

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka

PAPERITEHDASINTEGRAATIN TUOREVESIEN KÄSITTELY
KLOORIKAASUN KORVAAVALLA MENETELMÄLLÄ

Työn tarkastajat ovat professori Marianne Nyström ja akatemiaturkija Mika Mänttari.

Työn ohjaaja on diplomi-insinööri Jari Lassila.

Lahdessa 21.8.2007

Miia Ora
Harjuniemenkatu 1-3 A 3
15300 Lahti
040 766 4962

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka

Miia Ora

Paperitehdasintegraatin tuorevesien käsittely kloorikaasun korvaavalla menetelmällä

Diplomityö

2007

94 sivua, 37 kuvaa, 9 taulukkoa ja 23 liitettä

Tarkastajat: Professori Marianne Nyström
Akatemiatutkija Mika Mänttari

Hakusanat: veden desinfiointi, natriumhypokloriitti, bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini, korroosio vedessä, mikrobiologinen korroosio

Keywords: disinfection of water, sodium hypochlorite, bromo-chloro-di-methyl-hydantoin, corrosion in water, microbiological corrosion

Työn tarkoitus on löytää paperitehdasintegraatin tuorevesien käsittelyyn kloorikaasun korvaava desinfiointimenetelmä Stora Enso Publication Papers Oy Ltd.:n Anjalan tehtailla. Tehtaalla on ympäristöluvassaan velvoite selvittää mahdollisuudet tuoreveden desinfiointiin käytettävän kaasumaisen kloorin korvaamiseen hypokloriitilla. Kloorikaasun käyttö tehtaalla on työturvallisuusriski, ja jäännösklooripitoisuuksien hallittavuus kloorikaasua käytettäessä on heikko.

Työssä tutkittava vesijae on kemiallisesti puhdistettu vesi. Koeajossa käytettävät kemikaalit ovat 10 % natriumhypokloriitti (NaOCl) ja kantaja-aine eli bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini (BCDMH).

Tuloksista voidaan päätellä, että NaOCl:lla ja NaOCl:lla yhdessä BCDMH:n kanssa saavutetaan veden käyttökohteessa korkeammat aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet kuin kloorikaasulla. NaOCl:n ja kaksikomponenttisysteemin käyttö-kustannukset ovat kuitenkin yli kuusinkertaiset kloorikaasuun verrattuna.

NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen olisi vaivattomin menetelmä kloorikaasun korvaamiseen. NaOCl:n annostelulla kahteen pisteeseen voitaisiin saavuttaa korkeampia jäännöspitoisuuksia kuin yhden pisteen annostelulla, mutta menetelmä vaatii lisätutkimuksia. Kaksikomponenttisysteemillä saavutetaan korkeimmat aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet, mutta sen seurantamenetelmien luotettavuudesta tulee varmistua ennen menetelmän käyttöönottoa.

Korroosion ehkäisyn ja työturvallisuuden kannalta sekä NaOCl että NaOCl yhdessä BCDMH:n kanssa ovat turvallisempia vaihtoehtoja kuin kaasukloori.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Chemical Technology

Miia Ora

Fresh Water Treatment Displacing a Method Using Chlorine Gas in a Paper Mill

Master's thesis

2007

94 pages, 37 figures, 9 tables and 23 appendices

Examiners: Professor Marianne Nyström
Academy Research Fellow Mika Mänttari

Keywords: disinfection of water, sodium hypochlorite, bromo-chloro-di-methyl-hydantoin, corrosion in water, microbiological corrosion

The aim of this study is to investigate fresh water disinfection methods to displace the usage of chlorine gas in Stora Enso Publication Papers Oy Ltd. Anjala Mill. The mill has to survey the possibilities to use hypochlorite instead of chlorine gas along the environmental permission. The usage of chlorine gas is an industrial safety risk and with chlorine gas it is difficult to control residual concentrations.

A water fraction studied in the experimental part is chemically cleaned water. The chemicals used in this experiment are 10 % sodium hypochlorite (NaOCl) and the carrier substance bromo-chloro-di-methyl-hydantoin (BCDMH).

It can be concluded that with the usage of NaOCl and a combination of NaOCl and BCDMH, higher concentrations of active chlorine are achieved compared with the usage of chlorine gas. Costs caused by the usage of NaOCl and NaOCl with BCDMH are more than six times as high as the costs caused by the usage of chlorine gas.

Feeding NaOCl at one place would be the easiest way to replace the usage of chlorine gas. With a feed of NaOCl at two places higher residue concentrations could be achieved than with the feed of NaOCl at one place. However, it is necessary to investigate the method more. The highest residue concentrations are attained with a combination of NaOCl and BCDMH. However, it is necessary to check the reliability of the monitoring system before the method can be used.

When it comes to corrosion prevention and industrial safety, NaOCl and the combination of NaOCl and BCDMH are safer possibilities than chlorine gas.

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	7
	KIRJALLISUUSOSA	8
2	Tuorevesien käsittely	8
	2.1 Tuoreveden käsittelyn yksikköprosessit.....	9
	2.2 Desinfointiaineiden aikaansaamat reaktiot vesissä.....	9
3	Mikrobiologiset ongelmat paperitehtaalla	10
	3.1 Mikro-organismit paperitehtaalla	11
	3.1.1 Bakteerit.....	12
	3.1.2 Hiivat ja homeet.....	13
	3.1.3 Alkueläimet	13
	3.1.4 Levät	13
	3.2 Veden laadun vaikutus mikrobikasvuun.....	13
	3.3 Mikrobin desinfointiaineiden vastustuskyky	14
	3.4 Mikrobin seurantamenetelmät	15
	3.4.1 Mikroskooppiset menetelmät	16
	3.4.2 Bakteerien kokonaispesäkeluku	16
	3.4.3 Sameus.....	17
	3.4.4 Redox -potentiaali.....	18
	3.4.5 Kaliumpermanganaattiluku	18
	3.4.6 Orgaanisen hiilen mittaukset	18
	3.4.7 ATP -mittaukset.....	19
	3.4.8 Virtaussytometria.....	19
	3.4.9 Fosfolipidianalyysi	20
	3.4.10 DNA -sekvensointi	21
4	Korroosio vedenkäsittelyprosesseissa	21
	4.1 Metallinen korroosio.....	22
	4.1.1 Veden ominaisuuksien vaikutus korroosioon.....	22
	4.1.2 Vedenkäsittelyssä käytettyjen metallien aiheuttama korroosio..	24
	4.2 Mikrobiologinen korroosio.....	25
	4.3 Korroosion esto.....	25
	4.3.1 Materiaalien valinta	26
	4.3.2 Inhibiittorit kloorikorroosion ehkäisyssä.....	27
	4.4 Korroosion seuranta.....	27
	4.4.1 Fysikaaliset menetelmät	28
	4.4.2 Sähkökemialliset menetelmät	28
	4.4.3 Muut menetelmät.....	29
5	Tuoreveden desinfointimenetelmät	29
	5.1 Kloorikemikaalit.....	29
	5.1.1 Kloorikemikaalien tehokkuus.....	30
	5.1.2 Kloorikaasu.....	32
	5.1.3 Hypokloriitti	33
	5.1.4 Klooridioksidi.....	35
	5.1.5 Klooriamiinit	38
	5.1.6 Kloorikemikaalien annostelu ja jäännöspitoisuuksien seuranta	41
	5.1.7 Kloorikemikaalien korroosiovaikutukset	44
	5.2 Kantaja-aineet.....	46

5.3	Bromikemikaalit	47
5.3.1	Bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini.....	49
5.3.2	Stabiloitu bromi	50
5.3.3	Bromikemikaalien korroosiovaikutukset.....	51
5.4	Happikemikaalit.....	51
5.4.1	Peretikkahappo ja vetyperoksidi.....	51
5.4.2	Otsoni.....	53
5.4.3	Peroksoni	54
5.5	Muita desinfiointimenetelmiä.....	55
	KOKEELLINEN OSA	56
6	Työn tavoite	56
7	Materiaalit ja menetelmät	57
7.1	Koeajokemikaalien valinta	57
7.2	Käytetyt kemikaalit ja koeajon aikataulu	58
7.3	Käsiteltävä vesijae ja kemikaalien annostelu	59
7.4	Näytepisteet	60
7.5	Määritykset	61
8	Tulokset ja tulosten tarkastelu	64
8.1	Mittausmenetelmien vertailu	64
8.1.1	Pikamenetelmä ja laboratoriomittaukset	64
8.1.2	On-line -mittareiden seuranta	66
8.1.3	Redox -potentiaali, aktiivinen kloori ja kokonaiskloori	69
8.2	Aktiivisen kloorin tavoitepitoisuuden saavuttaminen	69
8.2.1	Natriumhypokloriitin annostelu yhteen tai kahteen pisteeseen ..	71
8.2.2	Kaksikomponenttisyysteemi.....	74
8.3	Annostelun, lämpötilan ja pH:n vaikutus jäännöspitoisuuksiin	75
8.3.1	Annostelun vaikutus	75
8.3.2	Lämpötilan ja pH:n vaikutus	77
8.4	Pitoisuusero prosessin alku- ja loppupäässä.....	78
8.5	Kloorikomponenttien suhteet	80
8.5.1	Aktiivisen ja sitoutuneen kloorin suhde	80
8.5.2	Aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin suhde.....	81
8.6	Kantaja-aineen vaikutus veden koostumukseen.....	82
8.6.1	Bromipitoisuudet	82
8.6.2	Vesien vaaleudet.....	83
8.7	Mikrobiviljelyt.....	85
8.8	Kustannukset	85
9	Johtopäätökset	87
10	Ehdotukset jatkotoimenpiteisiin	89
	Lähteet	91
	Liitteet	

Lyhenneluettelo

AOC	Assimilable Organic Carbon, hyödynnettävissä oleva orgaaninen hiili
AOX	Adsorbable Organic Halogens, adsorboituvat orgaaniset halogeenit
ATP	Adenosine Triphosphate, adenosiini-trifosfaatti
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung, Saksalainen riskinarviointi-instituutti
CFU	Colony Forming Units, pesäkkeitä muodostavia yksiköitä
DNA	Deoxyribonucleic Acid, deoksiribonukleiinihappo
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, sähkökemiallinen impedanssispektroskopia
EN	Electrochemical Noise, sähkökemiallinen kohina
ER	Electrical Resistance Probe, sähköinen resistanssin mittaus
FCM	Flow Cytometry, virtaussytometria
FDA	Food and Drug Administration, Yhdysvaltain lääke- ja elintarvikevirasto
FSM	Field Signature Method, kentän tunnistusmenetelmä
FTU	Formazin Turbidity Units, sameuden yksikkö
FUV	Far-Ultraviolet, pitkäaaltoinen ultravioletti
HGR	Heterotrophic Growth Response, heterotrofisten bakteerien kasvu

HPC	Heterotrophic Plate Count, heterotrofinen maljalaskenta
LPR	Linear Polarisation Resistance, lineaarinen polarisaatioresistanssi
pmy	pesäkkeitä muodostavia yksiköitä
ppm	Parts Per Million, miljoonasosa
redox	Reduction-Oxidation, hapetus-pelkistys
THM	Trihalomethane, trihalometaani
TLA	Thin Layer Activation, ohuen kerroksen aktivointi
TOC	Total Organic Carbon, orgaanisen hiilen kokonaismäärä
UT	Ultrasonic Thickness, paksuuden mittaus ultraäänellä
UV	Ultra violet, ultravioletti
WL	Weight Loss Coupon, kappaleen painon vähenemä
ZRA	Zero Resistance Ammeter, nolla-resistanssin ampeerimittaus

Kemikaaliluettelo

BCDMH	bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini
Br ₂	bromi
Br ⁻	bromidi-ioni
Ca(OCl) ₂	kalsiumhypokloriitti
Ca(OH) ₂	kalsiumhydroksidi
CHBrCl ₂	bromidikloorimetaani
CHBr ₂ Cl	dibromikloorimetaani
CHBr ₃	bromoformi
CHCl ₃	kloroformi
ClO ₂	klooridioksidi
ClO ₂ ⁻	kloriitti
CO ₂	hiilidioksidi
Cl ₂	kloori
Cl ⁻	kloridi-ioni
DMH	di-metyyli-hydantoiini
HOBr	alibromihapoke
HOCl	alikloorihapoke
H ₂ O	vesi
H ₂ O ₂	vetyperoksidi
H ₂ SO ₄	rikkihappo
H ⁺	vetyioni
KMnO ₄	kaliumpermanganaatti
NaClO ₃	natriumkloraatti
NaHSO ₄	natriumvetysulfaatti
NaOCl	natriumhypokloriitti
NaOH	natriumhydroksidi
Na ₂ SO ₄	natriumsulfaatti
NCl ₃	triklooriamiini
NHCl ₂	diklooriamiini
NH ₂ Cl	monoklooriamiini
OCl ⁻	hypokloriitti-ioni
PAA	peretikkahappo

Pt	platina
RNHCl	orgaaninen klooriamiini
SO ₂	rikkidioksidi

1 Johdanto

Paperiteollisuuden tavoitteena on tuottaa mahdollisimman paljon hyvälaatuista paperia mahdollisimman alhaisilla kustannuksilla. Vaikka paperitehtaan vesikiertojen sulkemisaste on viime aikoina kasvanut, tuorevesi on eniten käytetty raaka-aine paperin valmistusprosessissa. Eräs vartenotettava keino tuotannon kasvattamiseksi ja laadun parantamiseksi onkin paperin valmistusprosessissa käytetyn veden laadun parantaminen. Investointi-suunnitelmia tehtäessä veden laadun merkitystä prosessin toimintaan usein vähätellään, mutta se voi vaikuttaa tehtaan tuottavuuteen hyvinkin merkittävästi. Erityisesti nykyään laajalti käytetty alkalinen paperin valmistusprosessi on hyvin arka mikrobeille. Mikrobien hallinnalla saavutetaan monia etuja: paperin virheet, paperirainan rikkoutumiset ja epämiellyttävät hajut paperitehtaalla vähenevät, paperikoneen käyntiaika kasvaa, korrosio vähenee ja ylläpitokustannukset alenevat. Toimivalla tuorevesien käsittelysystemillä voidaan myös alentaa itiöiden aiheuttamaa kontaminaatiota elintarvikekäyttöön menevissä tuotteissa. [1, 2]

