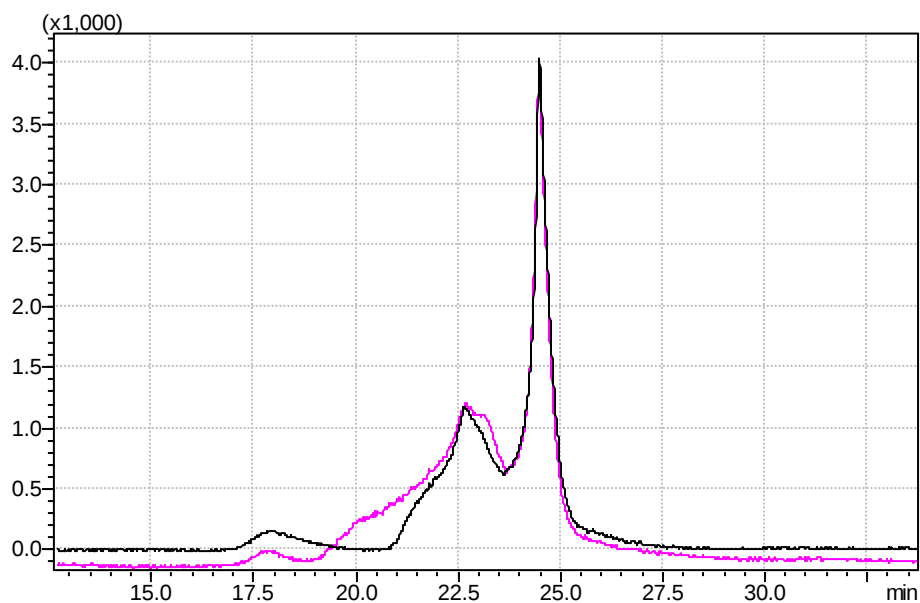
Stora Enson Oulun tehtaiden vesilaitokselta ja suolanpoistolaitokselta 11.8.2010 kerättyjen vesinäytteiden molekyylikokojakaumat määritettiin SEC-kromatografisella (*size exclusion chromatography*) menetelmällä. SEC-kromatografiassa kolonni erottelee erikokoiset yhdisteet siten, että suurten molekyylien retentioaika on pieni ja pienten molekyylien vastaavasti suuri. Seuraavissa kuvissa (23 - 30) on esitetty vesinäytteiden molekyylikokojakaumat.



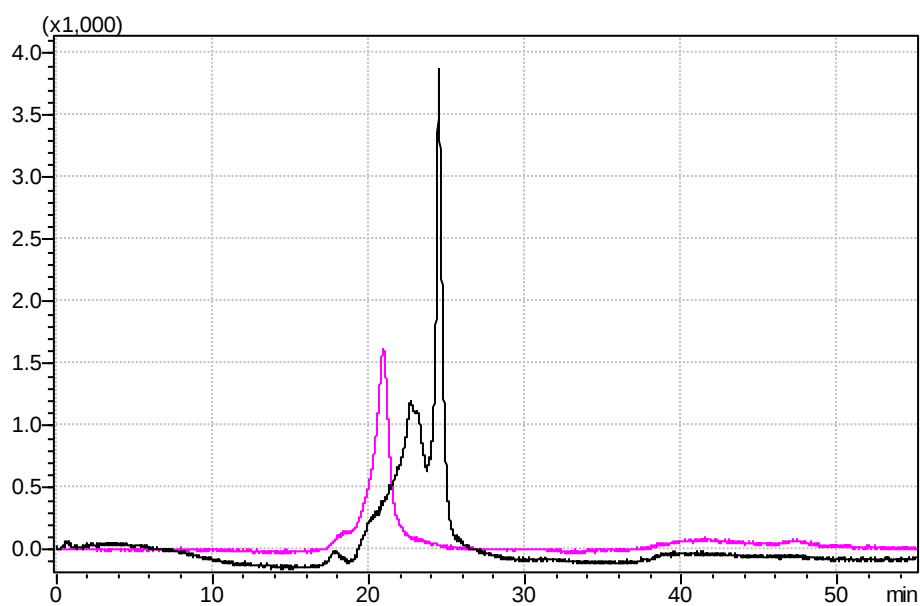
Kuva 23. Raakaveden (musta) ja koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen jälkeen (violetti) otetun näytteen molekyylikokojakaumat.



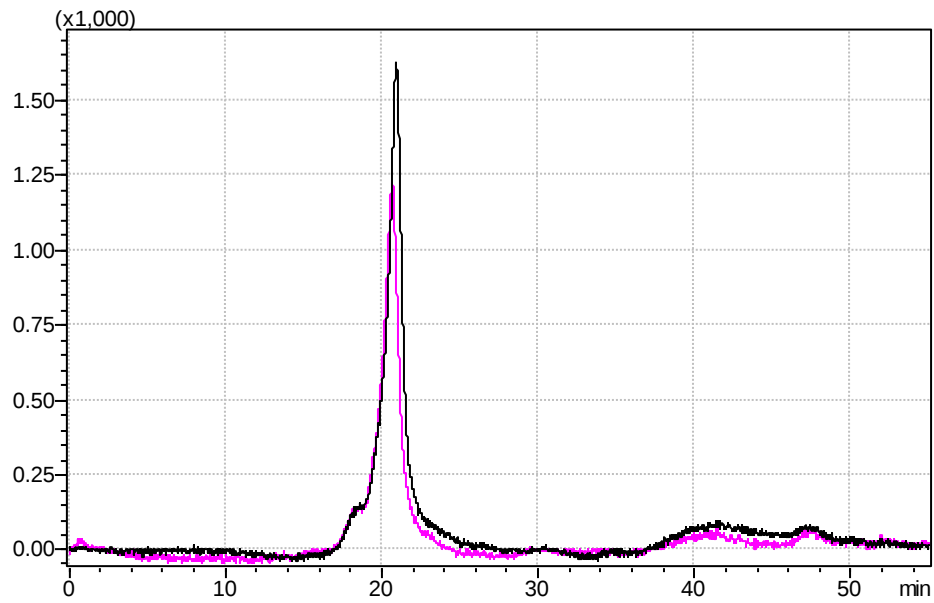
Kuva 24. Koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen (musta) ja hiekkasuodatuksen (violetti) jälkeen otettujen näytteen molekyylikokojakaumat.



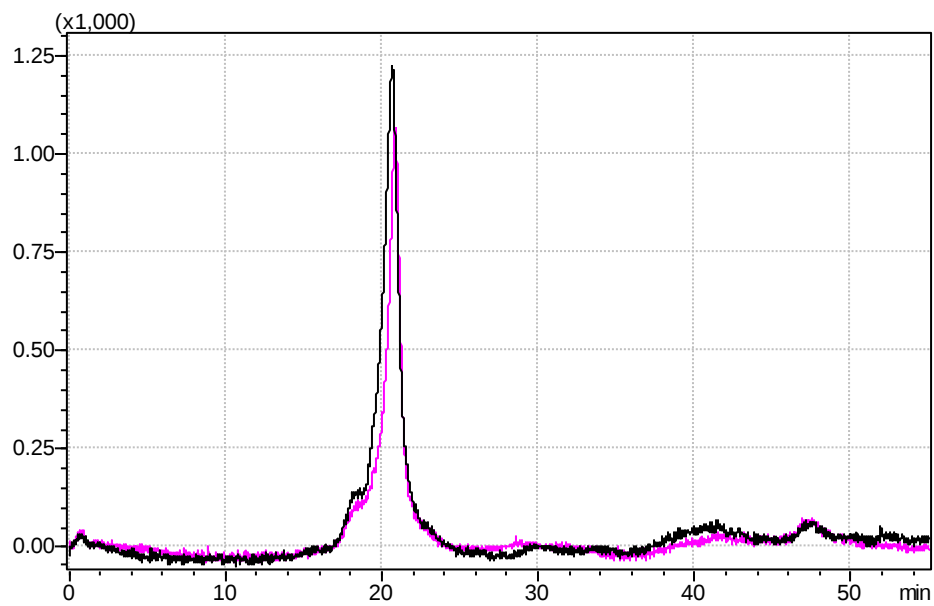
Kuva 25. Hiekkasuodatuksen (musta) ja kationinvaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylikokojakaumat.



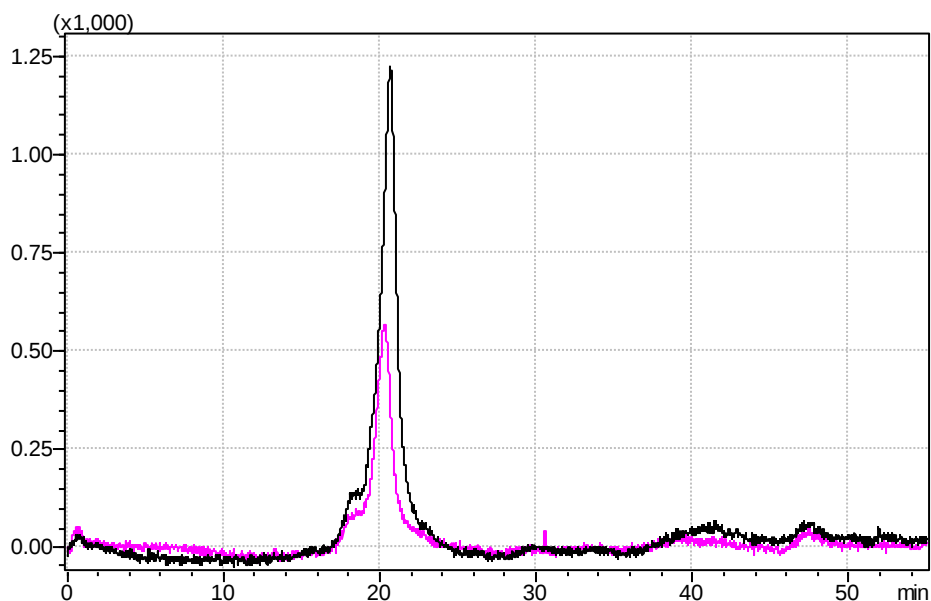
Kuva 26. Kationinvaihtimen (musta) ja anioninvaihtimien (violetti) (kolme kertaa suurempi injektio analysoinnissa) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