Kloorikaasu on perinteinen desinfiointiaine, koska se on tehokas hapetuskemikaali, sitä on helppo käyttää ja se on käytössä edullinen. Viime vuosien aikana kloorin käytöstä tuorevesien desinfiointiaineena on kuitenkin monilla massa- ja paperitehtailla luovuttu, sillä kloorikaasun käyttöön liittyy turvallisuus- ja ympäristöriskejä. Kloori reagoi orgaanisten komponenttien kanssa muodostaen halogenoituja orgaanisia yhdisteitä. AOX:n (Adsorbable Organic Halogens) muodostuminen aiheuttaa paperiteollisuudessa ongelmia, sillä AOX-yhdisteet ovat myrkyllisiä. Uudet lainsäädännöt rajoittavat jätevesien AOX-pitoisuutta. Desinfioinnissa syntyy myös trihalometaaneja (THM) pääasiassa silloin, kun vettä desinfioidaan vapaalla kloorilla eli kloorikaasulla tai hypokloriitilla [3]. Ympäristöluvissa kiinnitetään nykyisin myös aiempaa tarkemmin huomiota aineiden käytön turvallisuuteen, mikä osaltaan edistää kloorikaasun korvaamista muilla desinfiointiaineilla. Vaihtoehtoisten desinfiointiaineiden kehitys kloorin käytön rajoittamisen myötä saattaa johtaa kloorin syrjäyttämiseen parhaimpana mahdollisena tuorevesien desinfiointiaineena. [2, 4]

Kloorikaasun korvaavia desinfiointimenetelmiä ja -aineita on runsaasti tarjolla. Mikrobin torjunta-aineet voidaan jaotella kolmeen ryhmään: hapettavat biosidit, ei-hapettavat biosidit ja saostumisenestopolymeerit. Hapettavia biosideja on käytetty perinteisesti paperitehtailla tuorevesien käsittelyssä, sillä niillä on mahdollista käsitellä suuria vesimääriä edullisesti. Ei-hapettavia biosideja on myös hyödynnetty onnistuneesti tuorevesien käsittelyssä. Tällaisen menetelmän haittapuolena on kuitenkin menetelmästä aiheutuneet kustannukset. Saostumisenestoaineet ovat pinta-aktiivisia aineita, jotka estävät mikrobeja kiinnittymästä laitteiden pinnalle. Saostumisenestoaineilla ei itsessään ole biosidin ominaisuuksia, mutta niitä voidaan käyttää tehostamaan tuorevesien käsittelyjärjestelmää. [2]

Tässä työssä tutkitaan kloorikaasun korvaavia menetelmiä tuorevesien desinfiointissa Stora Enso Publication Papers Oy Ltd:n Anjalan tehtailla. Tehtaalla valmistettavia vesiä käytetään myös Inkeröisten kartonkitehtaalla elintarvikepakkauskartongin valmistuksessa, joten tässä kirjallisuustyössä ollaan kiinnostuneita erityisesti sellaisista menetelmistä ja tuotteista, joilla on FDA (Food and Drug Administration) -hyväksyntä.

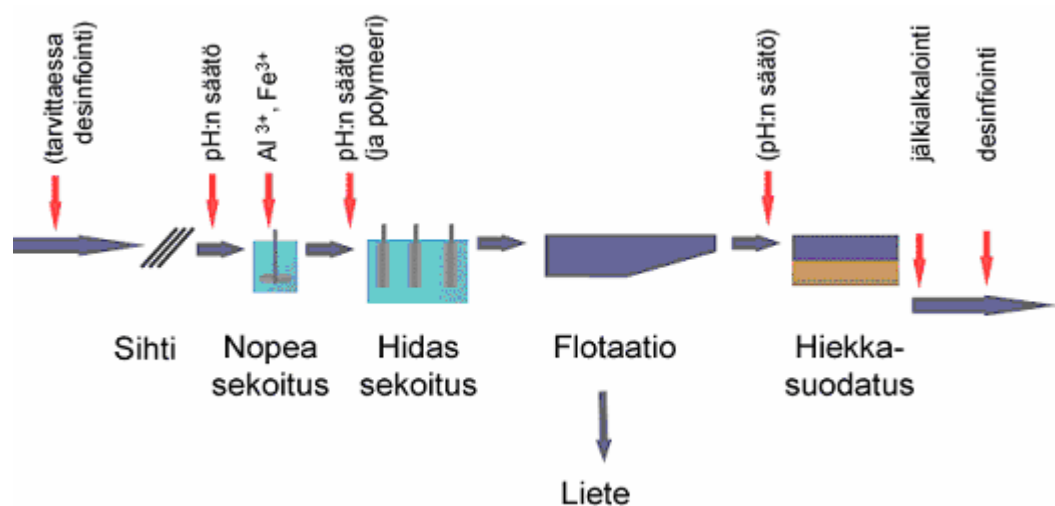
KIRJALLISUUSOSA

2 Tuorevesien käsittely

Teollisuudessa tuorevedet käsitellään esimerkiksi seuraavalla tavalla: Ensin raakavedestä poistetaan kiintoaine, väri, orgaaniset yhdisteet sekä rauta ja mangaani. Näiden vaiheiden jälkeen vettä saatetaan pehmentää ja veteen liuenneet suolat poistaa. Lopuksi vesi desinfioidaan. Kattilaveden valmistukseen kuuluu lisäksi ioninvaihto. Mikäli valmistettavaa vettä käytetään juomavetenä tehtaalla, myös veden haju ja maku täytyy poistaa. [5]

2.1 Tuoreveden käsittelyn yksikköprosessit

Kuvassa 1 on kaaviokuva kemiallisesti puhdistetun veden valmistuksesta.



Kuva 1. Kemiallisesti puhdistetun veden valmistus [6].

Kuvan 1 mukaisessa veden puhdistusprosessissa ensimmäinen vaihe on karkeiden roskien, kalojen ym. erotus käsiteltävästä vedestä. Ennen nopeaa sekoitusta pH säädetään sopivaksi. Käsiteltävään veteen lisätään flokkausaineita pienten epäpuhtauksien saostamiseksi, ja pH säädetään uudelleen sopivaksi. Syntynyt sakka ja puhdistunut vesi erotetaan toisistaan flotaatiolla, jonka jälkeen pH säädetään hiekkasuodatukselle sopivaksi. Hiekkasuodatuksen jälkeen vesi alkaloidaan ja desinfioidaan.

Tuoreveden käsittelysystemin valintaan vaikuttavat valmiin veden tavoiteltu bakteeritaso, väri, sameus, maku ja haju, korroosiovaikutukset sekä raudan ja mangaanin määrä. Lisäksi valintaan vaikuttavat käsiteltävän veden määrä, käytettävissä oleva tila laitteistoille ja lisäksi jossain määrin se, kuinka hyvin laitoksen ajettavuus ja valvonta soveltuvat tehtaan muihin toimintoihin. [2, 5]

2.2 Desinfiointiaineiden aikaansaamat reaktiot vesissä

Desinfiointiaineiden päätavoite on minimoida mikrobien määrä tuorevesissä. Kontaktaikaa, pH:ta sekä desinfiointiaineen laatua ja kulutusta on syytä seurata, kun halutaan päästä mahdollisimman hyvään mikrobitasoon. Hapettimia käytetään

tuorevesien käsittelyssä pääasiassa niiden biosidisten ominaisuuksien vuoksi. Hapettimet auttavat kuitenkin myös värin poistossa, liuenneiden rauta- ja mangaanisuolojen poistossa sekä veden selkeytymisessä. [2]

Kloori poistaa väriä tehokkaimmin happamalla pH-alueella (4,0–6,8). Usein voimakkaan väriset, mutta vain hiukan sameat vedet ovat luonnostaan happamia, jolloin kloorikaasun värinpoisto-ominaisuus on voimakkaimmillaan. Kun kloorikaasu vaihdetaan vaihtoehtoiseen hapettimeen, se saattaa vaikuttaa tuoreveden happamuuteen, etenkin jos vedellä on alhainen alkaliteetti. Tällöin optimaalinen värin poisto saavutetaan, kun pH säädetään desinfiointiaineelle sopivaksi. [2]

Kaikki halogeenit hapettavat jossain määrin liuenutta rautaa ja mangaania. Liukoisen rautabikarbonaatin hapettuminen liukenemattomaksi ferrihydroksidiksi on tyypillinen halogeenin aiheuttama hapetusreaktio vedessä. Liukenematon ferrihydroksidi voidaan poistaa sedimentaatiolla tai suodatuksella. Tämän reaktion optimi-pH on 7,0. Mangaani hapettuu tehokkaimmin pH-alueella 7,0–8,0. Lämpötilan ei ole havaittu vaikuttavan merkittävästi mangaanin hapettumiseen, mutta rauta hapettuu kylmässä vedessä hitaammin kuin lämpimässä vedessä. Hapettavan desinfiointiaineen vaihto saattaa vaikuttaa raudan ja mangaanin saostumiseen siten, että hapettunut materiaali saostuu esimerkiksi metallipinnoille aiheuttaen pintojen likaantumista. Hapettunut materiaali saattaa saostaa myös korroosionestoon tarkoitettuja fosfaatteja. Mangaanisaostumat voivat saada aikaan galvaanista korroosiota tai korroosiota saostuman ja metallipinnan välissä. [2]

Hapetus saattaa auttaa myös tuoreveden selkeytyksessä. Tästä johtuen koagulanttien käyttöä tuoreveden sameuden poistamiseksi voidaan ehkä vähentää. [2]

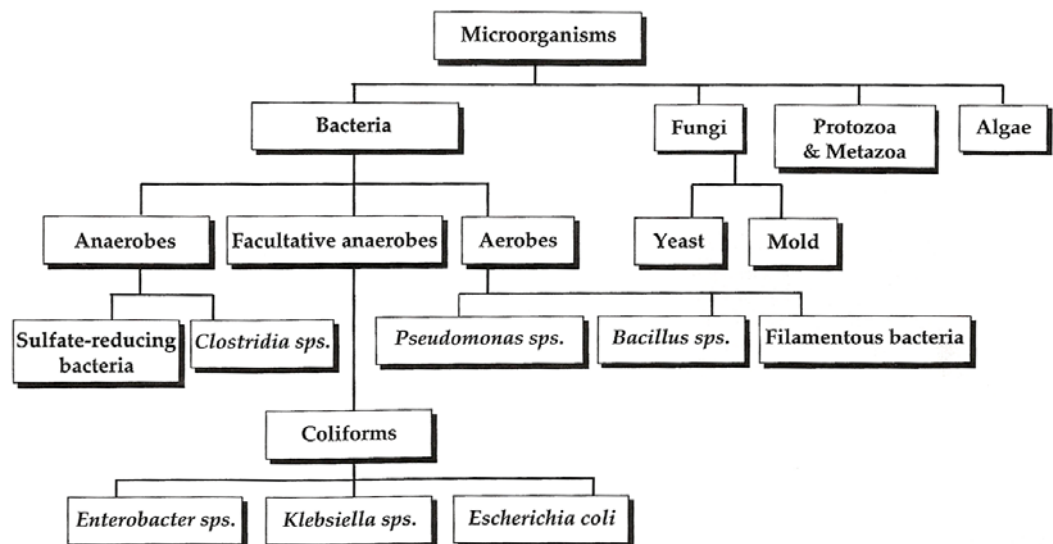
3 Mikrobiologiset ongelmat paperitehtaalla

Erilaiset mikro-organismit aiheuttavat useita ongelmia paperitehtailla. Mikrobit muodostavat ympärilleen kapselin, joka suojaa niitä lämpötilan ja pH:n vaihteluilta. Kapseli koostuu limamaisista polysakkarideista ja proteiineista.

Mikrobit kykenevät kiinnittymään helposti kovillekin pinnoille, joille tartuttuaan ne muodostavat limaisia saostumia eli biofilmejä yhdessä vesifaasissa olevien kiintoaineiden kanssa. Laitteistojen, säiliöiden ja putkien pinnoille kertyessä limaiset saostumat saattavat aiheuttaa korroosiota ja hajuongelmia prosessissa. Mikrobit edistävät lisäksi massojen ja muiden raaka-aineiden pilaantumista. Mikrobitien liikakasvusta aiheutuu lisäksi mm. likapilkkuja ja reikiä tuotettuun paperiin, katkoja paperikoneilla sekä paperikoneen huopien tukkeutumista. Mikrobitien aktiivisesta toiminnasta johtuen paperikoneen seisokkiaika ja ylläpitokustannukset kasvavat. [1, 2, 7]

3.1 Mikro-organismit paperitehtaalla

Mikro-organismit tulevat paperinvalmistusprosessiin tuoreveden, raaka-aineiden, eri lisäaineiden ja hyllyn mukana [7]. Paperitehtailla ongelmia on havaittu aiheutuvan leivistä, rihmabakteereista, hiivoista ja homeista, bakteereista ja bakteerien itiöistä [1]. Yleisimpiä paperikoneilla tavattuja mikro-organismeja ovat aerobiset ja anaerobiset bakteerit sekä hiivat ja homeet [4]. Kuva 2 esittää paperitehtaan mikro-organismit jaoteltuna neljään ryhmään: bakteerit, sienet, alkueläimet ja levät.



Kuva 2. Paperinvalmistusprosessissa esiintyviä mikro-organismeja [8].