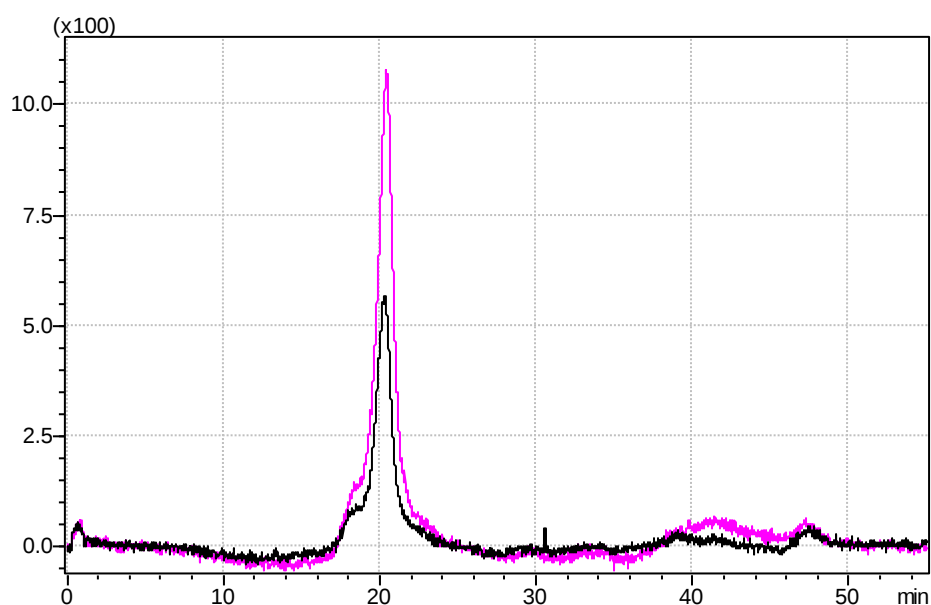
Kuva 27. Anionivaihtimien (musta) ja sekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 28. Sekavaihtimen (musta) ja CPG-LF 12X40 –aktiivihiilen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 29. Sekavaihtimen (musta) ja AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihien (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 30. AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihien (musta) ja koesekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.

Kuvasta 23 havaitaan, että vesilaitoksen koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheet pilkkovat orgaanista ainesta pienemmiksi molekyyleiksi. Tämä ei ole todennäköisesti orgaanisten yhdisteiden poiston kannalta optimaalista, mutta asian varmistamiseksi tulisi tehdä lisätutkimuksia. Hiekkasuodatusvaihe (kuva 24) ei vaikuta merkittävästi molekyylikokojakaumiin. Suolanpoiston ensimmäinen vaihe (kuva 25), kationinvaihdin, ei kykene poistamaan liuenneita orgaanisia

yhdisteitä. Anionivaihtimen jälkeen otetuista näytteistä on jouduttu tekemään kolmen kertaista injektioita, koska liuenneiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat niin pienet. Kuvasta 26 on nähtävissä, että anionivaihdin poistaa suurimman pääfraktion. Sekavaihdin (kuva 27) kykenee poistamaan pienen osan anionivaihtimien läpi menneestä orgaanisesta jakeesta. Kuvasta 28 havaitaan, että CPG-LF 12X40 -aktiivihiili poistaa vain pienen osan jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kookospohjainen AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiili (kuva 29) kykenee poistamaan lähes puolet jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kuvasta 30 nähdään, että koesekavaihdin mahdollisesti aiheuttaa näytteeseen epäpuhtautta tai kyseessä voi olla näytteenotosta johtuva mittausvirhe.

2.6.2. LC-OCD-menetelmä

Vesinäytteiden sisältämät orgaaniset jakeet karakterisoitiin LC-OCD-tekniikalla (tai tarkemmin SEC-OCD-UVD-OND-tekniikalla, *size exclusion chromatography – organic carbon detection – UV detection – organic nitrogen detection*). Menetelmä perustuu SEC-kromatografiaan, jossa detektoidaan orgaanista hiiltä, UV-absorbanssia ja orgaanista typpeä. Tekniikan avulla orgaaninen aines voidaan jakaa kuuteen jakeeseen, joista saadaan myös ko. jakeen pitoisuus. Analyysit teetettiin tilauspalveluna saksalaisessa DOC-Labor Dr. Huber -laboratoriossa.⁵

Vesinäytteitä kerättiin Stora Enson Oulun vesilaitokselta (9.12.2010 ja 22.9.2011) ja UPM-Kymmenen Pietarsaaren vesilaitokselta (10.12.2010). Oulun näytteet olivat raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu ja sekaionivaihdettu vesi. Pietarsaaren näytteet olivat raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu vesi ja käänteisosmoosilla käsitelty vesi. Pietarsaaren vietiin Oulusta 10.12.2010 Minicyclesorb MS20 -suodatin täytettynä AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä. Suodatin vietiin käyttökunnossa Pietarsaaren ja se ehti olla toiminnassa noin kaksi tuntia. Käänteisosmoosinäyte otettiin Ahlholmens Kraft -voimalaitoksen suolanpoistolaitokselta, jossa tulevana vetenä on UPM:n vesilaitoksen kemiallisesti puhdistettu vesi.

Oulun näytteet talvella 2010

Taulukossa 8a on esitetty Oulun vesinäytteiden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä. Kuvassa 31a on esitetty vesinäytteiden koostumus kaaviona. Alkuperäinen analyysiraportti on esitetty liitteellä 7.

Taulukko 8a. Oulun vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset talvella 2010 (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jake (ppb)	Hydrofiiliset jakeet (ppb)				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (building blocks)	MM neutraalit	MM hapot
Raakavesi	8410	0 %	2 %	70 %	15 %	14 %	0 %
Kem. puhd.	2646	3,8 %	3 %	32 %	38 %	23 %	0 %
TSP-vesi	145	0 %	14 %	0 %	14 %	70 %	2 %
Aktiivihiihis.	109	0 %	22 %	0 %	14 %	65 %	0 %
koe-MB	86	0 %	26 %	0 %	14 %	59 %	1 %

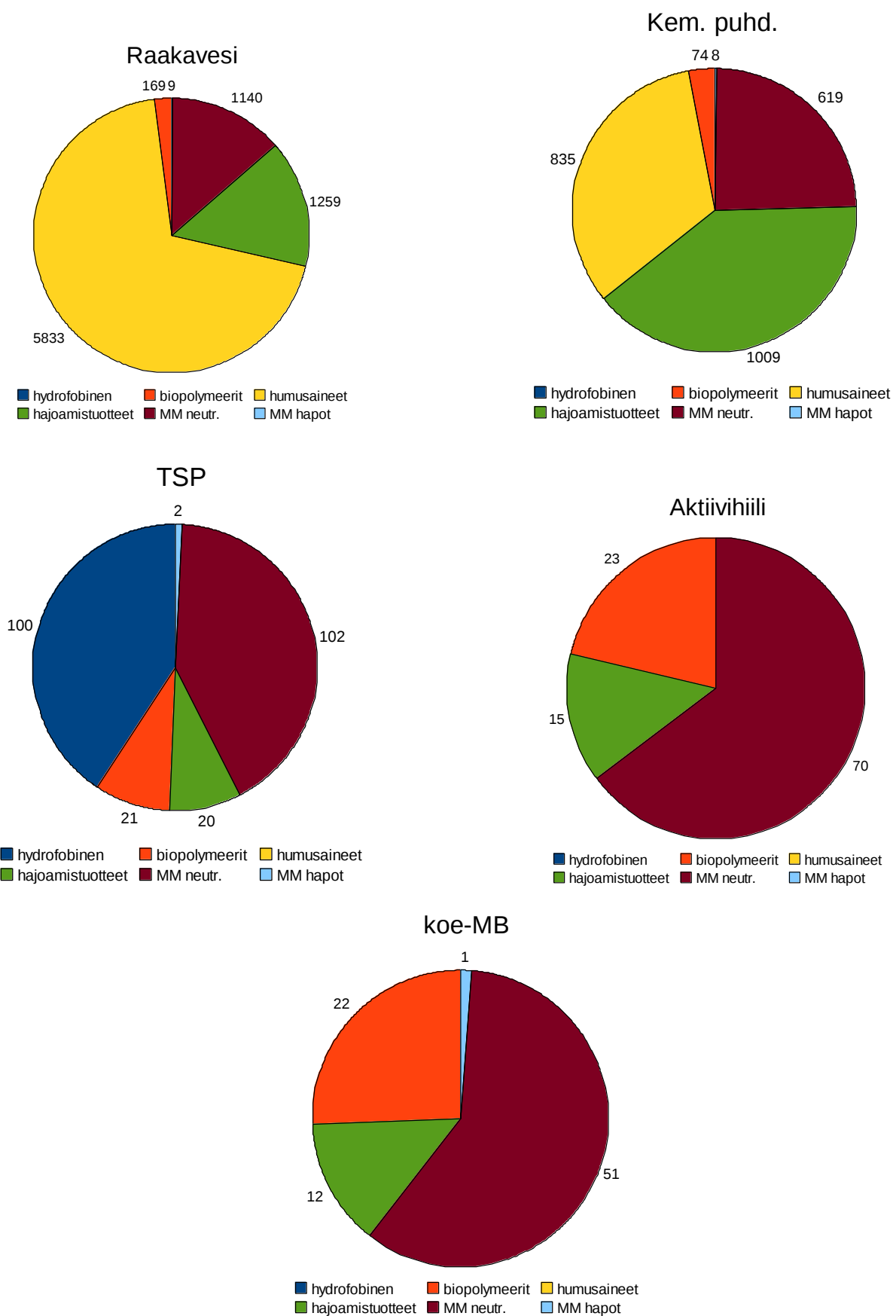
Raakaveden DOC on samaa suuruusluokkaa kuin syksyn aikana mitatuissa näytteissä. Humusaineiden osuus on noin 2/3. Kemialliselta rakenteeltaan sähköisesti neutraalit jakeet muodostavat noin 1/6 orgaanisesta hiilestä.

Kemiallinen vedenpuhdistus (koagulaatio polyalumiinikloridilla ja natriumaluminaatilla pH:ssa noin 6, flotaatio ja hiekkasuodatus) poistavat noin 69 % liuenneesta orgaanisesta hiilestä. Neutraalien jakeiden osuus kemiallisesti puhdistetussa vedessä on jo noin neljännes. DOC-Laborin analyysiraportissa todetaan kemiallisen vedenpuhdistuksen tuloksen olevan ”niin hyvä, ettei sitä voi parantaa”.

Täyssuolapoistetusta vedestä humusaineet ovat hävinneet täysin. Biopolymeereistä poistuu myös merkittävä osa, mikä saattaa aiheuttaa pitkällä välillä likaantumisongelmia ioninvaihtohartseihin. Regenerointi ei välttämättä poista kaikkia biopolymeerejä. Täyssuolapoistetun veden DOC on 145 ppb eli noin kaksinkertainen verrattuna Oulun yliopiston TOC-analysaattorilla saatuihin tuloksiin.

Aktiivihiihisuodatetun veden DOC on 109 ppb. Reduktio aktiivihiihisuodattimessa on 25 % (ko.aktiivihiihipatja, AQUACARB 608C 14X40, ollut käytössä noin kaksi kuukautta). Vaikka absoluuttisissa TOC-lukuarvoissa (tai DOC-) on virhettä Oulun yliopistolla tehtyihin mittauksiin nähden, reduktio vaikuttaa olevan samaa suuruusluokkaa. Aktiivihiihisuodatin poistaa vedestä ioninvaihdon aikana ilmestyneen hydrofobisen jakeen ja osan neutraalista jakeesta. Analyysiraportissa todetaan, että aktiivihiihisuodatin ei voi toimia biosuodattimena, koska vedessä ei ole tarpeeksi ravinteita.

Sekavaihdin poistaa kaikkia jäljelle jääneitä jakeita hieman. Sekavaihtimen jälkeen veden DOC on 86 ppb eli hyvälaatuista lisävetä. Orgaanisen hiilen reduktio TSP-veteen nähden on 41 %.



Kuva 31a. Stora Enson Oulun vesilaitokselta kerättyjen näytteiden LC-OCD-analyysitulokset piirakkakaaviona. Kaavioissa esitetyt numerot ovat ko. jakeen pitoisuus (ppb).

Oulun näytteet syksyllä 2011

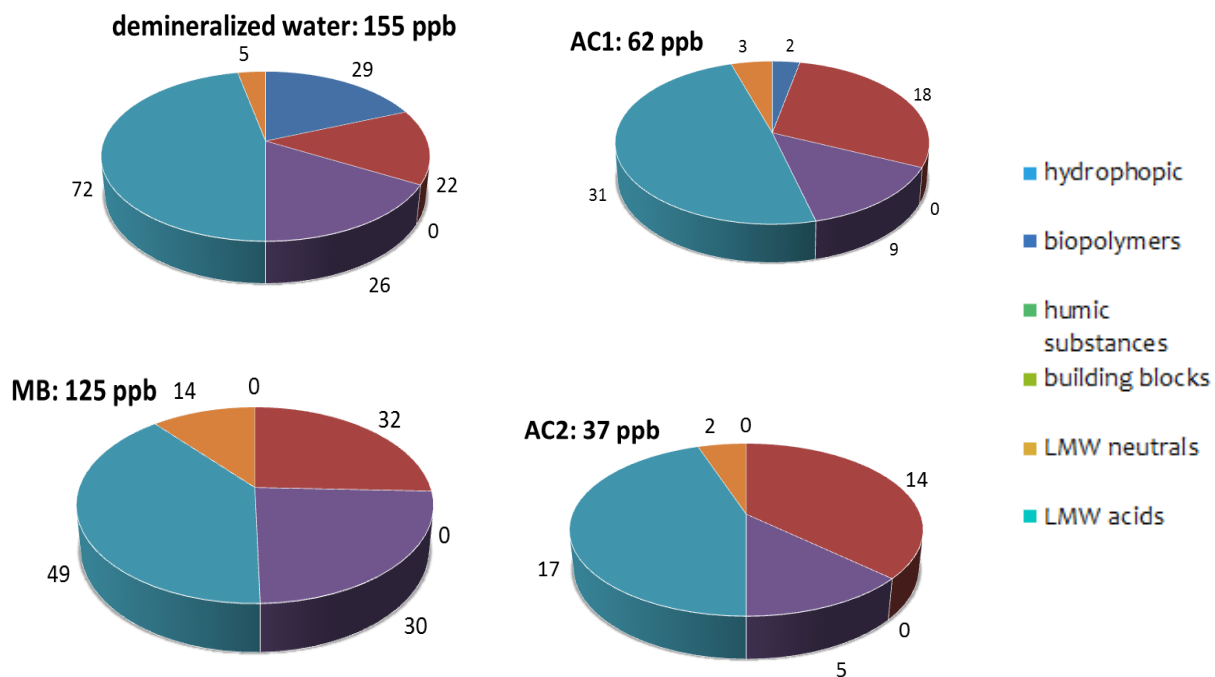
Taulukossa 8b on esitetty Oulun vesinäytteiden DOC (liuennut orgaaninen hiili, *dissolved organic carbon*) sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä.

Taulukko 8b. Oulun vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset syksyllä 2011 (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jake	Hydrofiiliset jakeet				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (<i>building blocks</i>)	MM neutraalit	MM hapot
Raakavesi	7832	8,1 %	2 %	60,7 %	16,2 %	12,5 %	0,5 %
Kem. puhd.	3136	17,2 %	1,8 %	25,6 %	33,1 %	22,3 %	0 %
TSP-vesi	155	18,9 %	14,5 %	0 %	17,1 %	46,6 %	3 %
Aktiivihiihis.	62	2,6 %	29,5 %	0 %	13,9 %	49,1 %	4,8 %
koe-MB	125	0 %	25,4 %	0 %	24,1 %	39,2 %	11 %
Aktiivihiihis.	37	0 %	36,3 %	0 %	13,4 %	44,9 %	5,5 %

Kemiallinen vedenkäsittely ja suolanpoisto toimivat samoin kuin talvella 2010 (ks. ed. kpl). Mielenkiintoista verrattuna taulukkoon 8 on, että aktiivihiihisuodattimen TOC-poistoteho on noin 10 kuukauden käyttöjakson aikana parantunut jonkin verran. Tuloksista havaitaan myös, että koe-MB-suodatin on alkanut nostaa TOC-tasoa, mikä johtuu todennäköisesti ioninvaihtohartsin kapasiteetin täyttymisestä. MB-suodatinta seuraava aktiivihiihisuodatin alentaa veden TOC-tasoa edelleen ja saavutettava DOC on käänteisosmoosilaitteistolla tuotettavan veden tasoista (vrt. taulukko 9).

Kuvassa 31b on esitetty täyssuolapoistetun veden, ensimmäisen aktiivihiihisuodattimen, MB-vaihtimen ja toisen aktiivihiihisuodattimen jälkeisten vesinäytteiden orgaanisen aineen koostumus.



Kuva 31b. Täyssuolapoistetun (demineralized water), 1. Aktiivihiilisuodattimen (AC1), MB-vaihtimen (MB) ja toisen aktiivihiilisuodattimen (AC2) jälkeisen veden orgaanisen aineksen koostumukset (yksikkö ppb).

Pietarsaaren näytteet

Taulukossa 9 on esitetty Pietarsaaren näytteiden DOC sekä eri orgaanisten jakeiden prosenttiosuudet ko. näytteessä. Kuvassa 32 on esitetty vesinäytteiden koostumus kaaviona. Alkuperäinen analyysiraportti on esitetty liitteellä 8. Liitteellä 6 on esitetty Pietarsaaren UPM:n tehtaan vedenkäsittelyn kuvaus.

Taulukko 9. Pietarsaaren vesinäytteiden LC-OCD-analyysien tulokset (MM = matala moolimassa, TSP = täyssuolapoistettu, RO = käänteisosmoosi).

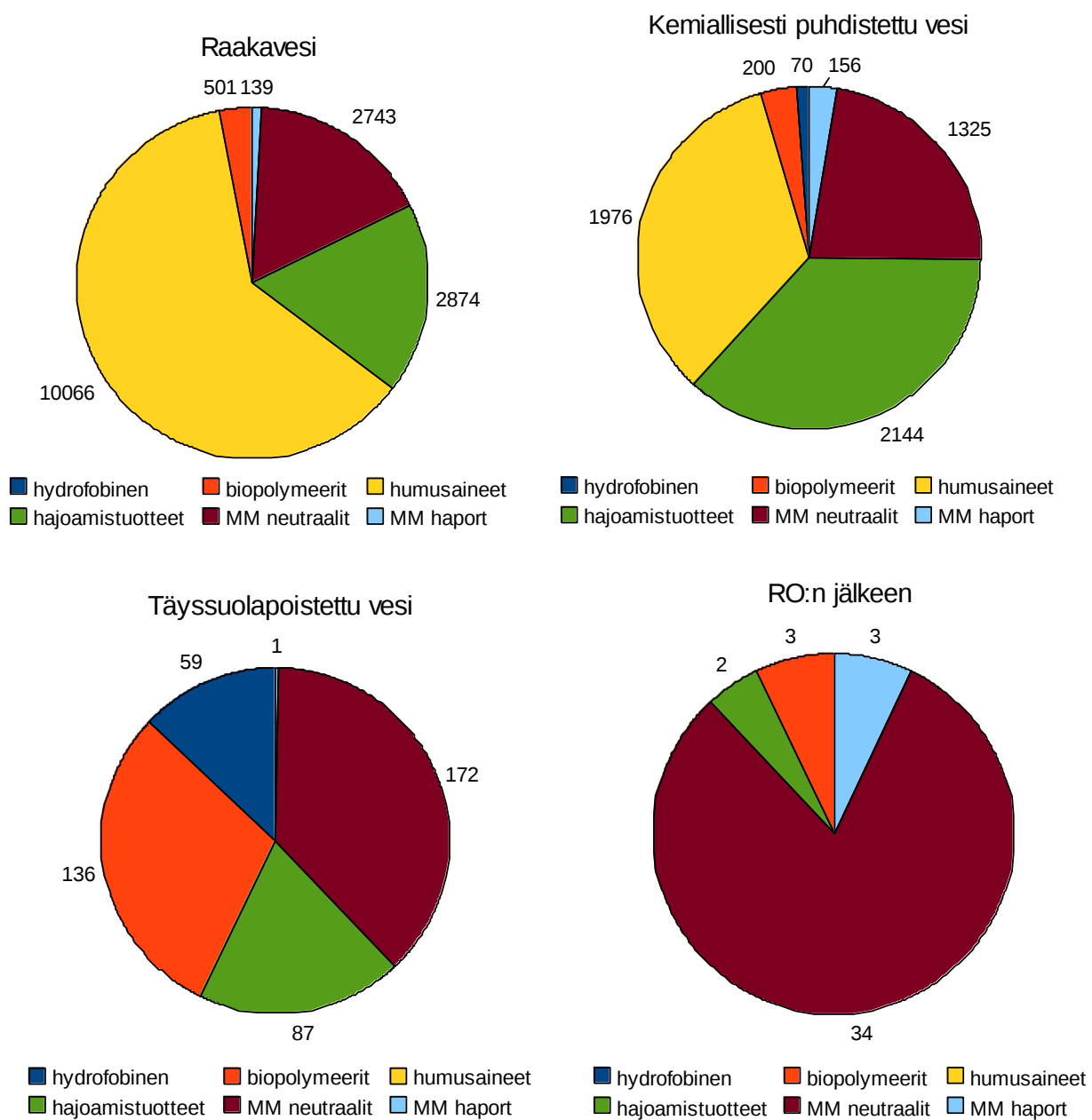
Näyte	DOC (ppb)	Hydrofobinen jake (ppb)	Hydrofiiliset jakeet (ppb)				
			Biopolymeerit	Humusaineet	Hajoamistuotteet (building blocks)	MM neutraalit	MM hapot
Raakavesi	16324	0 %	3 %	62 %	18 %	17 %	1 %
Kem. puhd.	5870	1 %	3 %	34 %	37 %	23 %	3 %
TSP-vesi	455	13 %	30 %	0 %	19 %	38 %	0 %
Aktiivihiilis.							
RO	42	0 %	6 %	0 %	5 %	81 %	6 %