3.1.1 Bakteerit

Aerobiset bakteerit

Paperinvalmistusprosessissa monet bakteereista ovat aerobisia organismeja, eli ne tarvitsevat elääkseen happea. Limaa muodostavat bakteerit (*Pseudomonas*, *Flavobacteria*, *Clavibacteria*) kuuluvat aerobisiin bakteereihin, jotka kiinnittyvät erilaisille pinnoille ja keräävät luokseen kemikaalien jäämiä ja kuituja. Itiöitä muodostavat bakteerit (esim. *Bacillus sp.*) muodostavat nimensä mukaisesti lepotilaisia itiöitä joutuessaan epäsuotuisiin olosuhteisiin. Itiöt ovat hyvin resistenttejä kuumuudelle, kuivuudelle ja kemikaaleille. Itiöitä muodostavat bakteerit eivät aiheuta normaalisti limaongelmia, mutta jotkin niistä voivat aiheuttaa hajuongelmia. Rihmamaiset bakteerit pääsevät tehdasjärjestelmään tuoreveden mukana. Rihmabakteerit ovat todellinen ongelma erityisesti alkalisella pH-alueella toimivilla paperikoneilla, sillä ne muodostavat erittäin vahvoja ja sitkeitä biofilmejä, jotka puolestaan aiheuttavat tukkeumia. Lisäksi ne saavat aikaan saostumia. Rihmabakteereita on vaikea havaita vesistä, sillä ne eivät kasva normaaleilla mikrobiologisten testien kasvatusalustoilla. [4, 8, 9]

Fakultatiiviset bakteerit

Eräät bakteerit kykenevät menestymään sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa. Tällaiset fakultatiivisesti anaerobiset bakteerit ovat limaa muodostavia bakteereita. Koliformit ovat fakultatiivisesti anaerobisia bakteereja, joita tavataan usein paperinvalmistusprosessissa. *Klebsiella* ja *Enterobacter* ovat koliformeja, jotka pääsevät paperinvalmistusprosessiin puukuitujen ja tuoreveden mukana. *Escherichia coli* on yleisesti indikaattoribakteerina käytetty enterobakteeri. [8, 10]

Anaerobiset bakteerit

Anaerobiset bakteerit elävät paikoissa, joissa happea ei ole läsnä. Anaerobiset bakteerit kasvavat usein saostumien alla, jossa happipitoisuus on niiden selviytymiseksi tarpeeksi alhainen. Anaerobiset bakteerit tuottavat myrkyllisiä ja räjähtäviä kaasuja, kuten vetyä, vetysulfidia ja metaania. [8, 10]

3.1.2 Hiivat ja homeet

Hiivat ja homeet kuuluvat sienien ryhmään. Hiivoja ja homeita on usein paperitehtaalla laitteiden pinnoilla, kaoliinissa, alunassa, kierrätysmassassa ja keittämättömässä tärkkelyksessä. Sienet muodostavat sitkeitä kertymiä, jotka sisältävät usein myös bakteereita ja epäorgaanisia jäämiä. Monet sienet tuottavat lisäksi värillisiä itiöitä, jotka voivat värjätä massaa ja laitteistoja. Sienet ovat suurempia kuin bakteerit, ja ne voidaan tunnistaa mikroskooppisesti. [8]

3.1.3 Alkueläimet

Alkueläimet eivät muodosta itse saostumia, mutta ne elävät saostumissa. Alkueläinten löytyminen prosessissa kuvastaa tuoreveden riittämätöntä käsittelyä. [8]

3.1.4 Levät

Leviä tavataan paperitehtailla rihmoina, ympyränmuotoisina piilevinä ja pitkinä sikarinmallisina rakenteina sekä soluryhmissä. Levät tarvitsevat auringonvaloa kasvaakseen. Levät eivät ole herkkiä reagoimaan pH:n muutoksille, ja jotkin lajit saattavat elää jopa yli 50–60 °C lämpötilassa. Alkueläinten tapaan myös levät indikoivat riittämättömästä tuoreveden käsittelystä. [8, 11]

3.2 Veden laadun vaikutus mikrobikasvuun

Veden iällä on suuri merkitys vesijohtoverkoston mikrobipitoisuuksiin. Veden ikääntyessä sen klooripitoisuus laskee, mistä mikrobien jälkikasvu verkostossa johtuu. Klooripitoisuus vaikuttaa viljeltäviin bakteereihin, mikrobimassan tuotantoon ja sieniin, mutta ei mikrobien kokonaismäärään. Tämä johtuu siitä, että mikrobien kokonaismäärä sisältää elävät, vaurioituneet ja kuolleet mikrobit. Veden lämpötilan nousu yli 15 °C:een kiihdyttää merkittävästi bakteerikasvua. Korhosen *et al.* [3] tutkimuksessa verkostoveden bakteeri- ja sienipitoisuudet olivat keskimäärin 10–100 -kertaiset vesilaitokselta lähtevän veden pitoisuuksiin verrattuna. [3]

Ravinteet vaikuttavat merkittävästi mikrobikasvuun. Useissa kansainvälisissä tutkimuksissa on todettu hyödynnettävissä olevan hiilen (Assimilable Organic Carbon, AOC) vaikuttavan merkittävästi mikrobikasvuun. Esimerkiksi Korhosen *et al.* [3] tutkimuksessa mikrobipitoisuudet ja AOC korreloivat negatiivisesti, eli verkoston mikrobipitoisuuden kasvaessa AOC:n määrä väheni, sillä mikrobit käyttivät AOC:n omaan kasvuunsa. Veden kokonaisfosforipitoisuus puolestaan korreloi positiivisesti lähes kaikkien mikrobiologisten muuttujien kanssa. Täten myös fosforipitoisuus vaikuttaa mikrobipitoisuuksiin verkostossa. [3]

3.3 Mikrobien desinfiointiaineiden vastustuskyky

Desinfiointiaineen molekyyli vaikuttaa ensimmäiseksi mikrobin soluseinään ja solukalvoon tehden mikrobin elinkelvottomaksi [12]. Mikrobit saattavat kuitenkin muuttua vastustuskykyisiksi desinfiointiaineen molekyylille. Erilaisten mikrobien desinfiointiaineiden vastustuskyky voidaan ilmaista alla olevan järjestyksen mukaan. Sarjassa ensimmäisellä mikrobilla on heikoin desinfiointiaineen vastustuskyky ja sarjan viimeinen mikrobi on vastustuskykyisin desinfiointiaineille. [13]

- Itiöitä muodostamattomat kasvulliset bakteerit
- Virukset
- Yksisoluiset levät
- Itiöitä muodostavat bakteerit
- Bakteerien itiöt
- Haponkestävät bakteerit
- Alkueläinten muodostamat kystat

Jotkut mikrobit ovat hyvin kestäviä kloorille. Tällaisia ovat esimerkiksi legionelat, mykobakteerit ja eräät hiivat. Bakteerien itiöt kestävät klooria 10–10 000 kertaa enemmän saman lajin kasvullisiin soluihin verrattuna. Biofilminä kasvavat mikrobit sietävät klooria jopa niin hyvin, että aktiivisen kloorin läsnäolo liuoksessa suosii biofilmin kasvua. Tällaisessa tapauksessa biofilmin kanssa ravinnosta kilpailevat vapaasti uivat mikrobit kuolevat kloorin vaikutuksesta, mikä suosii biofilmejä. [10]

3.4 Mikrobien seurantamenetelmät

Veden mikrobiologiseen laatuun vaikuttaa merkittävästi, kuinka mikrobit kykenevät kolonisoimaan puhtaat pinnat, ja miten nopeasti eri mikrobiryhmät pinnoilla kasvavat. Mikrobien puhtaiden pintojen kolonisointia ja kasvua niillä voidaan tutkia verkostoon asennetuilla biofilmikeräimillä. Mikrobien laadusta ja määrästä saadaan tietoa myös seuraavaksi esitetyillä menetelmillä. [3]

Taulukossa I on esitetty teollisessa käytössä olevat mikrobien seurantamenetelmät. Teollisessa käytössä olevista menetelmistä sameus, redox -potentiaali, KMnO_4 -luku sekä AOC ja TOC -mittaukset eivät ole riippuvaisia ainoastaan mikrobien määrästä. Kyseisten mittausten tuloksiin vaikuttaa monia muitakin tekijöitä, kuten esimerkiksi veden humuspitoisuus.

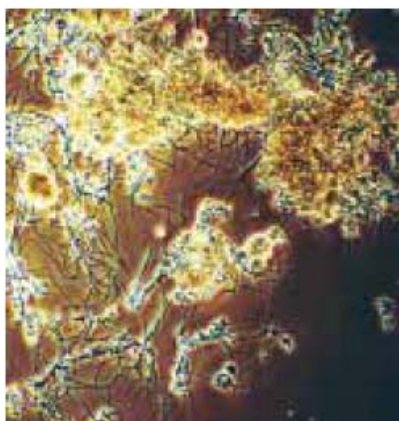
Taulukko I Teollisessa käytössä olevat mikrobien seurantamenetelmät.

Menetelmä	Teollinen käyttö	
	Kyllä	Ei
Mikroskooppiset menetelmät	■	
Bakteerien kokonaispesäkeluku	■	
Sameus	■	
Redox -potentiaali	■	
KMnO_4 -luku	■	
AOC ja TOC	■	
ATP -mittaukset		■
Virtaussytometria		■
Fosfolipidianalyysi		■
DNA -sekvensointi		■

Taulukosta I havaitaan, että menetelmistä ATP -mittaukset, virtaussytometria, fosfolipidianalyysi ja DNA -sekvensointi eivät ole yleisesti teollisessa käytössä.

3.4.1 Mikroskooppiset menetelmät

Mikrobien mikroskooppinen tarkastelu tehtaalle tulevasta vedestä on käyttökelpoinen mikrobien seurantamenetelmä, sillä menetelmällä saadaan selville erityisesti ongelmia aiheuttavien rihmamaisten bakteerien yleisyys. Myös yksisoluiset bakteeripesäkkeet voidaan tunnistaa mikroskoopilla [14]. Mikäli rihmamaisia bakteereja on normaalia enemmän, tuoreveden käsittelyä voidaan kenties tilapäisesti tehostaa. Kuvassa 3 on rihmamaisia bakteereja.



Kuva 3. Rihmamaisia bakteereja [15].

3.4.2 Bakteerien kokonaispesäkeluku

Bakteerien kokonaispesäkeluku tarkoittaa tietyissä olosuhteissa ravintoalustalla pesäkkeitä muodostavien bakteerien kokonaismäärää. Kokonaispesäkeluku riippuu ratkaisevasti vallitsevista määritysolosuhteista: ravintoalustan koostumuksesta ja väkevyydestä, lämpötilasta sekä inkubointiajasta. Bakteerien kokonaispesäkeluku ilmoitetaan pesäkkeiden lukumääränä pmy (pesäkkeen muodostavia yksiköitä) näytetilavuutta kohti yksikössä pmy/mL. [12, 16]

Talousvesitutkimuksissa kasvatuslämpötila on yleensä +22 °C ja +37 °C. Pulloissa tai säiliöissä myytävän talousveden laatuvaatimus 22 °C lämpötilassa kasvatetuille bakteereille on 100 pmy/mL ja 37 °C lämpötilassa kasvatetuille bakteereille 20 pmy/mL. Desinfioidin tehokkuutta mitataan yleisesti pyöreänmuotoisilla bakteereilla, ensisijaisesti *E. colilla*. Pulloissa tai säiliöissä myytävän talousveden laatuvaatimus *E. colille* on 0 pmy/250 mL. [17]

Heterotrofinen maljalaskenta (HPC)

Korhonen [4] suosittelee prosessivesien tutkimiseen heterotrofista maljalaskentaa. HPC (Heterotrophic Plate Count) arvioi määrätyissä olosuhteissa yksinkertaisilla orgaanisilla yhdisteillä kasvamaan kykenevien aerobisten tai fakultatiivisesti aerobisten bakteerien lukumäärää. Menetelmässä muoviselle petri-maljalle pipetoidun vesinäytteen tai sen laimennoksen päälle kaadetaan ravinneköyhää R2A -kasvualustaa, joka immobilisoi bakteerit. Yksittäiset bakteerit tuottavat ravinteiden avulla silmin havaittavia pesäkkeitä, jotka lasketaan seitsemän vuorokauden kasvatuksen jälkeen. Kasvatus tapahtuu 20 °C lämpötilassa. Pesäkkeet lasketaan paljaalla silmällä. [16]

Heterotrofisten mikrobien kasvuvaste (HGR)

HGR (Heterotrophic Growth Response) tarkoittaa vesinäytteessä tapahtuvaa heterotrofisten (viljeltävien) bakteerien kasvua laboratorio-olosuhteissa. Kokeella pyritään osoittamaan näytevedessä luonnostaan olevien mikrobien kykyä kasvaa vesinäytteessä olevilla ravinteilla. HGR voidaan ilmoittaa yksittäisenä lukuna, joka on näytteestä inkuboinnin aikana saavutettavien maksimi- ja minimipesäkelukujen logaritminen erotus [18]. Tämä erotus on esitetty kaavassa (1).

$$\text{HGR} = \log_{10}(\text{HPC}_{\max}) - \log_{10}(\text{HPC}_{\min}) \quad (1)$$

Mikrobikasvun voimakkuudesta voidaan päätellä karkeasti, kuinka biologisesti stabiilia tutkittava vesi on [16].

3.4.3 Sameus

Korhonen *et al.* [3] ovat osoittaneet tutkimuksissaan, että sameus ja mikrobipitoisuus korreloivat keskenään. Sameuden automaattisella monitoroinnilla saadaan siis tietoa myös veden mikrobiologiasta. Sameuden äkkinäinen muutos heijastuu mikrobipitoisuuden nousuna vedessä. Mikrobit ovat peräisin verkostossa olevista saostumista. [3]

3.4.4 Redox -potentiaali

Redox -potentiaalilla tarkoitetaan nesteen hapetus-pelkistyskykyä. Redox -potentiaali on hapellisissa olosuhteissa korkea ja hapettomissa olosuhteissa matala. Redox -potentiaali on epätarkka kokonaissuure, joka ei salli tietyn hapetus- tai pelkistysaineen määrittelyä useiden hapetus-pelkistysaineiden ollessa läsnä mittaushetkellä. Lisäksi signaali riippuu voimakkaasti pH:sta ja kasvava konsentraatio saa aikaan kyllästyskäyrän. [19]

Menetelmää käytettäessä seuraavien ehtojen tulee täytyä: anturin mittauspinnan tulee olla kosketuksissa ainoastaan mitattavan väliaineen kanssa, mitattavan nesteen pH:n on oltava vakaa ja odotettavissa olevan konsentraation tulee olla kyllästyskäyrän jyrkässä osassa. [19]

3.4.5 Kaliumpermanganaattiluku

Kaliumpermanganaattiluku (KMnO_4 -luku) kuvaa hapettuvien orgaanisten aineiden määrää tutkittavassa vedessä.