Analyysituloksista havaitaan, että raakaveden liunneen orgaanisen hiilen pitoisuus on korkea. Pitoisuus on samaa suuruusluokkaa kuin Oulujoen vedessä pahimmillaan. Raakavedessä suurin osa orgaanisesta hiilestä on humusaineita. Sähköisesti neutraalien tai matalan varaustiheyden jakeiden osuus on noin neljännes DOC:sta.

Kemiallinen vedenpuhdistus (saostus rauta(III)sulfaatilla ja natriumaluminaatilla, flokkaus ja flotaatio) poistaa humusjakeesta noin 80 %. Kemiallisen vedenpuhdistuksen aikana veteen ilmestyy osuus hydrofobista orgaanista ainesta.

Täyssuolapoistettu (kolme humussuodinta, kationinvaihdin, anioninvaihdin ja sekavaihdin) vesi sisältää huomattavan paljon liuennutta orgaanista hiiltä: 455 ppb. Orgaaninen hiili on pääosin biopolymeereja ja matalan moolimassan neutraaleja yhdisteitä, jotka eivät poistu ioninvaihdossa. Biopolymeerit voivat aiheuttaa pitkällä aikavälillä tukkeutumisongelmia käänteisosmoosilaitteen kalvoilla.

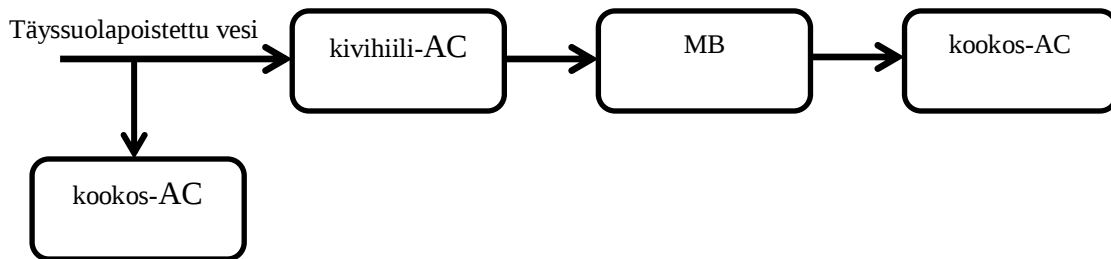
Käänteisosmoosikäsitelty vesi on orgaanisen aineen osalta hyvälaatuista: DOC-pitoisuus on 42 ppb. Suurin osa jäljelle jääneestä hiilestä on pienen molekyyli­massan neutraalia jaetta.



Kuva 31. UPM:n Pietarsaaren vesilaitokselta kerättyjen näytteiden LC-OCD-analyysitulokset piirakkakaaviona. Kaavioissa esitetyt numerot ovat ko. jakeen pitoisuus (ppb).

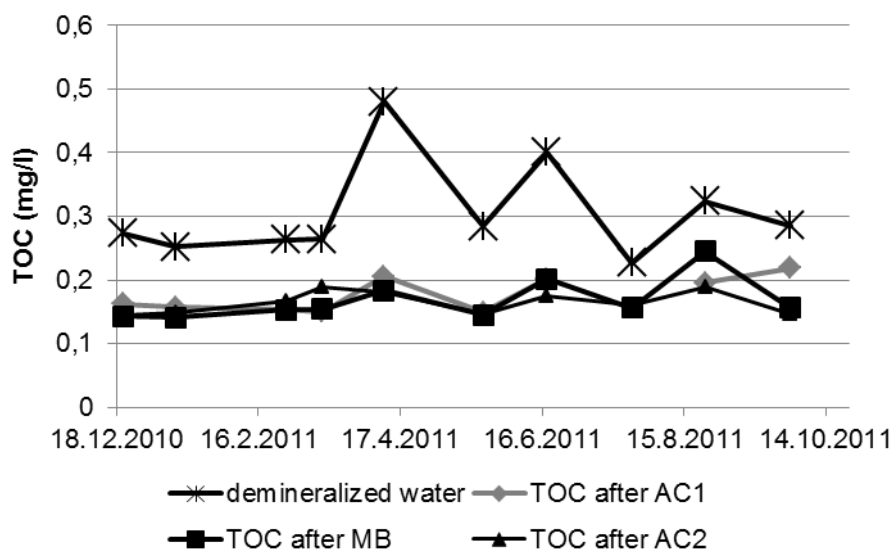
2.7. Aktiivihiilisuodattimen pitkän aikavälin toiminta tutkituissa olosuhteissa

Joulukuusta 2010 alkaen aktiivihiilisuodattimien toimintaa seurattiin kerran kuussa tehdyillä TOC-mittauksilla. Tällöin suodattimien kytkentä oli seuraava:

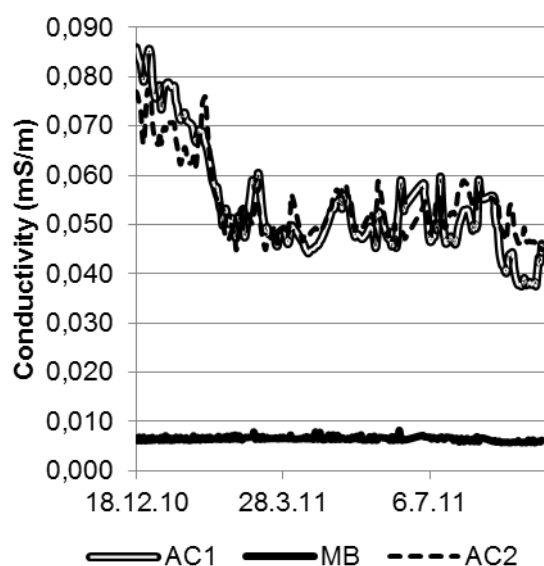


Kuvassa 32 on esitetty TOC-mittausten tulokset aikavälillä 21.12.2010 – 12.10.2011. TOC-reduktio suodattimessa vaihteli välillä 40 - 60 %. Noin 10 kuukautta kestäneen koejakson aikana aktiivihiilisuodattimen TOC-poistoteho ei kuitenkaan muuttunut selkeästi kumpaankaan suuntaan. LC-OCD-tulosten perusteella kuitenkin DOC-poistoteho parantui hieman 10 kk koejakson aikana.

Johtokykyymittausten tulokset on esitetty kuvassa 33. Kuvasta nähdään kuinka johtokyky nousee ensimmäisessä aktiivihiilisuodattimessa, laskee sekavaihtimessa ja nousee jälleen toisessa aktiivihiilisuodattimessa. MB-suodattimen rooli on tärkeä johtokyvyn laskemisessa lähelle teoreettista minimiä 0,005 ms/m.



Kuva 32. Pitkän aikavälin aktiivihiiisuodatinkokeiden TOC-mittausten tulokset. Kuvassa demineralized water = täyssuolapoistettuvesi, AC1 = ensimmäinen aktiivihiiisuodatin, MB = koesekavaihdin, AC2 = toinen aktiivihiiisuodatin.



Kuva 33. Johtokykyymittausten tulokset aktiivihiiisuodattimen pitkän aikavälin seurantakokeen aikana. Kuvassa AC1 = ensimmäinen aktiivihiiisuodatin, MB = koesekavaihdin, AC2 = toinen aktiivihiiisuodatin.

2.8. Tehdasmittakaava aktiivihiiilikoe

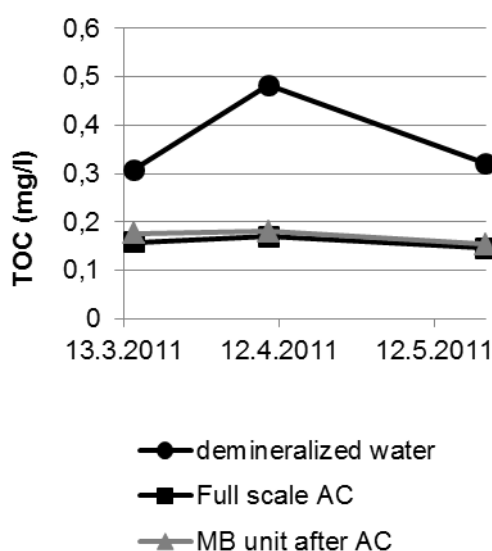
Tehdasmittakaavan aktiivihiiilikoe toteutettiin Stora Enson Oulun tehtaan suolanpoistolaitoksella 23.3.2011 – 6.7.2011. Kokeessa suodatussäiliönä käytettiin tyhjennettyä anioninvaihdinta (tilavuus noin 5 m³), joka täytettiin AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiiilellä. Suodattimeen johdettiin

täyssuolapoistettua vettä noin 8 l/s virtaamalla. Virtaamassa oli jonkin verran vaihtelua aktiivihiihluodattimen pohjan vedenjakosuuttimien osittaisen tukkeutumisen vuoksi. Aktiivihiihluodattimen jälkeen vesi johdettiin täyden mittakaavan MB-vaihtimeen. Vedestä mitattiin johtokykyä ja silikaattipitoisuutta online-tyyppisesti. TOC-mittaukset toteutettiin näytteenoton ja off-line-mittausten avulla.

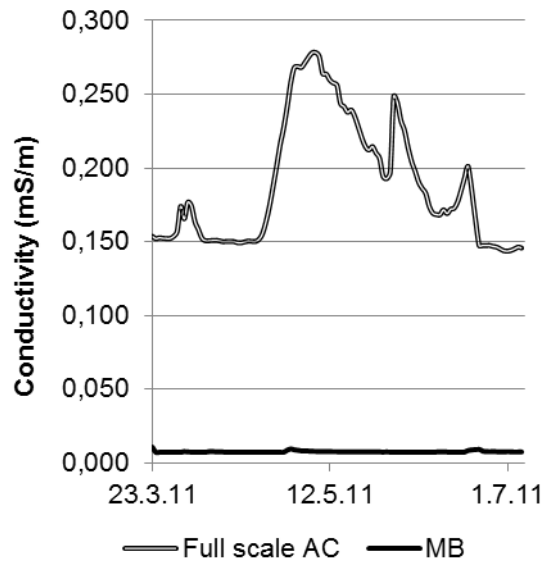
TOC-mittausten tulokset koejaksolla ovat kuvassa 34. TOC-reduktio täyden tehdasmittakaavan aktiivihiihluodattimessa oli noin samaa tasoa kuin pilot-suodattimissakin. Kolmen kuukauden testijaksolle ei havaittu selkeitä muutoksia poistotehossa.

Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 35. Johtokyky korreloi jälleen tietyllä tasolla TOC-reduktion kanssa. Johtokyky tasaantuu aktiivihiihluodatinta seuraavassa sekavaihtimessa. Johtokykymittaukset eivät ole yhtä tarkkoja kuin pilot-kokeissa (anturista johtuen), joten lukemat eivät ole suoraan vertailukelpoisia.

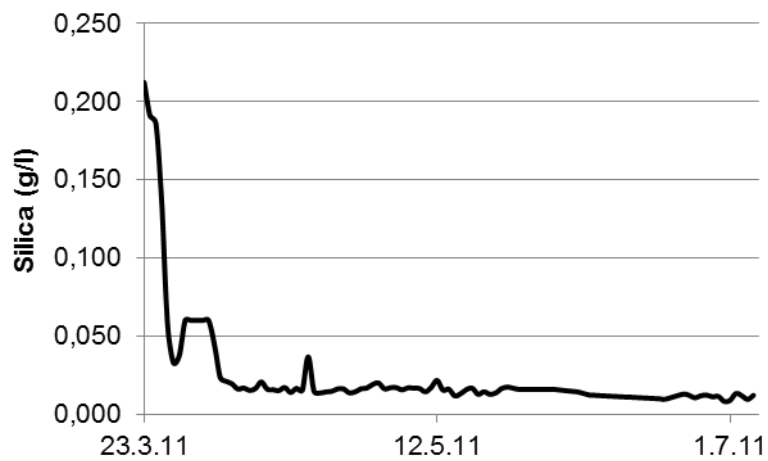
Silikaattimittausten tulokset on esitetty kuvassa 36. Silikaattia irtosi melko suuria määriä aluksi noin 200 mg/l. Silikaatin taso vakiintui noin kahden viikon kuluessa tasolle 20 mg/l. Sekavaihdin poistaa irronneen silikaatin (silikaattitaso MB-vaihtimen jälkeen on noin 0,002 – 0,002 mg/l). Aktiivihiihluodatinta seuraava sekavaihdin on tässä suhteessa erittäin merkittävässä roolissa, sillä silikaatti aiheuttaa hyvin vaikeasti puhdistettavia saostumia vesi-höyry-kiertoon.



Kuva 34. Tehdasmittakaavan aktiivihiihluokeen tulokset. Kuvassa demineralized water = täyssuolapoistettu vesi, AC = aktiivihiihlu.



Kuva 35. Tehdasmittakaavan aktiivihiiликokeiden johtokykyymittausten tulokset.



Kuva 36. Tehdasmittakaavan aktiivihiiликokeiden silikaattimittausten tulokset (aktiivihiiლისuodattimen jälkeinen vesi).

3. Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosilaitteiden osalta tutkimus rajoittui tarjousten pyytämiseen laitetoimittajilta ja niiden arviointiin. Tarjouspyyntöjä lähetettiin neljälle Suomessa toimivalle käänteisosmoosilaitteiden toimittajalle. Seuraavassa kappaleessa on esitetty lyhyesti muutamia laitetoimittajien kanssa käydyissä keskusteluissa esille tulleita asioita ja saatujen tarjousten pääkohdat. Täydelliset tarjoukset ovat liitteellä 5.

3.2. Saatujen tarjousten erittely

Käänteisosmoosilaitteita käytetään Suomessa useilla höyrykattilalaitoksilla lisäveden puhdistamiseen (esimerkiksi Pietarsaaressa toimiva Alholmens Kraft Oy). Käänteisosmoosin käyttö soodakattilan lisävedenkäsittelyssä on kuitenkin haasteellista suuren veden tarpeen vuoksi (lisäveden tarve noin 50 - 70 kg/s). Saaduissa tarjouksissa laitteisto koostuu useista rinnakkaisista yksiköistä, jolloin tuotettavan veden määrä saadaan suuremmaksi. Laitteiden toimittajat arvioivat laitteistolla päästävän noin 85 % TOC-reduktioon, saavutettavan TOC-tason ollessa noin 30 - 50 ppb. Arvio käänteisosmoosilaitteella tuotettavan veden hinnasta on alle 0,1 €/m³. Tähän vaikuttaa veden suolapitoisuus: jos käänteisosmoosilaitteella puhdistetaan täyssuolapoistettua vettä, tarvittava osmoottinen paine käänteisosmoosilaitteella on pieni. Veden lämpötilalla on myös vaikutusta puhdistuksen kustannuksiin: lämpimämmän veden alempi viskositeetti alentaa kustannuksia. Veden optimilämpötila olisi noin 25 - 40 °C.

Tarjoukset käänteisosmoosilaitteista pyydettiin neljältä laitteiden toimittajalta: HyXo, Separtec, Prominent ja Aquaflow. Tarjoukset saatiin HyXo:lta, Separtecilta ja Aquaflowlta (Prominentilla ei ollut sopivaa laitetta). Tarjousten pääsisältö on esitetty seuraavassa lyhyesti (taulukko 10). Tarjoukset täydellisinä ja laitetoimittajien yhteystiedot ovat raportin lopusta löytyvillä liitteillä.

Taulukko 10. Tarjottujen käänteisosmoosilaitteiden hinnat ja veden tuotot.

Toimittaja	Hinta (0 % Alv)	Veden tuotto
HyXo Oy	205 000 €	120 m ³ /h (33 kg/s)
Separtec Oy	396 400 €	180 m ³ /h (50 kg/s)
Aquaflo Ltd	848 000 €	190 m ³ /h (53 kg/s)

HyXo Oy:n tarjoama käänteisosmoosilaitte sisältää esisuodattimen (2 kpl 1 µm patruunasuodatin), paineenkorotuspumpun, kalvot (72 kpl), instrumentoinnin (mm. virtaus- ja johtokyky mittarit) ja paineputket. Tarjoukseen eivät sisälly laitteiston asennus, taajuusmuuttajat, automaatio ja sähköistys. Käänteisosmoosilaitteen saanto on noin 90 % ja tuotto 33 kg/s.

Separtec Oy:n tarjoama laitteisto koostuu esisuodattimesta (5 µm pussisuodatin), kiertopumpusta, kalvoista (50 kpl, polyamidi), kalvojen pesuysiköstä (CIP), ohjauspaneelist ja tarvittavista putkistoista instrumentteineen ja venttiileineen. Tarjouksessa mainittua korkeapaineista syöttöpumppua ei tarvita. Laitteen saanto on 75 % ja veden tuotto on 50 kg/s.

Aquaflo:n käänteisosmoositarjous sisältää itse laitteiston lisäksi laitteiden toimituksen, prosessisuunnittelun, asennuksen, käyttökoulutuksen, käyttöönoton, laitoksen rakennustehtävätiedot, prosessiautomaation tehtäväkuvauksen ja kenttäinstrumentoinnin. Tarjoukseen eivät sisälly rakennesuunnittelu (paitsi rakennustehtäväsuunnittelu), teräsrakenteet ja hoitotasot ja sähköistys (MCC:ltä kenttäkoteloille ja pumpuille). Käänteisosmoosilaitteen esisuodatin on 1 µm pussisuodatin. Käänteisosmoosilaitteen saanto on 90 % ja tuotto max. 53 kg/s.

4. UV-valon käyttö

UV-valolla suoritettut kokeet tehtiin yhteistyössä Hanovian ja IP-Produkt Oy:n kanssa. Kokeiden ensimmäinen osa suoritettiin 28.3. - 1.4.2011 ja toinen osa 20.9. – 22.9.2011. Kokeissa käytetty laitteisto on esitetty ao. kuvassa. Laitteistossa olevat lamput olivat keskipaine-UV-lamppuja, joiden tuottamassa aallonpituusjakaumassa 185 nm kohdalla on voimakas piikki, mutta lamput tuottavat myös 254 nm UV-valoa vähäisemmässä määrin.



Kuva 37. UV-kokeissa käytetty pilot-laitteisto.