Kaliumpermanganaattiluku voidaan määrittää myös mittaamalla jatkuvatoimisella UV (Ultravioletti) -mittarilla liuenneen orgaanisen aineen määrä vedessä ja muuttamalla UV-absorptioarvo laskennallisesti KMnO_4 -luvuksi. Menetelmällä saadaan tietoa 30 sekunnin välein 24 tuntia vuorokaudessa. [20]

3.4.6 Orgaanisen hiilen mittaukset

Verkostion mikrobit eivät pysty hyödyntämään kasvussaan kaikkea veden sisältämää orgaanista ainesta. Erilaisia biotestejä on kehitetty mittaamaan sitä orgaanisen hiilen jaetta, joka on mikrobeiden helposti hyödynnettävissä. Eräs tällainen määrittely on AOC -mittaus. Veden desinfiointia hankaloittaa desinfiointikemikaalien reagoiminen veden humusaineiden kanssa, jolloin humusaineet pilkkoutuvat mikrobeille helpommin hyödynnettävään muotoon, ja AOC -pitoisuus nousee. [3]

Orgaanisen hiilen kokonaismäärää (Total Organic Carbon, TOC) mitataan yleensä jätevesistä [10], mutta sitä voidaan käyttää luultavasti myös tuorevesien laadun kuvaamiseen.

3.4.7 ATP -mittaukset

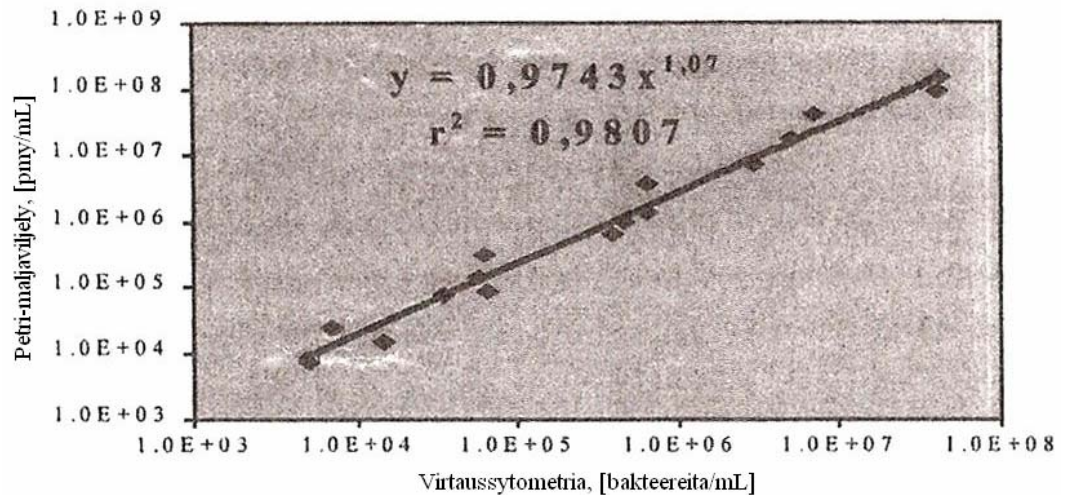
Hagenin ja Whitekettlen [21] mukaan pakkaskuivatut biokemialliset reagenssit ja edullinen mikroelektroniikka ovat mahdollistaneet ATP -tekniikkaan (Adenosine Triphosphate) perustuvan mikrobien seurannan vesien käsittelyjärjestelmissä. ATP on kaikkien elävien organismien energian lähde. ATP voidaan erottaa elävistä soluista ja sekoittaa tiettyjen reagenssien kanssa, minkä seurauksena muodostuu valoa samaan tapaan kuin tulikärpäisissä. Valon määrä voidaan mitata luminometrillä, ja saatu tulos voidaan muuttaa mikrobiologiseksi aktiivisuudeksi.

Hagenin ja Whitekettlen [21] mukaan mikrobien valvontaan on saatavilla useita nopeita ja helppoja ATP -tekniikkaan perustuvia menetelmiä. Lisäksi ATP -menetelmät tunnistavat useampia mikrobeja kuin perinteiset menetelmät. ATP -menetelmillä tulos saadaan lähes välittömästi viljelymenetelmistä poiketen.

3.4.8 Virtaussytometria

Lenonin *et al.* [22] mukaan virtaussytometria (FCM, Flow Cytometry) on lupaava menetelmä mikrobien seurantaan, sillä se luo tilastollisen ennusteen näytteen populaatioista muutamassa minuutissa. Perinteiset mikrobiologian menetelmät ovat huomattavasti FCM -menetelmää monimutkaisempia ja aikaa vievempiä menetelmiä. Virtaussytometrin toiminta perustuu valonlähteeseen, jonka ohi näytteet yksitellen johdetaan. Näytteestä määritetään niiden optiset ominaisuudet eli fluoresenssi ja valon sirontakyky. Menetelmän etu on mahdollisuus tutkia bakteerien solullista kasvua ja niiden rakennusaineita. Mikrobit käsitellään värjäämällä. Näkyvissä olevat bakteerit lasketaan tämän jälkeen käyttäen Bryaten virtaussytometria.

Lenon *et al.* [22] todistivat virtaussytometrian tulosten korreloivan perinteisillä maljamenetelmillä saatujen tulosten kanssa. Lenon *et al.* [22] tulokset on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Prosessivesien mikrobipopulaatioiden määrä analysoituna perinteisellä petri-maljaviiljelyllä (inkubointiaika 72 h) ja virtaussytometrialla [22].

Kuvasta 4 havaitaan, että petri-maljaviiljelyllä ja virtaussytometrialla saadut mikrobipopulaatioiden määrät korreloivat hyvin keskenään, sillä $r^2 = 0,98$.

3.4.9 Fosfolipidianalyysi

Vesijohtoverkoston mikrobipopulaatioiden rakennetta ei ole vielä pystytty selvittämään. Tiedetään kuitenkin, että mikrobit voivat joko edistää tai hankaloittaa toistensa menestymistä mikrobipopulaatiossa. Mikrobiologiassa yleisesti käytetyillä menetelmillä, kuten kasvatuskokeilla, mikrobien kokonaislukumäärän laskennalla epifluoresenssimikroskoopilla ja tymidiini inkorporaatiolla ei saada kattavaa kuvaa saostumien ja biofilmien mikrobipopulaatioiden rakenteesta. Mikrobiryhmien eristysmenetelmät jättävät puolestaan huomattavia mikrobimääriä eristämättä. [3]

Korhonen *et al.* [3] ovat kehittäneet fosfolipidianalytiikan, joka on sopiva menetelmä verkoston mikrobipopulaatioiden tutkimiseen. Mikrobien membraanien fosfolipidien rasvahappomäärityksellä saadaan tietoa mikrobi-

populaation rakenteesta, sillä päämikrobiryhmillä, kuten gram-negatiivisilla ja gram-positiivisilla bakteereilla, mykobakteereilla sekä homeilla ja hiivoilla on vain näille tyhmillä tyypillisiä rasvahappoja. Fosfolipidianalyysi antaa tietoa myös solujen fysiologisesta tilasta, sillä mikrobit muuttavat membraanien lipidikoostumusta muuntautuakseen erilaisiin kasvuolosuhteisiin. Analytiikka mahdollistaa lisäksi mikrobipopulaation rakenteen tutkimisen suoraan näytteestä ilman, että mikrobeja tarvitsee ensin eristää puhtasviljelmiksi. [3]

3.4.10 DNA -sekvensointi

Mikrobien tunnistamiseen voidaan käyttää DNA (Deoksiribonukleiinihappo) -sekvensointia. Flemming *et al.* [14] tunnistivat tutkimuksessaan tuoreveden mikrobeja DNA -sekvensoinnilla. Mikrobien DNA -sekvenssit määritettiin, ja niitä verrattiin geenipankissa oleviin referenssisekvensseihin. Tulokset täsmäsivät esimerkiksi 100-prosenttisesti *Bacillus macroides* -bakteerin ja 99-prosenttisesti *Sphingomonas sp.* -bakteerin geenipankissa oleviin sekvensseihin verrattuna.

4 Korroosio vedenkäsittelyprosesseissa

Veden käsittelyjärjestelmissä käytetään useita erilaisia metalleja, ja kullakin metallilla on erilainen korroosio taipumus. Rauta ja teräs ovat yleisimminkin käytettyjä rakenteellisia materiaaleja, ja galvanoitua terästä käytetään joissakin säiliöissä ja putkissa. Messinkiä käytetään heloissa. [23]

Korroosiomekanismeja on useita, ja mikrobiologinen aktiivisuus lisää usein niiden tehoa. Kuva 5 esittää putken korroosiota sen ulkopinnalta kuvattuna.



Kuva 5. Putken korroosio ulkopinnalta kuvattuna [24].

4.1 Metallinen korroosio

Metallinen korroosio voidaan jakaa yleiseen syöpmiseen, joka on tasaista metallin jokaisessa kohdassa ja paikalliseen korroosioon. Vuotovahinkojen aiheuttaja on yleensä paikallinen syöpyminen, jolloin metallin liukeneminen on jostain syystä jollakin kohdalla ympäristöä nopeampaa. Paikallisen korroosion muotoja ovat pistekorroosio, eroosikorroosio, rako- ja piilokorroosio sekä galvaaninen korroosio. Pistekorroosiota ilmenee esimerkiksi suojaavien korroosiotuotekerrosten vauriokohdissa. Tällöin pintaan syntyy pieniä pistemäisiä syöpymiä, jotka saattavat edetä nopeasti seinämän läpi. Pistesyöpymät ovat usein saostumien tai korroosiotuotteiden peitossa. Eroosikorroosion syytä ovat liian suuret virtausnopeudet sekä veden suuri kiintoaine- ja kaasupitoisuus. Virtauspoikkipinnan muutoksista saattaa aiheutua pyörteisyyttä, jolloin virtaava aine rasittaa pintaa epätasaisesti. Rakokorroosiota esiintyy ahtaissa paikoissa, joissa liuos vaihtuu hitaasti. Piilokorroosiossa on sama tilanne pintaa peittävien kerrosten alla. Galvaaninen korroosio aiheutuu kahden potentiaaliltaan erilaisen metallin yhdistämisestä sähköä johtavassa väliaineessa. Tällöin sähkökemiallisen sarjan mukaan epäjalomman metallin korroosio kiihtyy, ja jalompi metalli pysyy syöpymättömänä. [23, 25]

4.1.1 Veden ominaisuuksien vaikutus korroosioon

Vedessä on useita ainesosia, jotka vaikuttavat niiden kykyyn syövyttää metalleja. Tärkeimmät veden ominaisuudet, jotka vaikuttavat veden kanssa kosketuksessa olevien metallien korroosioon, ovat veden pH, lämpötila, kloori- ja happikonsentraatio sekä veden kovuus ja alkaliteetti. Yleensä metallien korroosio aiheutuu näiden tekijöiden yhteisvaikutuksesta. [23]

Alhaisen pH:n vedet ovat yleensä syövyttäviä, sillä niissä katodireaktio, joka on normaalisti reaktionopeuden määräävä tekijä, helpottuu. Tämän vuoksi veden käsittelyssä veden pH on yleensä yli 7, ja orgaanisten happojen, vapaan hiilidioksidin ja mineraalihappojen määrä pyritään minimoimaan. Veden pH:n ollessa alle 6 vesi aiheuttaa teräs- ja kupariputkien tasaista ohenemista. Veden pH:n ollessa yli 7,5 syntyy paikallisia saostumia. [23, 26]

Kemialliset reaktiot tapahtuvat nopeammin korkeissa kuin matalissa lämpötiloissa. Tämän vuoksi olosuhteiden pysyessä muutoin vakiona, lämpötilan noustessa, korroosio nopeutuu. Korroosioaste kaksinkertaistuu jokaista 30 °C lämpötilan nousua kohden. Suljetuissa vesikiertoissa, joissa ei ole happea, korroosio lisääntyy lineaarisesti lämpötilan funktiona. Avoimissa vesikiertoissa korroosioaste lisääntyy lineaarisesti 80 °C lämpötilaan asti, mutta pienenee lämpötilan noustessa edelleen, kun hapen liukoisuus veteen vähenee. [23, 26]

Yleisimpiä korroosioon vaikuttavia veteen liuenneita ioneja ovat kalsium-, bikarbonaatti-, kloridi- ja sulfaatti-ionit, jotka voivat joko kiihdyttää tai hillitä korroosiota. Sekä kalsium- että bikarbonaatti-ionit toimivat inhibiittoreina korroosiossa ja vähentävät täten veden syövyttävyyttä. Kovat vedet ovat vähemmän syövyttäviä kuin pehmeät vedet, sillä kova vesi voi saostaa kalsiumkarbonaattia, joka muodostaa metallin pinnalle sitä suojaavan kerroksen. Kerroksen muodostuminen riippuu lämpötilasta ja nesteen vetyioni-konsentraatiosta. [23, 26]

Veijosen [27] mukaan humushapot ja maa-alkalimetallit muodostavat saostumia, joihin kloridi-ionit voivat kertyä. Hänen mukaansa korroosio aiheutuukin juuri kloridikertymistä, eikä liuoksessa oleva kloori aiheuta juurikaan korroosiota. Kloridikertymät ovat erityisen turmiollisia, mikäli ne pääsevät kuivumaan esimerkiksi lämmönvaihtimien pinnoille. Kuivuneet ja uudelleen kostuneet kloridikertymät voivat syövyttää kavitaation avulla jopa ruostumatonta terästä.