4.1. Kokeiden ensimmäinen osa

4.1.1. Kontaktiajan ja virtaaman vaikutus

Yhden UV-kammion ollessa käytössä 6 m³/h virtaamalla TOC-reduktio oli 20 % (0,099 log). TOC-pitoisuudet olivat tällöin seuraavat: tuleva vesi (täyssuolapoistettu) 274 ppb, UV-kammion jälkeen 261 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 218 ppb. Kun virtaamaa kasvatettiin arvoon 9 m³/h, TOC-reduktio oli 14 %, TOC-pitoisuudet olivat tällöin: tuleva 259 ppb, UV-kammion jälkeen 259 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 222 ppb. Kun kaikki neljä kammiota otettiin käyttöön ja virtaama oli 6 m³/h, TOC-reduktio oli 38 %, TOC-pitoisuuksien ollessa: tuleva 306 ppb, UV-kammion jälkeen 298 ppb ja sekavaihtimen jälkeen 191 ppb. Kun virtaamaa säädettiin neljän kammion ollessa käytössä välillä 1 - 6 m³/h, TOC-reduktion muutos oli vain 4 %, mikä viittaa siihen, että ko. järjestelyn maksimi TOC-reduktio saavutettiin. Johtokyvyssä huomattiin kasvua UV-kammiossa, mikä viittaa siihen, että UV-käsittely pilkkoi orgaanista ainesta ioniseen muotoon, jonka sekavaihdin poisti.

4.2. Kokeiden toinen osa

Kokeiden toinen aloitettiin mittaamalla UV-laitteistolle tulevan veden TOC-pitoisuutta online-tyyppisesti. Pitoisuuden todettiin olevan 220 ppb. Seuraavaksi todettiin yhden kammion UV-lampun vaikutus TOC-pitoisuuteen: TOC aleni vain noin 5 ppb ja vastaavasti epäorgaanisen hiilen pitoisuus kasvoi 5 ppb.

4.2.1. Lampun tyypin ja aallonpituusjakauman vaikutus

Lampun tyypin ja aallonpituusjakauman vaikutus tutkittiin vaihtamalla keskipaine-UV-lamppu matalapaine-UV-lampuksi. Matalapaine-UV-lampun tuottama aallonpituusjakauma on kapea ja keskittynyt 185 nm alueelle. Matalapaine-UV-lampun virrankulutus on noin 1000-kertaa pienempi kuin keskipainelampun.

Lampun vaihtaminen ei vaikuttanut yhtään tai vaikutti hieman negatiivisesti TOC-reduktioon. Seuraavissa kokeissa siirryttiin käyttämään jälleen keskipaine-UV-lamppua.

4.2.2. TiO₂-katalyytin vaikutus

Seuraavassa koevaiheessa tutkittiin verkkomaiselle tukiaineelle sidotun titaanidioksidi (TiO₂) – katalyytin (ks. kuva 38) vaikutusta TOC-reduktioon. TiO₂-katalyytin käyttö on melko tunnettua mm. itsepuhdistuvien lasipintojen, ns. AOP-prosessien (AOP = *advanced oxidation process*) ja ilmanpuhdistussovellusten yhteydessä. Titaanidioksidin toimintamekanismi on tehostaa hydroksyyli-radikaalien muodostumista vesimolekyyleistä UV-valon kanssa.

Kokeessa havaittiin, että titaanidioksidikatalyytti ei tehostanut TOC-reduktiota lainkaan. Käytetty verkko oli kaupallinen tuote ja tarkoitettu ilmanpuhdistussovelluksiin, mikä saattoi vaikuttaa heikkoon puhdistustulokseen.

Verkkomaista titaanidioksidikatalyyttiä kokeiltiin erilaisissa asennoissa (verkko virtauksen suuntaisesti rullalla ja verkko 90 ° kulmassa virtaukseen nähden). Eri orientaatioilla ei ollut vaikutusta puhdistustulokseen.



Kuva 38. Kokeissa käytetty titaanidioksidi verkkomaisella tukiaineella.

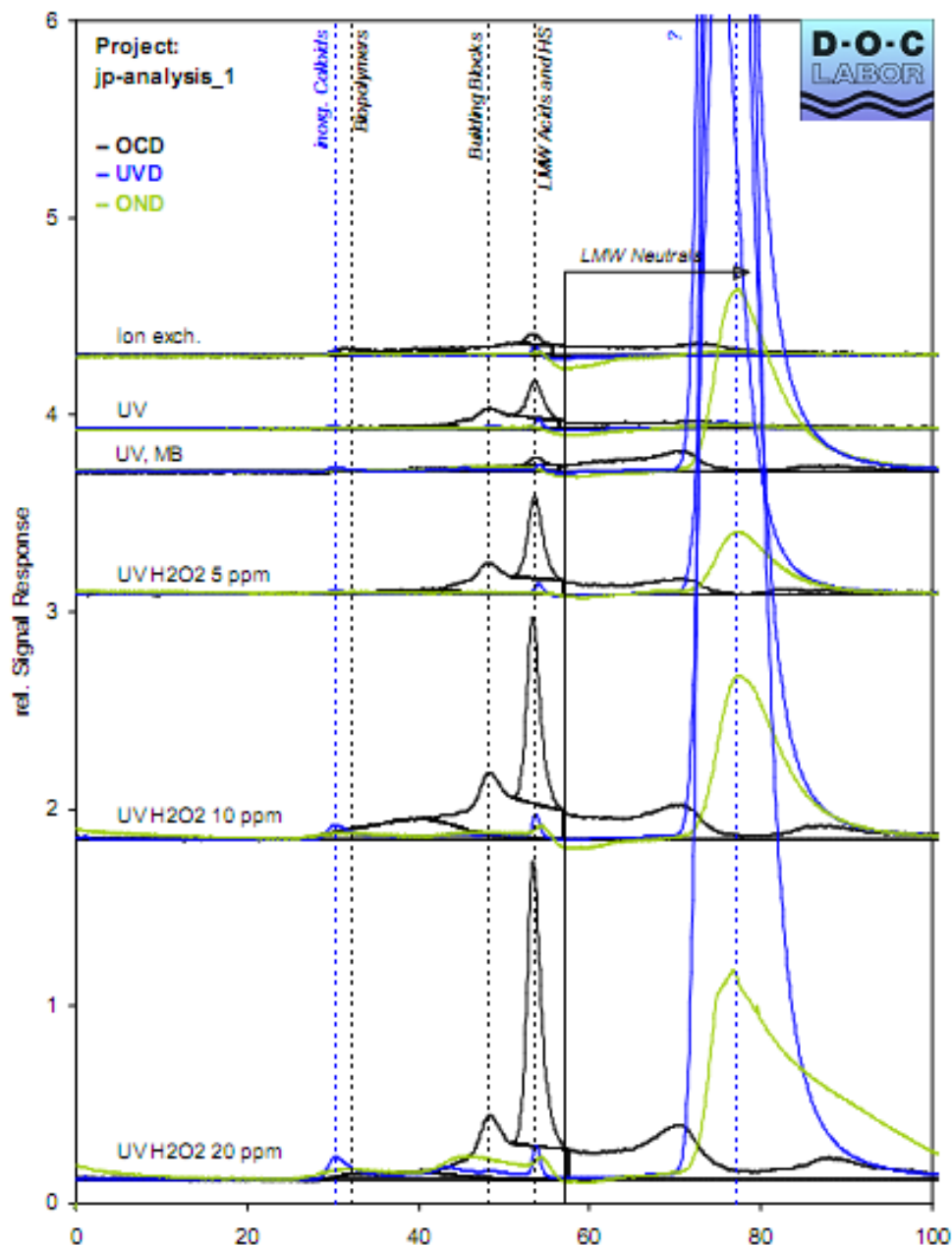
4.2.3. Hapettimen (vetyperoksidin) vaikutus

UV-reaktoriin kokeiltiin annostella 35 % vetyperoksidia (tuotenimi PACS35) pitoisuuksina 3 – 50 ppm H_2O_2 :ta. Vetyperoksidin annostus toteutettiin nostamalla kemikaalisäiliön noin 40 m korkeuteen ja hyödyntämällä muodostuvaa hydrostaattista painetta. Annostus säädettiin halutuksi rotametrin avulla. Ks. ao. kuvat.



Kuva 39. Vasemmalla: kokeissa käytetyn vetyperoksidin kemikaalisäiliö. Oikealla: annostelun säädössä käytetty rotametri.

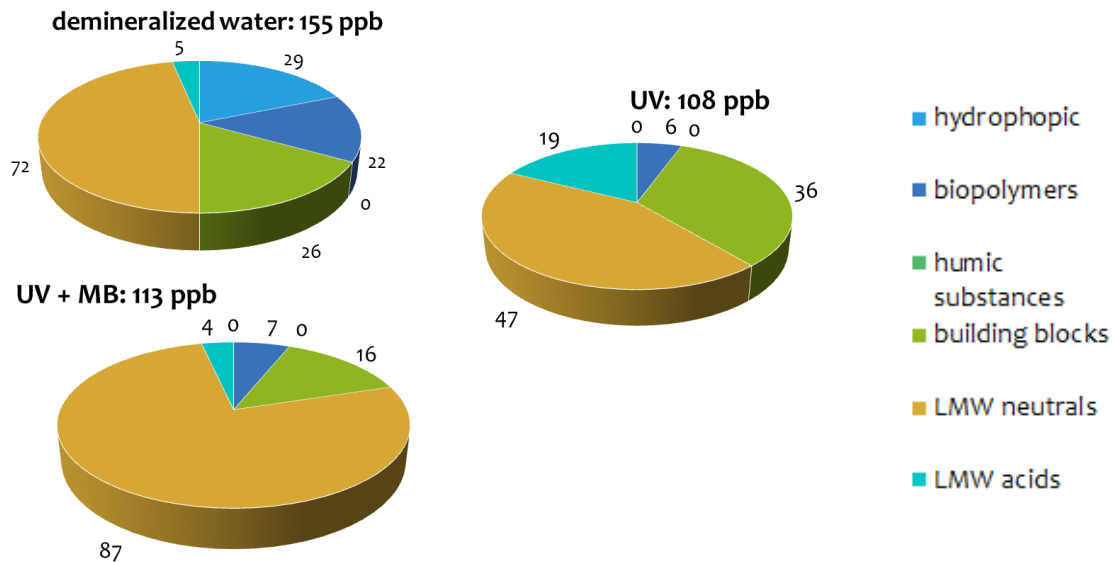
Vetyperoksidin annostus nosti TOC-pitoisuutta lineaarisesti, mikä johtui käytetystä annosteluputkesta: putkesta irtosi väkevän hapetinkemikaalin vaikutuksesta lisä-, pehmitin- yms. aineita. Näiltä osin kokeet epäonnistuivat. Muovin lisäaineet ovat havaittavissa LC-OCD-kromatogrammissa (kuva 40).