Veden kloridi-ionit kasvattavat veden johtokykyä, jolloin sähköinen virtaus korroosioalueella helpottuu. Yleensä kloridi-ionien määrän kasvaessa korroosioaste kasvaa. Kloridi-ionit ovat haitallisia passiivisille metalliseoksille kuten ruostumattomalle teräkselle. Kloridi-ionien vaikutus hiiliteräkseen on suhteellisen vähäinen, eivätkä ne lisää hiiliteräksen korroosiota normaalilla konsentraatioalueella. Sulfaatti-ionit ovat haitallisia teräkselle, ja korroosioaste kasvaa sulfaatti-ionikonsentraation kasvaessa. Liuennut rauta voidaan helposti hapettaa hapella tai kloorilla. Rautaa sisältävät korroosion sivutuotteet saattavat saostua esimerkiksi lämmönvaihtimien pinnoille, lisätä korroosiota saostumien alla ja vähentää massojen vaaleutta. [23, 26]

4.1.2 Vedenkäsittelyssä käytettyjen metallien aiheuttama korroosio

Kupari on yleisesti käytetty materiaali putkistoissa sekä vesisäiliöissä. Jopa pieni kuparimäärä saattaa aiheuttaa rumia värjäytyymiä laitteistoihin ja kuparikerrostumia muihin metallipintoihin, joissa se voi kiihdyttää näiden korroosiota. Kupari on suhteellisen pehmeä metalli, joten turbulenti virtaus pystyy aiheuttamaan kuparin eroosiota. Syöpyminen voidaan välttää veden virtausnopeutta pienentämällä, poistamalla korkean turbulenssin alueet tai valitsemalla muut rakennusmateriaalit tarkasti. [23]

Kovien vesien, joissa on alhainen orgaanisen aineksen pitoisuus, on havaittu muodostavan suuria syviä syöpyymiä. Syöpymät ovat peräisin kupariputkiston vetovaiheessa käytettyjen voiteluaineiden hiilijäämistä. Mangaania sisältävissä pehmeissä vesissä saattaa esiintyä syviä paikallisia syöpyymiä. Mangaani saostuu mangaanioksidina systeemin kuumimmista osista, ja saostumat muodostavat sähkökemiallisen kennon, mistä seuraa metallin nopea syöpyminen. [23]

Messinki on kuparin ja sinkin seos, joka sisältää usein myös pienen määrän arseenia. Messinkiä, joka sisältää alle 35 % sinkkiä, kutsutaan alfa-messingiksi. Alfa-messinkiä käytetään putkissa, ja se ei syövy. Messinki, joka sisältää sinkkiä 35–45 %, muodostaa alfa- ja beta-messinkien seoksen. Tällaista seosta kutsutaan duplex-messingiksi. Duplex-messinki voi menettää beta-messingin sinkki-osuuden, jolloin muodostuu valtavasti sinkkisuoloja. Sinkkisuolat aiheuttavat vesivuotoja, lujuuden heikkenemistä ja tukkeutumia vesivirtauksessa. Duplex-messingin syöpymiseen vaikuttavat erityisesti pH, kloridikonsentraatio ja lyhytaikaiset korkeat veden kovuusarvot. [23]

Valurauta- ja teräspannet tulisi suojata bitumikerroksella. Korroosio on nopeinta pehmeillä happamilla vesillä. Kloridi-ionit ovat lisäksi erityisen haitallisia galvanoidulle teräkselle. [23]

4.2 Mikrobiologinen korroosio

Mikrobiologisella korroosiolla tarkoitetaan korroosiota, joka aiheutuu mikrobiologisesta aktiivisuudesta tai jota mikrobiologinen aktiivisuus voimistaa. Tärkein mikrobiologisen korroosion aiheuttaja on biofilmin muodostuminen. Yleisimpiä mikrobeja, jotka aiheuttavat mikrobiologista korroosiota ovat esimerkiksi anaerobinen bakteeri *Desulfovibrio desulfuricans*, aerobinen bakteeri *Thiobacillus thiooxidans* ja sieni *Cladosporium resinae*. [11, 28, 29]

Mikrobeista aiheutuva korroosio on useimmiten paikallista, ei tasaisesti jakautunutta korroosiota. Mikrobiologista korroosiota esiintyy useimmin lähes neutraaleissa vesissä (pH 5–9) lämpötilan ollessa 20–40 °C. Mikrobiologista korroosiota on havaittu kuitenkin myös yli 75 °C lämpötiloissa. [11, 28, 29]

Mikrobiologisen korroosion mekanismeja on kolme: saostumat, syövyttävien sivutuotteiden muodostuminen ja kemiallisten reaktioiden aiheuttama korroosion depolarisoituminen. Joissakin tapauksissa metaboliset reaktiot biofilmeissä voivat saada aikaan paikalliset happamat tai hapettomat olosuhteet, sillä monet mikrobien metabolian sivutuotteet ovat syövyttäviä. Syövyttäviä sivutuotteita ovat esimerkiksi orgaaniset hapot ja vetysulfidi. Biofilmin alla pH voi olla useita yksiköitä alhaisempi ja redox -potentiaali jopa 400 mV alhaisempi kuin ympäröivässä liuoksessa. Toisissa tapauksissa katodireaktio kiihdyttää mikrobiologista vaikutusta, sillä mikrobit pystyvät absorboimaan joitakin muodostamia reaktiotuotteita niiden omaan metaboliaan poistaen siten aineet anodilta tai katodilta. Kyseistä tapahtumaa kutsutaan depolarisaatioksi. [11, 28, 29]

4.3 Korroosion esto

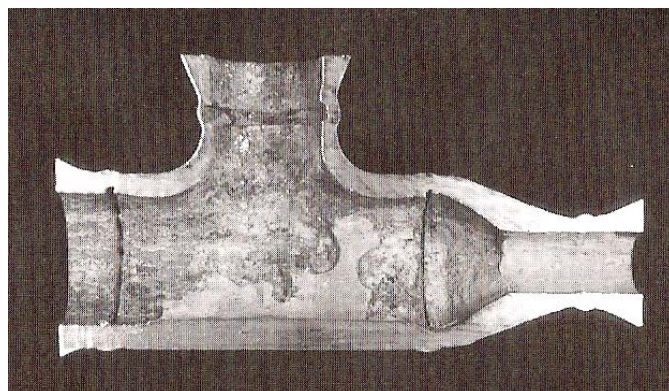
Vesijohtoverkostoissa on Lommin [30] mukaan korroosion katsottu estyvän, kun veden laatu täyttää seuraavat ehdot: pH > 8,3, alkaliteetti > 1 mval/L, kloridi < 50 ppm, sulfaatti < 100 ppm, KMnO₄-luku < 20 ppm ja alumiini < 0,3 ppm. Lisäksi rauta- ja mangaanipitoisuuksien tulee täyttää lääkintöhallituksen talousvedelle määrittämät alemmat raja-arvot. Veijosen [27] mukaan metallien korroosion

estämiseksi veden laadun tulisi pysyä mahdollisimman vakiona, sillä erityisesti oksidikerroksen muodostavien metallien korrosio lisääntyy olosuhteiden muuttuessa.

4.3.1 Materiaalien valinta

Materiaalit tulisi valita mahdollisuuksien mukaan niin, että korroosioriski voidaan minimoida. Yleisesti ottaen metallien sähkökemiallisesta sarjasta kannattaa valita mahdollisimman jalo metalli, jos myös kustannukset ja rakenteellinen lujuus ovat kohteeseen sopivia. Veijosen [27] mukaan korroosiota parhaiten kestäviä materiaaleja ovat muovi ja titaani, joita käytetään materiaaleina esimerkiksi sellun valkaisuissa. Niiden käyttöä rajoittaa kuitenkin korkea hinta. [11, 24]

Erityistä huomiota korroosioon on kiinnitettävä kahden erilaisen metallin yhteen juottamisessa. Yhdistelmästä saattaa muodostua galvaaninen kenno, jolloin epäjalompi metalli syöpyy nopeasti. Tämän kaltainen ongelma voidaan estää järjestämällä eristys metallien välille, jolloin estetään elektronien virtaus metallin läpi. Metallit voidaan myös vuorata alueilla, joilla ne ovat vierekkäin. Erityisen tärkeää on välttää muodostamasta pientä anodia ja suurta katodia, sillä suhteellinen tehokkuus anodilla on suuri, ja korrosio on tällöin nopeaa. Esimerkiksi galvaanisen putken liittäminen kuparisylinteriin aiheuttaa suurempaan kuparialueeseen yhteydessä olevan pienen sinkkialueen nopean syöpymisen. Huomiota on kiinnitettävä myös hitsattaessa kahta samaa metallia olevaa kappaletta toisiinsa, jotta välttyttäisiin kuvan 6 mukaiselta tilanteelta. Siinä hiiliteräskappaleen hitsausaumamat ovat syöpyneet. [11, 23, 24]



Kuva 6. Hiiliteräskappaleen hitsausaumamat korrosio [24].

Metallien ruostumiseen voidaan vaikuttaa myös suunnittelemalla metallikappaleet oikeanmuotoisiksi. Terävät kulmat yms. ovat herkempiä korroosiolle kuin tasainen pinta. Metalleja voidaan myös päällystää. Päällystysaineista bitumi on yleisimmin käytetty. Metallien korroosiokestävyyttä voidaan parantaa myös galvanoinnilla, eli päällystämällä jalompi metalli epäjalommalla metallilla. Katodisessa suojauksessa kuluvasta metallista tehdään anodi, jolloin estetään katodisen materiaalin korrosio. Galvaanista tai katodista suojausta käytetään pääasiassa maanalaisissa putkissa. Päällysteitä käytettäessä täytyy varmistaa, ettei siitä vapaudu makua tai hajua, mikäli kyseessä on juomavesi. [11, 23, 24]

4.3.2 Inhibiittorit kloorikorroosion ehkäisyssä

Veden koostumusta voidaan muuttaa siten, että vedessä aiheutuu vähemmän korroosiot. Kalkin lisäys happojen poistamiseksi ja kalsiumin lisäys ovat useimmissa tapauksissa hyödyllisiä. Polyfosfaateilla voidaan parantaa raudan ja teräksen korroosionkestävyyttä, koska kalsiumin läsnä ollessa 5–10 ppm fosfaattipitoisuus pystyy luomaan metallia suojaavan kalvon. Natriumsilikaatti parantaa samalla tavalla rauta- ja sinkkikalvojen korroosionkestävyyttä, sillä se yhdistyy kalvoihin. Silikaattien ja fosfaattien lisäys on usein kannattavaa erityisesti suljettuihin kiertoihin ja kuumavesijärjestelmiin. [11, 23, 26]

4.4 Korroosion seuranta

Korroosion seurantaan on useita menetelmiä, joilla kullakin on omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Tärkeintä kustannustehokkaassa järjestelmässä on valvoa jokaista kohdetta ja systeemiä käyttäen kuhunkin kohteeseen sopivinta teknologiaa, joka riippuu historiasta, riskin määrästä ja taloudellisista seikoista. Useilla on-line -mittareilla on pystytty osoittamaan, että korrosio ei etene jatkuvasti vakionopeudella, vaan korrosio etenee jaksoittain. Jaksoittaiset, korroosiot kiihdyttävät olosuhteet johtuvat prosessin operatiivisista muutoksista. Tiedon kerääminen kannettavilla mittalaitteilla on kustannuksiltaan tehokkainta, kun vältetään on-line -laitteiden kytkentäkustannuksilta. Korroosion seuranta-menetykset jakaantuvat kolmeen pääryhmään, jotka ovat fyysiset menetelmät, sähkökemialliset menetelmät ja näitä tukevat muut menetelmät. [11, 24]

4.4.1 Fysikaaliset menetelmät

Fysikaalisilla menetelmillä mitataan korroosion tai kulumisen aiheuttamia fysikaalisia materiaalihäviöitä joko fysikaalisin tai sähköisin keinoin [11]. Fysikaalisia menetelmiä ovat esimerkiksi [11, 24]:

- Metallikappaleen punnitseminen (WL, Weight Loss Coupon)
- Metallikappaleen paksuuden mittaus ultraäänellä (UT, Ultrasonic Thickness)
- Sähköisen resistanssin mittaaminen metallin poikkipinta-alasta (ER, Electrical Resistance Probe)
- Paksuuden radioaktiivinen mittaus (TLA, Thin Layer Activation)
- Metallin paksuuden määrittäminen resistanssimittausten perusteella (FSM, Field Signature Method System)

4.4.2 Sähkökemialliset menetelmät

Korroosio saa aikaan sähkökemiallisen potentiaalin, joka osoittaa termodynaamisen ajavan voiman ja virran, jonka avulla voidaan päätellä korroosion reaktionopeus. Sähkökemiallisia menetelmiä ovat esimerkiksi [11, 24]:

- Lineaarisen polarisaatioresistanssin mittaaminen (LPR, Linear Polarisation Resistance)
- Galvaaniset mittaukset nolla-resistanssin ampeerimittarilla (ZRA, Zero Resistance Ammeter)
- Tafelin menetelmä, jossa näyte polarisoituu anodiseen tai katodiseen suuntaan tai molempiin suuntiin
- Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- Sähkökemiallinen kohina (EN, Electrochemical Noise) mittaa korroosion aiheuttaman sähkökemiallisen potentiaalin sekä virran muutokset

4.4.3 Muut menetelmät

Prosessimittauksilla voidaan havaita prosessiolosuhteiden muuttumisesta aiheutuva korroosio. Kemiallisilla analyyseillä saadaan kattavaa tietoa prosessin olosuhteista. Kemiallisia analyysejä ovat esimerkiksi pH, redox -potentiaali, vapaa- ja kokonaisklooripitoisuus, rautapitoisuus, bakteerimääritykset, inhibiittorijäämät, kiintoaine, happipitoisuus ja CO₂-pitoisuus. Vety on yleinen korroosiosta happamissa olosuhteissa syntyvä tuote, jonka pitoisuus voidaan mitata. [24]

Veijosen [27] mukaan johtokykymittaus on yksinkertainen kloorin aiheuttaman korroosion seurantamenetelmä. Johtokyky mitataan ennen kloorikemikaalin annostelua ja annostelun jälkeen. Johtokyvyn muutos kuvastaa kloorin määrää vedessä.

5 Tuoreveden desinfiointimenetelmät

Tuorevesien desinfiointissa teollisuudessa käytetään yleisimmin kloorikaasua, natriumhypokloriittia ja klooridioksidia. Kloorikaasun käytöstä on kuitenkin monilla tehtailta luovuttu johdantokappaleessa mainituista syistä johtuen. Tässä työssä keskitytään ensisijaisesti yleisimmin paperiteollisuudessa käytettyihin desinfiointimenetelmiin, joiden lisäksi pohditaan myös mahdollisuutta käyttää halogeenittomia desinfiointikemikaaleja.

5.1 Kloorikemikaalit

Tuorevesien klooraus suoritetaan joko kloorikaasulla tai hypokloriitilla [3]. Kloorauskemikaalien lisäksi vedet voidaan desinfoida käyttäen klooridioksidia tai klooriamiineja joko yhdessä tai erikseen. Kloorin kemiallinen muoto riippuu veden pH:sta, lämpötilasta ja vedessä olevien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden laadusta. Kloorin eri muotojen desinfiointitehokkuus voidaan esittää alla olevana sarjana, jossa tehokkain muoto on ensimmäisenä ja heikoin muoto viimeisenä. [12]



5.1.1 Kloorikemikaalien tehokkuus

Kloorauksen tehokkuuden varmistamiseksi muutamia seikkoja on otettava huomioon. Bakterisaastutus saa olla korkeintaan kohtalainen, ja bakteerilajiston tulee olla niukka. Bakteerit eivät saa olla orgaanisten saostumien eikä eliöiden sisällä, sillä ne suojaavat bakteereita desinfiointiaineen vaikutukselta. Veden sameus saa olla korkeintaan 5–10 FTU (Formazin Turbidity Units), väri korkeintaan 5–10 mg Pt/L (platina/litra) sekä raudan ja mangaanin yhteismäärä korkeintaan 1,0 ppm, sillä pelkistyneet rauta- ja mangaaniyhdisteet hapettuvat kloorin vaikutuksesta alentaen kloorin desinfiointitehoa. Myös nitriitti reagoi kloorin kanssa desinfiointivaikutusta heikentäen. Ammoniakki reagoi kloorin kanssa muodostaen klooriamiineja. Klooriamiineilla on heikompi desinfiointiteho kuin vapaalla kloorilla. Kloorauksen tehokkuuden kannalta raakaveden laadun tulee olla tasainen, eikä vedessä saa olla suuria määriä hajua ja makua aiheuttavia yhdisteitä, fenolia tai tiettyjen levien (sinilevät ja piilevät) erittämiä yhdisteitä, sillä ne reagoivat kloorin kanssa desinfiointitehoa alentaen. [12]

Kloorauksessa muodostuu sopivien orgaanisten yhdisteiden läsnä ollessa haitallisia orgaanisia klooriyhdisteitä, joiden muodostuminen heikentää kloorin desinfiointitehoa. Orgaanisten yhdisteiden muodostuminen voidaan välttää poistamalla nämä yhdisteet vedestä ennen kloorausta. Kloorauksessa muodostuu myös trihalometaaneja etenkin kloorattaessa vapaalla kloorilla. Trihalometaaneihin kuuluu neljä yhdistettä: kloroformi (CHCl_3), bromidikloorimetaani (CHBrCl_2), dibromikloorimetaani (CHBr_2Cl) ja bromoformi (CHBr_3). Kloroformi ja bromidikloorimetaani ovat mahdollisesti karsinogeenisiä ihmiselle. [4, 12, 23]

Kloorauksen tehokkuuteen vaikuttavat veden mikrobiston määrä ja lajisto, orgaanisen aineksen määrä, klooriannostus, pH, lämpötila, vaikutusaika sekä kloorin muodostamien yhdisteiden luonne. Kloorin tappavan vaikutuksen uskotaan johtuvan hapettimen reaktiosta solukalvojen sekä DNA:n puriini- ja pyrimidiiniemästen kanssa. Samalla muodostuu eräitä myrkyllisiä klooriyhdisteitä, jotka saavat solun jakautumaan edelleen. Soluseinän ja solukalvon heikentymisestä johtuen solun sisäosat tuhoutuvat, ja solukalvon

läpäisevyys muuttuu. Soluseinän tai solukalvon tuhoutuessa solu erittää ympärilleen proteiineja ja nukleiinihappoja. Dissosioitumattomalla alikloorihapokkeella on myös kyky tunkeutua solun sisään. [10, 12]

pH:n vaikutus

Vesien, joiden pH on alle 7,2, desinfiointi on helpompaa kuin vesien, joiden pH on yli 7,2. Lämpötila-alueella 2–5 °C ja pH:n ollessa 7,0 *E. coli* tuhoutuu täysin jo kloorikonsentraatiossa 0,03 ppm. Kun pH on 8,5, sama tehokkuus saavutetaan vasta klooriannostuksella 0,14 ppm ja pH:n ollessa 10,7 sadan prosentin tappovaikutus saavutetaan vasta klooriannostuksella >1,0 ppm. Korkeammissa lämpötiloissa pH ei vaikuta yhtä merkittävästi. Alhaisissa lämpötiloissa puolestaan tarvitaan 2–12 -kertaiset kontaktiajat tai 2–10 -kertaiset kloorikonsentraatiot, jotta *E. coli* saataisiin tuhoutumaan täysin. [12]

Klooraus perustuu hypokloriitti-ionin (OCl⁻) ja alikloorihapokkeen (HOCl) väliseen tasapainoreaktioon, joka riippuu pH:sta. Tasapainoreaktio on esitetty reaktioyhtälössä (2). [31]



Yleisesti uskotaan, että HOCl on aktiivinen komponentti bakteerien tuhoamisessa, mutta OCl⁻ -pitoisuus määrää puhdistustehokkuuden. Tästä johtuen optimaalinen pH-alue bakteerien tappamiseen poikkeaa optimaalisista puhdistusolosuhteista. [31]

Taulukossa II on esitetty pH:n vaikutus kloorin hydrolyysissä. Vapaa käytettävissä oleva kloori muodostuu pH:sta riippuen Cl₂:n, HOCl:n ja OCl⁻:n seoksesta.

Taulukko II pH:n vaikutus kloorin hydrolyysissä [12].

pH	Jäännöspitoisuus, [%]		
	Cl ₂	HOCl	OCl ⁻
4,0	0,5	99,5	0
5,0	0	99,5	0,5
6,0	0	96,5	3,5
7,0	0	72,5	27,5
8,0	0	21,5	78,5
9,0	0	1,0	99,0

Taulukosta II havaitaan, että pH:n ollessa 6,0 alikloorihapokkeen osuus on 96,5 %. pH:n noustessa 9,0 alikloorihapokkeen osuus on enää 1,0 %. Alikloorihapokkeen desinfiointiteho on noin 80 kertaa hypokloriitti-ioniä parempi, sillä alikloorihapoke on varauksellisesti neutraali. Neutraalin varauksensa vuoksi alikloorihapoke pystyy helposti läpäisemään negatiivisesti varautuneen bakteerin soluseinämän. Tämän vuoksi vesissä, joiden pH > 7, alhaisempi HOCl:OCl⁻ -suhde heikentää desinfiointitehoa. [2, 12, 23, 32]

Kontaktiajan ja lämpötilan vaikutus

Kontaktiajalla on erittäin tärkeä merkitys kloorauksen onnistumisessa. Minimiaika on 10–15 minuuttia, mutta on kuitenkin suotavaa, että kontaktiaika on pidempi. Kontaktiaikaa pidennettäessä muutamiin tunteihin varmistetaan, ettei kloorin määrä ole liian suuri veden päätyessä kuluttajille. [12]

Sekä vapaan kloorin että klooriamiinien desinfiointiteho laskee lämpötilan laskiessa, vaikka tehokkaan alikloorihapokkeen osuus kasvaa. Vapaan kloorin ja klooriamiinien desinfiointiteho laskee hyvin merkittävästi, jos lämpötila on alhainen ja pH korkea. Desinfiointitehon heikentyminen on korvattava pidemmällä kontaktiajalla. [12]

5.1.2 Kloorikaasu

Kloori on erittäin voimakas hapetin, minkä vuoksi se soveltuu hyvin desinfiointiaineeksi. Alkuainekloori on kaasumainen aine, mutta sen varastoinniseksi kaasu tiivistetään ja jäähdytetään, jolloin se muuttuu nesteeksi.

Kun nestemäinen kloori vapautetaan ilmakehän paineeseen, kloori kaasuuntuu välittömästi. Kaasumainen kloori on hyvin aktiivinen kosteassa ympäristössä ja se reagoi voimakkaasti orgaanisten yhdisteiden kanssa. [32, 33]

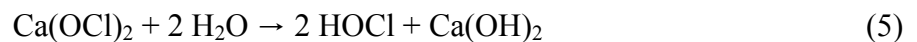
Kloorikaasu oli yleisin desinfiointikemikaali aina 1970-luvulle asti. Näihin aikoihin todettiin kloorin käytöstä syntyvän orgaanisia klooriyhdisteitä, joiden arveltiin aiheuttavan syöpää. Orgaanisten klooriyhdisteiden havaittiin muodostuvan erityisesti humuspitoisia vesiä kloorattaessa. [12, 23]

Kun klooria lisätään veteen kloorikaasuna (Cl_2), se dissosioituu muodostaen alikloorihapokkeen (HOCl) reaktioyhtälön (3) mukaisesti. [32]



5.1.3 Hypokloriitti

Natrium- ja kalsiumhypokloriitin käyttö johtaa samaan tulokseen kuin kloorikaasun käyttö, eli alikloorihapokkeen muodostumiseen. Natriumhypokloriitin (NaOCl) reaktio on esitetty reaktioyhtälössä (4) ja kalsiumhypokloriitin (Ca(OCl)_2) reaktioyhtälössä (5). [33]



Ainoa ero hypokloriitin ja kloorikaasun reaktioissa on lopputuotteiden sivureaktiot. Hypokloriitin reaktiossa hydroksyyli-ionien määrä kasvaa, kun muodostuu natrium- tai kalsiumhydroksidia. Kloorikaasun reaktiossa muodostuu puolestaan vetyioneja, jotka muodostavat hypokloriitti-ionien kanssa alikloorihapoketta. [33]

Natriumhypokloriitti

Natriumhypokloriittia käytetään kalsiumhypokloriittia yleisemmin, vaikka natriumhypokloriitti vaatii suuremman varastointitilan, ja sen kuljettaminen on kalsiumhypokloriittia kalliimpaa. Natriumhypokloriitti on kuitenkin helpompaa käsitellä, ja se aiheuttaa vähemmän ongelmia hypokloriitin pumppauksessa ja mittauslaitteistoissa. [33]

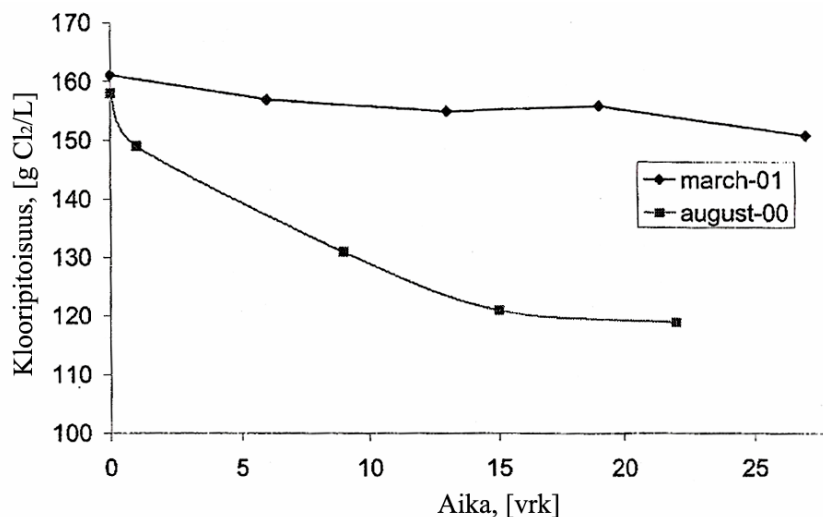
Natriumhypokloriittia on saatavilla 5–15 % pitoisuuksilla. Väkevämmissä liuoksissa muodostuu kiinteää natriumkloridia, mistä aiheutuu ongelmia puhdistuksessa. Natriumhypokloriittia on saatavilla myös jauhemaisena. Natriumhypokloriitin käytöstä aiheutuvia sekundäärisiä vaikutuksia ovat pH:n ja kloridipitoisuuden lievä nousu, orgaanisten aineiden hapettuminen ja joissain tapauksissa halometaanien muodostuminen sekä karbonaatin muodostuminen hypokloriitin pumppauskohdassa. [2, 33, 34]

Natriumhypokloriitin etuja ovat sen edullisuus ja tunnettu tekniikka. Natriumhypokloriitin haittapuoliin puolestaan kuuluu sen pH-riippuvuus, eli natriumhypokloriitin teho heikkenee, kun $\text{pH} > 7$. Hypokloriittia käytettäessä suuret jäännöspitoisuudet saattavat vaikuttaa negatiivisesti paperikoneen huopiin ja paperikoneella käytettäviin väreihin. Haittoja ovat myös suuri varastointitilan tarve, sillä hypokloriitin käyttö on runsasta. Hypokloriitti on erittäin haihtuvaa ja keuhkoille erittäin vaarallista. Hypokloriitti reagoi myös eräiden happojen kanssa muodostaen kloorikaasua. Lisäksi hypokloriitin käyttö on kolme kertaa kalliimpaa kuin kloorikaasun käyttö. [2, 33, 34]

Hypokloriitin heikohko stabiilisuus aiheuttaa myös rajoituksia sen käytölle, sillä natriumhypokloriitti hajoaa ja sen aktiivisuus heikkenee jo muutamassa vuorokaudessa. Natriumhypokloriitin stabiilisuuteen vaikuttavat lämpö, valo, pH ja raskasmetallikationien läsnäolo. Mitä korkeampi hypokloriitin konsentraatio on, sitä nopeampaa on hypokloriitin hajoaminen. Myös lämpötilan noustessa hajoaminen nopeutuu. Raskasmetalleista erityisesti rauta vaikuttaa negatiivisesti hypokloriitin stabiilisuuteen. Hypokloriitti on stabiileimmassa muodossaan, kun sen konsentraatio on alhainen (10 %), pH 11,5–13, rauta-, kupari- ja

nikkelipitoisuus alle 0,5 ppm ja kun hypokloriitti on säilytetty valolta suojattuna lämpötilan ollessa alle 30 °C. [33, 35]

Kuva 7 esittää natriumhypokloriitin klooripitoisuuden alenemisen varastoinnin aikana kylmänä ajanjaksona maaliskuussa ja lämpimänä ajanjaksona elokuussa.

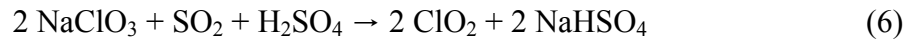


Kuva 7. Natriumhypokloriitin klooripitoisuuden aleneminen varastoinnin aikana [36].

Kuvasta 7 havaitaan, että kylmän jakson aikana maaliskuussa hypokloriitin klooripitoisuus pysyy melko vakiona varastoinnin ajan, mutta lämpimän jakson aikana elokuussa klooripitoisuus laskee huomattavasti enemmän. Maaliskuussa neljän viikon aikana klooripitoisuus laski noin 10 g Cl₂/L, mutta elokuussa pitoisuus laski jopa 40 g Cl₂/L kolmessa viikossa.