Kuva 40. LC-OCD-kromatogrammi UV-laitteen jälkeen otetusta vesinäytteestä, jossa vetyperoksidiannostus ollut käytössä. Kuvaan on ympyröity tunnistamattomat piikit, jotka ovat todennäköisesti muovin lisäaineita.

4.3. UV-laitteen vaikutus orgaanisten yhdisteiden koostumukseen

Kuvassa 41 on esitetty LC-OCD-menetelmällä saadut orgaanisten yhdisteiden koostumukset TSP-vedestä, UV-käsitellystä vedestä ja UV-laitetta seuranneella MB-suodattimella käsitellystä vedestä.



Kuva 41. Orgaanisen aineksen koostumus TSP-vedessä (demineralized water), UV-käsitellyssä vedessä ja UV-MB-käsitellyssä vedessä. Lukuarvot ovat ppb DOC (*dissolved organic carbon*).

Kuten kuvasta 41 havaitaan, UV-valon pääasiallinen vaikutus kohdistuu matalan moolimassa neutraaleihin fraktioihin (LMW neutrals) ja biopolymeereihin (biopolymers). UV-valo vaikuttaisi pilkkovan orgaanista ainesta matalan moolimassa hapoiksi (LMW acids) ja hajoamistuotteiksi (building blocks). Edelleen havaitaan noin 30 % alenema DOC-pitoisuudessa. TOC-pitoisuudessa ei kuitenkaan havaittu näin suurta alenemaa.

5. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron mittaukset

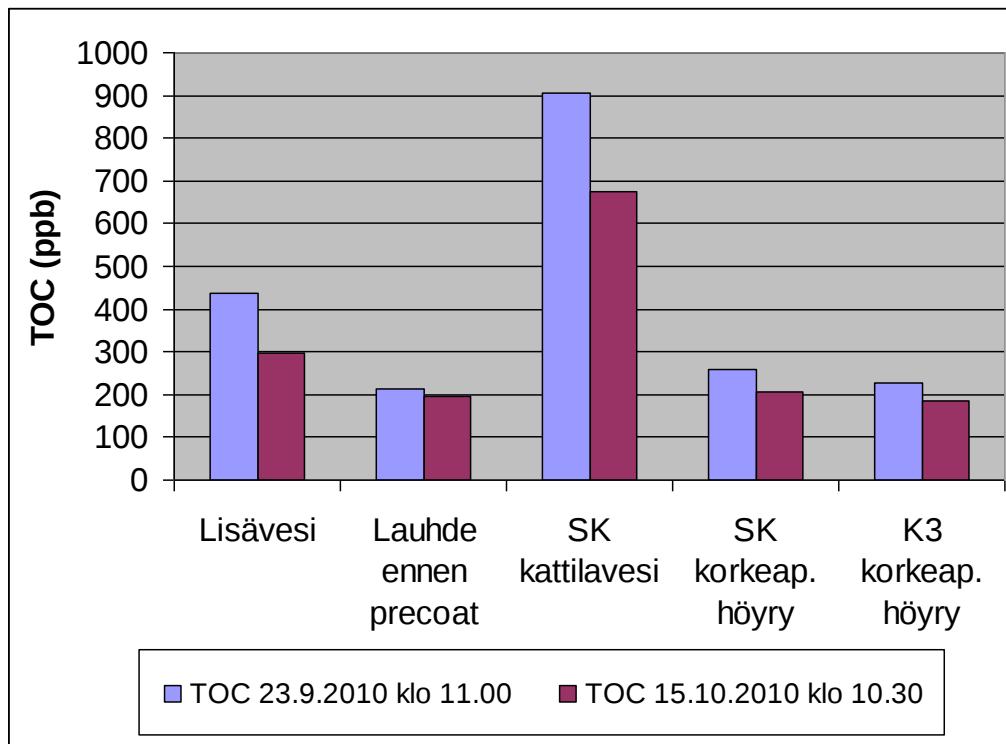
Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta kerättiin näytteitä TOC- ja ionikromatografiamäärityksiä varten. Tavoitteena oli selvittää vesi-höyrykierron eri näytteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia ja selvittää asetaatti- ja formiaattipitoisuudet. Taulukossa 9 on esitetty TOC- ja ionikromatografiamittausten tulokset 23.9.2010 klo 11.00 otetuille näytteille. Taulukossa 10 on esitetty 15.10.2010 klo 10.30 otettujen näytteiden tulokset. Kuvassa 42 on esitetty 23.9. ja 15.10. otettujen näytteiden TOC-pitoisuudet diagrammimuodossa.

Taulukko 11. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (23.9.2010 klo 11.00) analyysitulokset.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	436	-	-	-
SK kattilavesi	905	150	-	18
SK korkeapainehöyry	260	< 10	< 10	< 10
K3 korkeapainehöyry	229	< 10	-	-
Lauhde ennen precoat-suodinta	212	-	-	-

Taulukko 12. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (15.10.2010 klo 10.30) analyysitulokset.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	298	-	-	-
SK kattilavesi	676	157	-	55
SK korkeapainehöyry	208	-	-	-
K3 korkeapainehöyry	185	-	-	-
Lauhde ennen precoat-suodinta	195	-	-	-



Kuva 42. TOC-mittausten tulokset Oulun Stora Enson soodakattilan ja K3-leijupetikattilan vesi-höyrykierrosta.

6. Johtopäätökset

6.1. Aktiivihiiликokeet

Aktiivihiiликokeissa tärkein mittausparametri oli orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC). TOC:ta mitattiin offline- ja online-tyyppisesti sekä Saksassa tehtyjen LC-OCD-analyysien yhteydessä. Vaikuttaa siltä, että Oulun yliopiston laitteella saatavat absoluuttiset TOC-lukemat pienille pitoisuuksille sisältävät virhettä noin 50 – 150 ppb. TOC-reduktiot kuitenkin vaikuttavat luotettavilta (virhe supistuu suhteita laskettaessa pois).

6.1.1. Aktiivihiiლilaatujen vertailu TOC-poistossa

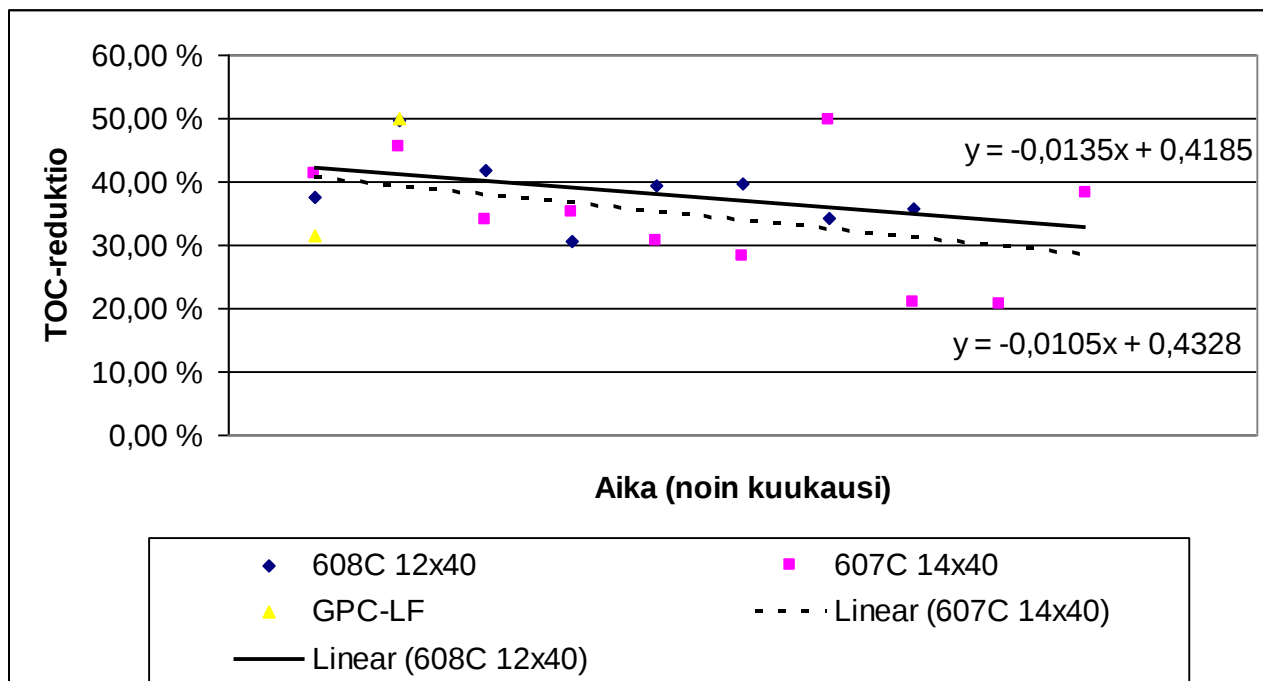
Aktiivihiiლilaatuja vertailtiin jatkuvatoimisilla suodatuskokeilla. Tavoitteena oli selvittää mikä kolmesta aktiivihiiლilaadusta poistaa orgaanisia yhdisteitä tehokkaimmin. Aktiivihiiლiä testattiin erilaisilla suodattimilla (kuvat 2 ja 3), mikä vaikeuttaa suoraa tulosten vertailua. Kokeet tehtiin myös eri aikoina, joten tulevan veden orgaanisen aineksen koostumus on ollut erilainen. Vertailua on tässä yhteydessä tehty keskimääräisen TOC-reduktion perusteella (taulukko 13) ja noin kuukauden mittaisen koejakson tulosten perusteella (kuva 34). Kaikilla testatuilla aktiivihiiლillä päästiin suodatusjakson alussa noin samoihin TOC-pitoisuuksiin.

CPG-LF 12X40 -aktiivihiiли vaikuttaa taulukon 10 vertailun perusteella parhaalta, mutta sen suodatusjakso oli vasta alussa ja näytteitä ehdittiin analysoida vain kaksi. Kahdella AQUACARB -aktiivihiiлellä ei ole merkittävää eroa keskimääräisen TOC-reduktion perusteella. Kuvan 34 perusteella AQUACARB 608C 12X40 vaikuttaa parhaiten toimivalta (GPC-LF -hiiltä ei voi kahden pisteen perusteella kuvasta 33 arvioida), mutta erot eivät ole suuria.