5.1.4 Klooridioksidi

Klooridioksidi valmistetaan aina sen käyttökohteessa, sillä klooridioksidi on sekä kaasu/ilma -seoksessa että nesteytettynä helposti räjähtävää. Klooridioksidi liuotettuna puhtaaseen veteen on kuitenkin suhteellisen stabiili liuos. Koepenickin [37] mukaan tällaista liuosta voidaan säilyttää turvallisesti tankeissa tai konteissa useita vuorokausia, kunhan neste säilytetään valolta ja likaantumiselta suojattuna ja tarpeeksi viileässä. Kaupallisesti klooridioksidia voidaan valmistaa esimerkiksi eksotermisellä reaktiolla natriumkloraatista, rikkihaposta ja rikkidioksidista reaktioyhtälön (6) mukaisesti. [13, 23, 33, 37]



Koepenickin [37] mukaan Ekan Purate® -prosessilla voidaan valmistaa klooridioksidia pienessä mittakaavassa. Myös Ekan prosessin periaate perustuu natriumklooraatin käyttöön: Purate® -liuos, joka on valmiiksi sekoitettu natriumklooraatin ja vetyperoksidin liuos, ja rikkihappo syötetään alipaineiseen reaktoriin, jolloin tapahtuu reaktioyhtälön (7) mukainen reaktio. Menetelmän etuja ovat reaktion kiivas nopeus ja haitallisten sivutuotteiden, kloorin ja kloridin, muodostumattomuus. Pienellä laitteistolla on mahdollista valmistaa klooridioksidia 0,5–100 kg/h.



Kuvassa 8 on Eka Purate® -klooridioksidireaktori. Laitteen koko on 200 cm x 160 cm x 60 cm.



Kuva 8. Ekan Purate® -klooridioksidireaktori [37].

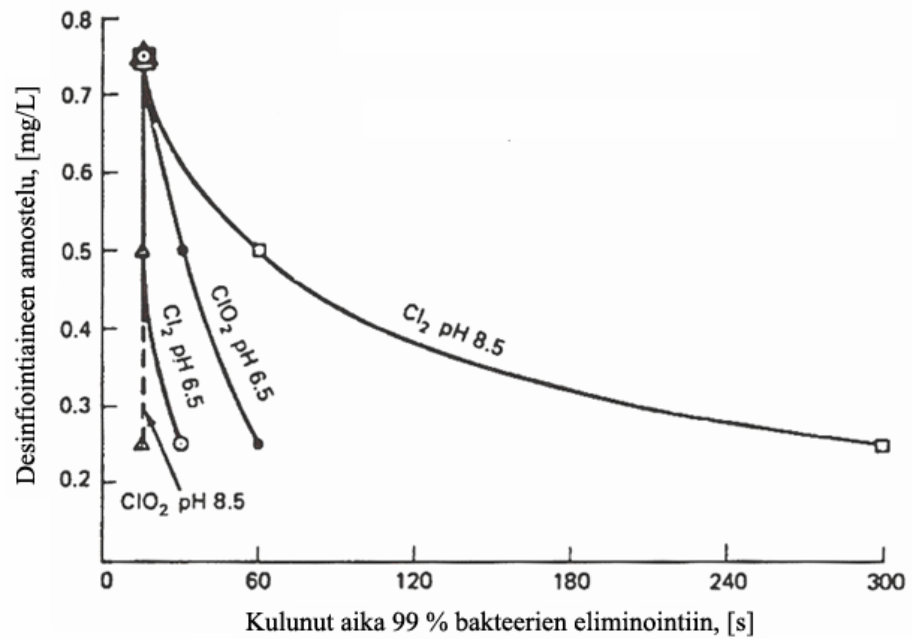
Klooridioksidia voidaan valmistaa pienessä mittakaavassa myös esimerkiksi Capital Controls ClO₂ -laitteistolla, jossa reagensseina käytetään natriumkloriittia (NaClO₂) ja suolahappoa (HCl). [38]

Klooridioksidin desinfiointireaktio poikkeaa luonteeltaan esimerkiksi HOCl:sta ja HOBr:sta. Liuotettaessa veteen klooridioksidi säilyy vedessä kaasumaisena. Tämän seurauksena ClO₂:n desinfiointiteho säilyy lähes vakiona neutraalilla pH-alueella (6–10), ja klooridioksidin jälkivaikutus jakeluverkostossa on kestävämpi kuin kloorin. Klooridioksidi on lisäksi kloorikaasua rasvaliukoisempaa, ja siksi se tunkeutuu soluihin ja itiöihin hyvin jopa emäksisessä pH:ssa. HOCl ja HOBr saavat desinfioinnissa aikaan hapettumisen ja substituution, kun ClO₂ puolestaan reagoi ainoastaan hapettamalla. Tämän vuoksi AOX -yhdisteiden ja THM:n muodostuminen ei ole mahdollista. Klooridioksidin selektiivisyyden ansiosta sitä ei myöskään kulu orgaanisten aineiden hapettamiseen yhtä paljon kuin muita vahvoja hapettimia. [13, 33, 37]

Käytettäessä klooridioksidia vesien käsittelyssä syntyy välituotteena kloriittia ClO₂⁻ ja lopputuotteena kloridia Cl⁻. Klooridioksidin hapetuskapasiteetti on yli 2,5-kertainen klooriin verrattuna. Klooridioksidi kykenee poistamaan jo syntyneitä biofilmejä ja estämään uusien muodostumista. Bakteerit eivät muutu resistenteiksi klooridioksidille, joten klooridioksidin teho säilyy pitkänkin käytön jälkeen. Lisäksi klooridioksidi kykenee eliminoimaan vedestä hajua ja makua antavia fenoleja. Klooridioksidin mittaamiseen ja analysointiin on käytössä useita menetelmiä. [10, 12, 13, 33, 37]

Klooridioksidin käyttö tuorevesien käsittelyssä tulee kyseeseen erityisesti silloin, kun klooridioksidia käytetään tehtaalla jo valmiiksi esimerkiksi massan valkaisussa. Pajarin [39] mukaan itse kemikaali on käytössä edullista, mutta laitteen investointikustannukset ovat korkeat. Sen vuoksi klooridioksidi on edullista vain, jos käyttömäärät ovat kohtalaisen suuret.

Kuva 9 esittää kloorin ja klooridioksidin tehokkuuden *E. coli*n tuhoamisessa.



Kuva 9. Kloorin ja klooridioksidin bakteereja tappava vaikutus. Annostus joka tarvitaan 99 % *E. coli* -populaation tuhoamiseen [33].

Kuvasta 9 havaitaan, että pH vaikuttaa kummankin aineen tehokkuuteen. Kloori ja klooridioksidi ovat yhtä tehokkaita annostuksella 0,75 ppm sekä pH:ssa 6,5 että 8,5. Kloorin tehokkuus kuitenkin laskee merkittävästi annostusta pienennettäessä, kun pH nousee 8,5. Klooridioksidin tehokkuus puolestaan nousee pH:n noustessa 8,5. *E. colin* tuhoaminen 99-prosenttisesti saavutetaan klooridioksidilla 15 sekunnissa annostuksen ollessa 0,25 ppm pH:ssa 8,5. Samoissa olosuhteissa klooria täytyy annostella 0,75 ppm, jotta saavutetaan sama tulos kuin käytettäessä klooridioksidia.

Klooridioksidi on haihtuva myrkyllinen kaasu, joten sen käyttöön liittyy aina turvallisuusriski. Klooridioksidi ei välttämättä ole tehokas desinfiointiaine rihmabakteerien ja homeiden hallinnassa, ja osa klooridioksidin reaktioista on palautuvia. Klooridioksidin säilyvyyden on todettu olevan kuormitetussa vedessä huono. [12, 33]

5.1.5 Klooriamiinit

Klooriamiineilla tarkoitetaan yhdisteitä, jotka muodostuvat, kun kloori reagoi ammoniumyhdisteen kanssa. Paperiteollisuudessa käytetään eniten natrium-

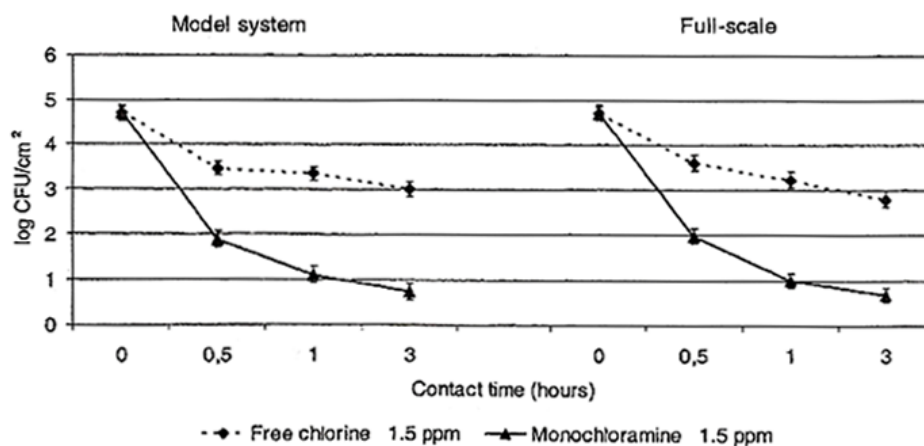
hypokloriitin ja ammoniumsuolan yhdistelmää. Käytettyjä ammoniumsuoloja ovat esimerkiksi ammoniumbromidi, ammoniumkloridi ja ammoniumsulfaatti. [40, 41]

Epäorgaaniset klooriamiinit

Epäorgaanisia klooriamiineja käytettiin vesien käsittelyssä 1930- ja 1940-luvuilla parantamaan veden makua ja hajua. Viime vuosikymmeninä epäorgaanisten klooriamiinien käyttö on kuitenkin lisääntynyt uudelleen. Klooriamiineja käytetään pääasiassa estämään trihalometaanien muodostumista. [12]

Ammoniumyhdisteet reagoivat vesiliuoksessa kloorin kanssa muodostaen epäorgaanisia klooriamiineja. Ensimmäisessä vaiheessa muodostuu monoklooriamiinia (NH_2Cl) pH 8,3 asti. Tapahtuva reaktio on hyvin nopea. Seuraavassa vaiheessa tapahtuu tasapainoreaktio mono- ja diklooriamiinin (NHCl_2) välillä. Viimeisessä vaiheessa muodostuu triklooriamiinia (NCl_3). Lisäksi tyypeä voi vapautua ammoniumyhdisteen reagoidessa vesiliuoksessa kloorin kanssa. Epäorgaanisia klooriamiineja ei voida valmistaa kauppatuotteiksi, sillä ne ovat hyvin epästabiileja yhdisteitä. [12, 32]

Klooriamiinien desinfiointitehon voimakkuus riippuu annostelutekniikasta, reaktioajasta, pH:sta ja bakteerilajistosta [12, 32]. Kuvassa 10 on esitetty monoklooriamiinien ja vapaan kloorin tehokkuuden vertailu jäädytystorneissa sekä laboratorio- että tehdasmittakaavassa.



Kuva 10. Monoklooriamiinien ja vapaan kloorin desinfiointitehokkuuden vertailu biofilmin heterotrofisiin bakteereihin jäädytystorneissa sekä laboratorio- että tehdasmittakaavassa. Maljalaskennan tulokset muutettu logaritmisiksi. Arvot kolmen laskennan keskiarvoja [42].

Kuvasta 10 havaitaan, että biofilmin desinfiointi tehdasmittakaavassa 1,5 ppm monoklooriamiinilla puolen tunnin aikana vähentää bakteerien määrää lähes kolme yksikköä. Vapaalla kloorilla desinfioituina samoissa olosuhteissa bakteerien määrä vähenee vain yhden yksikön verran. Kolmen tunnin aikana vastaavat bakteerien vähenemät ovat monoklooriamiineilla desinfioituina neljä yksikköä ja vapaalla kloorilla desinfioituina vain kaksi yksikköä. Laboratorio-olosuhteissa tulokset ovat samankaltaiset kuin tehdasmittakaavassa.

Vastoin Türetgenin [42] tuloksia epäorgaanisten klooriamiinien tehoa vapaan kloorin tehoon verrattuna on pidetty hyvin heikkona. Klooriamiinia on tutkittu tarvittavan 25-kertainen määrä vapaaseen klooriin nähden, jotta saavutetaan nopea desinfiointiteho. Klooriamiinien kontaktiajan puolestaan on tutkittu olevan noin 100-kertainen vapaan kloorin kontaktiaikaan verrattuna. [12, 32]

Tehokkaimmaksi kloori:ammoniakki -annostussuhteeksi on määritetty 2:1. Ammoniakin lisäyksen ansiosta saavutetaan kloorin pitkäaikaisempi stabiilisuus. Sopiva ammoniumkloridi:kloori -annostussuhde on Wahlroosin [40] mukaan noin 1:7. Annosteltavan ammoniumkloridin määrä on siten niin pieni, että se ei luultavasti vaikuta jätevesien päästöluparajoihin eikä desinfiointi-kustannuksiin. Rossman [43] käytti kokeissaan nestemäistä ammoniumkloridia. Ammoniumkloridi:kloori -annostussuhde oli 1:4. Näillä painosuhteilla tuotetuista klooriamiineista lähes kaikki olivat monoklooriamiineja. [12, 32, 40, 43]

Klooriamiinien käytön eräs etu on, että klooriamiini estää kloorisivutuotteiden muodostumisen. Ammoniakki sitoo vapaan kloorin klooriamiineiksi, jotka eivät reagoi orgaanisen aineksen kanssa. Klooriamiinit eivät myöskään aiheuta keltapassivoidun metallin korroosiota. Lisäksi on todettu, että vapaa kloori tehoaa hyvin veden mikrobeihin, mutta klooriamiini tunkeutuu paremmin biofilmeihin. Toisaalta, joillakin vesilaitoksilla juomaveteen kertyy nitriittiä, joka voi muodostaa sekundääriamiinien kanssa nitrosoamiineja, jotka ovat syöpää aiheuttavia yhdisteitä. Klooriamiinidesinfiointi ei tehoa viruksiin, mikä asettaa rajoituksia klooriamiinien käytölle. [3, 24, 40, 43]

5.1.6 Kloorikemikaalien annostelu ja jäännöspitoisuuksien seuranta

Korhonen *et al.* [3] havaitsivat tutkimuksessaan, että vesijohtoverkoston jäännösklooripitoisuuden laskiessa veden ikääntyessä eri mikrobiryhmien pitoisuudet ja mikrobiaktiivisuudet nousevat vedessä. Vartiainen [44] on todennut, että mikäli desinfiointiaineen annos on liian pieni, desinfioitavan veden humusyhdisteet pilkkoutuvat mikrobeille käyttökelpoiseen muotoon, mutta annos ei riitä estämään mikrobikasvua.