Aktiivihiiлten vertailukokeiden perusteella parhaiten soveltuva aktiivihiiли on joko AQUACARB 608C 12X40 tai GPC-LF 12X40. Ratkaiseva tekijä lienee hiiлilaadun hinta ja saatavuus.

Taulukko 13. Aktiivihiiлillä saavutetut keskimääräiset TOC-reduktiot.

Aktiivihiiли	Keskimääräinen TOC-reduktio
AQUACARB 607C 14X40	37 %
AQUACARB 608C 12X40	39 %
GPC-LF 12X40	41 %



Kuva 34. Aktiivihiililaatujen vertailu noin kuukauden kestäneellä aikajaksolla.

6.1.2. Johtokykymittaukset

Johtokykyä tarkkailtiin TSP-vedestä, aktiivihiilisuodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä.

Veden johtokyky kasvaa merkittävästi aktiivihiilisuodattimessa kaikilla aktiivihiililaaduilla. Tehdyissä alkuaineanalyysissä ei kuitenkaan havaittu, että aktiivihiilestä irtoaisi epäpuhtauksia. Myöskään merkittävää orgaanisen aineen hajoamista ioniseksi orgaaniseksi aineeksi ei havaittu. Johtokyvyn nousun voisi selittää orgaanisen hiilen muuttuminen epäorgaaniseksi (karbonaatti, vetykarbonaatti), mikä viittaisi suodattimen mikrobiologiseen toimintaan. Kuitenkaan pesäkelukumittaukset eivät tue tätä tulkintaan. TOC-mittauksissa havaittiin aktiivihiilisuodatetussa vedessä kohonnut epäorgaanisen hiilen pitoisuus. Aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn kasvun syy ja taustalla vaikuttava mekanismi jäi tutkimuksessa kuitenkin osittain tuntemattomaksi.

Tutkimuksessa havaittiin heikohkoa korrelaatiota (R^2 -korrelaatiokerroin lineaariselle riippuvuudelle noin 0,5) aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktion ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn välillä (kuva 11). Johtokykymittausten data hyödyntäminen edellyttää johtokyvyn nousun syyn parempaa ymmärtämistä.

Havaittiin, että aktiivihiihluodattimen jälkeinen johtokyky seuraa tietynlaista trendiä, jossa johtokyky nousee ensin tietyllä tasolle ja alkaa sieltä hitaasti laskea (kuvat 19 ja 22).

Aktiivihiihluodattimen jälkeisen sekavaihtimen tehtävä on alentaa aktiivihiihluodattimessa noussut johtokyky takaisin hyväksyttävälle tasolle. Sekavaihdin poisti orgaanista hiiltä noin 10 - 20 % kun sekavaihtimeen pääsi epähuomiossa pieni määrä aktiivihiihltä ja aktiivihiihden likaista huuhteluvettä. Tällöin sekavaihtimen toimintamekanismi ei todennäköisesti ollut ioninvaihto. Vaihdettaessa sekavaihtimeen uusi ioninvaihtomassa, efekti poistui. Sekavaihdin ei tulosten perusteella tavallisesti alentanut TOC:ta merkittävästi.

6.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiihluodattimen biologista aktiivisuutta tutkittiin pesäkelukumittauksilla, herätyskokeella ja kuumien lauhteiden suodatuskokeella.

Pesäkelukunäytteitä kerättiin TSP-vedestä, aktiivihiihluodattimesta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä. Pesäkeluku kasvaa aktiivihiihluodattimessa, mutta luvut ovat hyvin pieniä. Pesäkelukumittausten tulosten perusteella aktiivihiihluodattimen biologinen aktiivisuus on vähäistä.

Herätyskokeessa (Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitokselta otetun käytetyn aktiivihiihden sekoittaminen uuden hiihden joukkoon) havaittiin hetkellinen kasvu TOC-reduktiossa, joka mahdollisesti liittyy käytetyn aktiivihiihden mukanaan tuomaan mikrobikantaan. Vaikutus poistui noin kahden viikon aikana. TSP-veden ravinne- ja orgaanisen hiihden pitoisuudet ovat niin pienet, että biologisen toiminnan muodostuminen ja ylläpito vaikuttavat epätodennäköisiltä.

Kuumien lauhteiden suodatuskokeessa kuumen lauhteen ajaminen suodattimen läpi alensi TOC-reduktiota noin 50 %. Kuumen lauhteen (lähes 100 °C) oletettiin poistavan biologinen aktiivisuus suodattimesta. Pesäkelukumittaukset eivät kuitenkaan tue tulkintaa, jonka mukaan suodattimen toiminta olisi jopa 50 % biologinen.

Yhteenvedona voidaan todeta, että aktiivihiihluodattimen toimintamekanismi vaikuttaa olevan käytännössä täysin adsorptioon perustuva. Biologisen aktiivisuuden herättäminen näyttäisi olevan mahdollista, mutta vaikutus on suhteellisen lyhytkestoinen.

6.1.4. Ominaispinta-alamääritykset

Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä, noin 4 kk ja noin 1 kk käytössä olleista AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiihinäytteistä. Käyttämättömän aktiivihiihden ominaispinta-ala vastasi valmistajan ilmoitusta. Käytettyjen aktiivihiihden pinta-alassa ei havaittu merkittäviä

muutoksia (ks taulukko 6). Johtopäätöksenä voidaan sanoa, ettei aktiivihiilen ominaispinta-ala alentunut, mikä kertoisi huokosten tukkeutumisesta ja alentuneesta adsorptiokapasiteetista.

6.1.5. Kokojakaumamääritykset

Kokojakaumamääritysten perusteella Oulujoen vedessä on selvää vaihtelua orgaanisen aineen koostumuksessa. Tuloksissa näkyy koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheiden orgaanista ainesta pilkkova vaikutus (kuva 23), joka ei todennäköisesti ole ko. vaiheiden toiminnan kannalta optimaalista. Mielenkiintoista on, että kokojakaumamääritysten perusteella AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiili toimisi merkittävästi tehokkaammin kuin GPC-LF 12X40 -aktiivihiili orgaanisten yhdisteiden poistossa (kuvat 28 ja 29). Eroa ei ole havaittavissa TOC-mittausten perusteella. Koesekavaihdin vaikuttaisi hieman vapauttavan orgaanista ainesta, mikä voi olla mahdollisesti näytteenotosta aiheutunut virhe (kuva 30).

6.1.6. LC-OCD-määritykset

LC-OCD-määritysten perusteella aktiivihiilisuodattimien poistamia orgaanisia yhdisteitä pystyttiin karakterisoimaan. Aktiivihiilisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisten yhdisteiden fraktioita paitsi biopolymeerejä melko tehokkaasti. Biopolymeerien huonompi poistoteho voi johtua niiden koosta: toisenlaista huokoskokoa oleva aktiivihiili mahdollisesti voisi poistaa niitä tehokkaammin.

6.1.7. Pitkän aikavälin seurantakoe (aktiivihiilen käyttöjakson pituus)

Aktiivihiilen TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan. Tämä näkyi sekä TOC-mittauksissa, että LC-OCD-määrityksessä, joka tehtiin noin 10 kuukautta pitkän aikavälin kokeen alettua. Aktiivihiilen käyttöjakson pituudesta voi tämän tutkimuksen perusteella todeta, että se on ainakin 11 kuukautta.

6.1.8. Tehdasmittakaavan aktiivihiilikoe

Tehdasmittakaavan koe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40 – 65 %, mikä vastasi pilot-kokeiden poistotehoa. Johtokyky nousi aktiivihiilisuodattimessa myös samoin kuin pilot-kokeissa. Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiilisuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi. Kahden viikon aikana

silikaattitaso aktiivihiilisuodatetussa vedessä laski tasolle noin 20 mg/l. Aktiivihiilisuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.

6.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet

Mitatut TOC-pitoisuudet olivat liian suuria suosituksiin ja kattiloissa käytettäviin paineisiin nähden. Kahden mittaussarjan (taulukot 11, 12 ja kuva 32) välillä oli aika suurta vaihtelua. Huomattavan suuri on taulukossa 11 esitetty lisäveden TOC-pitoisuus. Todennäköisesti tuloksessa on virheellisyyttä.

Asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien mittaus ionikromatografilla kertoi orgaanisen aineksen hajoamisasteesta. Ensimmäisen näytesarjan mitatut pitoisuudet (taulukko 11) olivat yllättävän pieniä ja toisessa mittaussarjassa (taulukko 12) ei asetaattia ja formiaattia havaittu kuin ainoastaan kattilavedestä.

6.3. UV-kokeet

UV-valon käyttöä TOC:n hajotuksessa kokeiltiin yhteistyössä Hanovian (UV-lamppuvalmistaja) kanssa. Suurin kokeissa saavutettu TOC-reduktio oli noin 30 % (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainelamppu). Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:

- Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos.
- Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamput).
- TiO_2 -katalyytti.
- Vetyperoksidin käyttö hapettimena.

Tutkituista tekijöistä mikään ei oleellisesti parantanut TOC-poistotulosta. Vetyperoksidikokeen toteutus tosin epäonnistui, sillä käytetty putkimateriaali vapautti veteen muovinlisäaineita, mikä näkyi kohonneena TOC-pitoisuutena.

Tehtyjen kokeiden perusteella UV-käsittely TOC:n poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.

7. Jatkotutkimuskohteet

Tutkimuksessa avoimiksi tai osittain epäselviksi jääneitä kysymyksiä olivat:

- Aktiivihiiilen käyttöjakson pituus: 11 kuukauden mittaisen koejakson aikana ei vielä ehtinyt tapahtua selkeää muutosta TOC-poistotehossa.
- Aktiivihiiilen toimintamekanismi (oletus: adsorptio) ionivaihdetuissa vesissä ja johtokyvyn nousun täsmällinen syy.

8. Lähdeluettelo

1. Luukkonen T. *Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen*, pro gradu -tutkielma, Oulun yliopisto, Oulu, 2010.
2. Chemviron Carbon *Mini-Cyclesorb MS20 -esite*, Calcon Carbon Corporation, 2001.
3. Legros, E. (toim.) *Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications*, Chemviron Carbon, Belgium.
4. Huber, S.A. *PowerPlant Chemistry* 2006, 8, 105-116.
5. DOC Labor Dr. Huber, *www-sivusto*, <http://www.doc-labor.de/> (haettu 15.12.2010).