Taulukossa III on erilaisten klooriyhdisteiden annostus, jotta saavutetaan 99-prosenttinen *E. coli* ja Poliovirus 1 -reduktio.

Taulukko III Erilaisten klooriyhdisteiden annostus, jotta saavutetaan 99-prosenttinen *Escherichia coli* ja Poliovirus 1 -reduktio [12].

Testiorganismi	Klooriyhdiste	Konsentraatio, [mg/L]	Kontaktiaika, [min]	pH, [-]	Lämpötila, [°C]
<i>E. coli</i>	alikloorihapoke	0,1	0,4	6,0	5
	hypokloriitti-ioni	1,0	0,92	10,0	5
	monoklooriamiini	1,0	175	9,0	5
		1,0	64	9,0	15
		1,2	33,5	9,0	25
	diklooriamiini	1,0	5,5	4,5	15
Poliovirus 1	alikloorihapoke	1,0	1,0	6,0	0
		0,5	2,1	6,0	5
		1,0	2,1	6,0	5
	hypokloriitti-ioni	0,5	21	10,0	5
	monoklooriamiini	10	90	9,0	15
		10	32	9,0	25
	diklooriamiini	100	140	4,5	5
		100	50	4,5	15

Taulukosta III havaitaan esimerkiksi, että klooriamiinien kontaktiajat ovat alikloorihapokkeen ja hypokloriitti-ionin kontaktiaikoja huomattavasti pitempiä.

Kloorikemikaalien annostelun seurannassa yleisimmin käytettyjä menetelmiä ovat kokonaiskloorin ja vapaan kloorin määritykset. Lommin [30] mukaan Lääkintöhallituksen yleiskirjeessä n:o 1862 kloridille on asetettu suositusraja 100

ppm. Esimerkiksi eräessä kivennäisvedessä on ilmoitettu olevan kloridi-ioneja 31,1 ppm.

Vapaakloorijäännös

Vapaa kloorijäännös muodostuu kemiallisten yhdisteiden Cl_2 , HOCl ja OCl^- ryhmästä. Vapaa kloorijäännös mittaa aktiivisten kloorikomponenttien määrää vedessä. Edellä mainitut yhdisteet ovat yhdessä klooridioksidin kanssa yleisimmät kloorin muodot. Kuten taulukosta II havaittiin, veden pH:n ollessa <5 vapaa kloorijäännös koostuu alkuainekloorista ja alikloorihapokkeesta. Veden pH:n ollessa >5 vapaa kloorijäännös koostuu alikloorihapokkeesta ja hypokloriitti-ioneista. Lämpötilan noustessa alikloorihapokkeen dissosioituminen lisääntyy. [12, 23]

Korkealla pH -alueella on suositeltavaa soveltaa suhteellisen korkeata vapaan kloorin jäännöstä. Vapaan kloorin jäännös tulisi olla eri pH- ja lämpötila-alueilla aina tasoa 1 mg HOCl/L . Taulukossa IV on esitetty eri pH-arvoilla tarvittavan vapaan kloorijäännöksen määrä lämpötiloissa $0\text{ }^\circ\text{C}$ ja $20\text{ }^\circ\text{C}$, jotta vedessä olisi desinfiointivaikutukseltaan tehokasta alikloorihapoketta vähintään 1 ppm olettaen, että liuenneiden aineiden määrä on <100 ppm. Mikäli liuenneiden aineiden määrä on >100 ppm, vapaan kloorin annostusta tulee nostaa jonkin verran. [12]

Taulukko IV Vapaa kloorijäännös [ppm], joka antaa alikloorihapokkeen pitoisuudeksi 1 ppm [12].

Vapaan kloorin jäännöspitoisuus, [ppm]		
pH	Lämpötila $0\text{ }^\circ\text{C}$	Lämpötila $+20\text{ }^\circ\text{C}$
6,0	1,0	1,0
6,5	1,1	1,1
7,0	1,2	1,4
7,5	1,7	2,2
8,0	3,2	4,3
8,5	8,0	12,0
9,0	22,0	40,0

Taulukosta IV havaitaan, että tarvittavan vapaan kloorijäännöksen määrä pH:ssa 6,0 on lämpötiloissa 0 °C ja 20 °C 1,0 ppm, jotta saavutetaan alikloorihapokkeen jäännöstaso 1 ppm. Kun pH nousee, tarvittava vapaa kloorin jäännöspitoisuus nousee huomattavasti. Tarvittava vapaa kloorijäännös pH:ssa 9,0 on 22,0 ppm lämpötilan ollessa 0 °C ja 40,0 ppm lämpötilan ollessa 20 °C.

Taulukossa V on esitetty kloorijäännöksen vaikutus bakteerien pesäkelukuun USA:n Massachusettsin osavaltion kahdessa jakeluverkossa, jotka ovat Salem ja Beverly.

Taulukko V Kloorijäännöksen vaikutus bakteerien pesäkelukuun USA:n Massachusettsin osavaltion kahdessa jakeluverkossa, Salem ja Beverly [12].

		Kloorijäännös, [ppm]			
		>0,0	>0,1	>0,5	>1,0
Jakeluverkko	pmy/mL	Pesäkkeitä muodostavia yksiköitä, [%]			
Salem	<3	46	57	60	65
	≥3	54	43	40	35
	≥10	27	17	11	9
	≥50	8	4	2	1
	≥500	1	0	0	0
Beverly	<3	55	59	62	73
	≥3	45	41	38	27
	≥10	18	15	11	0
	≥50	5	4	2	0
	≥500	0	0	0	0

Taulukosta V havaitaan, että tulokset ovat samankaltaisia sekä Salemissa että Beverlyssä. Tuloksista havaitaan, että mitä suurempi kloorijäännös on, sitä suuremmassa osassa näytteitä pesäkkeitä muodostavia yksiköitä millilitrassa on alle kolme. Esimerkiksi Salemissa kloorijäännöksellä >0,0 ppm näytteistä 46 prosentissa on <3 pmy/mL, Beverlyssä vastaava prosenttiosuus on 55 %. Vastaavasti Salemissa kloorijäännöksellä >1,0 ppm näytteistä 65 prosentissa on <3 pmy/mL, Beverlyssä 73 prosentissa.

Kokonaiskloorijäännös

Kokonaiskloorilla tarkoitetaan vapaan ja sitoutuneen kloorin yhteismäärää. Sitoutunut kloori muodostuu klooriyhdisteiden reagoissa ammonium-yhdisteiden kanssa.

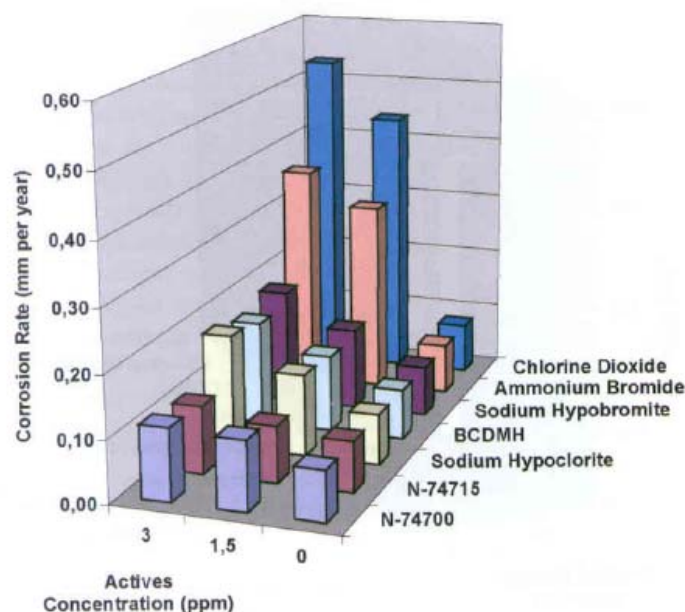
Redox -potentiaali

Redox -potentiaalia voidaan hyödyntää desinfointiaineen vaikutuksen tarkkailussa hapettimia lisättäessä. Redox -mittaus on suuntaa antava, mutta se on kuitenkin kustannustehokas vaihtoehto yksittäisten hapetus-pelkistysaineiden mittaamiseen tai yksittäisten aineiden mittaamisen lisäksi. [19]

5.1.7 Kloorikemikaalien korroosivaikutukset

Kaasumaiset kloorikemikaalit aiheuttavat Veijosen [27] mukaan suurimmat korroosio-ongelmat. Klooridioksidi on kloorikaasun jälkeen helppoiten korroosio-ongelmia aiheuttava desinfointikemikaali. Käytettäessä kaasumaisia kloorikemikaaleja erityistä huomiota on kiinnitettävä kemikaalin annosteluun, sillä kaasumainen kemikaali ei saisi missään tilanteessa päästä kosketukseen metallin kanssa. Annostelu tulisikin tapahtua aina suoraan virtaavaan nesteeseen.

Kuva 11 esittää eri hapettimien vaikutuksen kaasufaasikorroosioon.



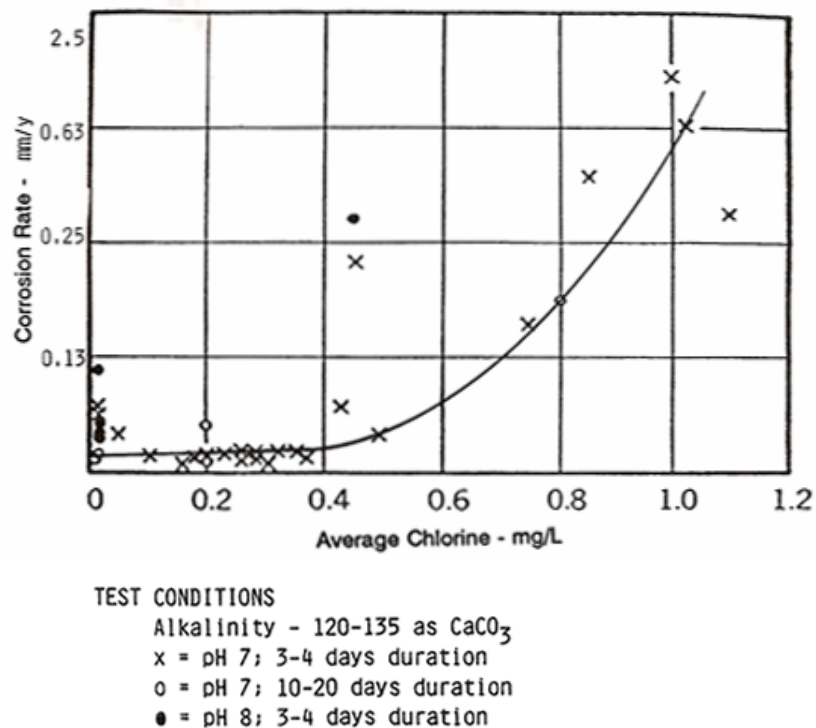
Kuva 11. Eri hapettimien vaikutus kaasufaasikorroosioon [41].

Kuvasta 11 havaitaan, että klooridioksidi ja ammoniumbromidi aiheuttavat muita hapettimia enemmän kaasufaasikorroosiota. PAA (N-74700) ja epäorgaaninen bromiyhdiste STA-BR-EX[®] (N-74715) puolestaan aiheuttavat kaasufaasikorroosiota vähiten.

Halogeenit saattavat vaikuttaa merkittävästi paperikoneen huopien käyttöikään ja metallipintojen korroosioon. Tämän vuoksi tuorevesien käsittelyssä on kiinnitettävä erityistä huomiota hapettimen annosteluun. Yliklooraus on tehokas mikrobien eliminoinnissa, mutta samalla se saattaa lyhentää huopien käyttöikää ja aiheuttaa korroosiota teräksisillä lämmönvaihtimilla ja keltapassivoiduilla metallilämmönvaihtimilla. [2]

Vaihtoehtoisten hapettimien vaikutus tuoreveden happamuuteen voi vaikuttaa tuorevesijärjestelmän korroosioon. Kloorikaasun käyttö vesiin, joilla on alhainen alkaliteetti, alentaa tuoreveden pH:ta suolahapon muodostuessa. Jotkin vaihtoehtoiset hapettimet puolestaan nostavat tuoreveden pH:ta, minkä seurauksena olosuhteet korroosiolle huononevat ja korroosio vähenee. [2]

Mouchén ja Kellyn [2] mukaan jäännösklooripitoisuus 0,3 ppm voi lisätä korroosioastetta jopa 25–50 % puhtailla keltapassivoiduilla pinnoilla. Boffardin [26] mukaan yli 0,4 ppm kloorikonsentraatioita tulisi välttää. Kuvassa 12 on esitetty vapaan kloorin vaikutus niukkahiilisen teräksen korroosioon.



Kuva 12. Vapaan kloorin vaikutus niukkahiilisen teräksen korroosioon [26].

Kuvasta 12 havaitaan, että korroosioaste kasvaa eksponentiaalisesti klooripitoisuuden kasvaessa. Esimerkiksi klooripitoisuuden ollessa 0,2 ppm korroosioaste on alle 0,05 mm vuodessa ja klooripitoisuuden ollessa noin 1,05 ppm korroosioaste on jo 0,63 mm vuodessa.

5.2 Kantaja-aineet

Hagenin ja Whitekettlen [21] mukaan kantaja-aineet ovat ei-biosidisia kemikaaleja, jotka parantavat perinteisten biosidien aktiivisuutta mikrobin hallinnassa. Kantaja-aineet parantavat myös biosidien tehoa biofilmiin poistossa. Kantaja-aineiden tehostaessa biosidien toimintaa, niiden annostusta voidaan pienentää, jolloin mikrobin hallinnasta aiheutuvat kustannukset pienenevät. Tyypillinen biosidin kantaja-aine on polaarinen molekyyli, joka muuttaa pintajännitystä veden ja pinnan kosketuskohdassa. [21]

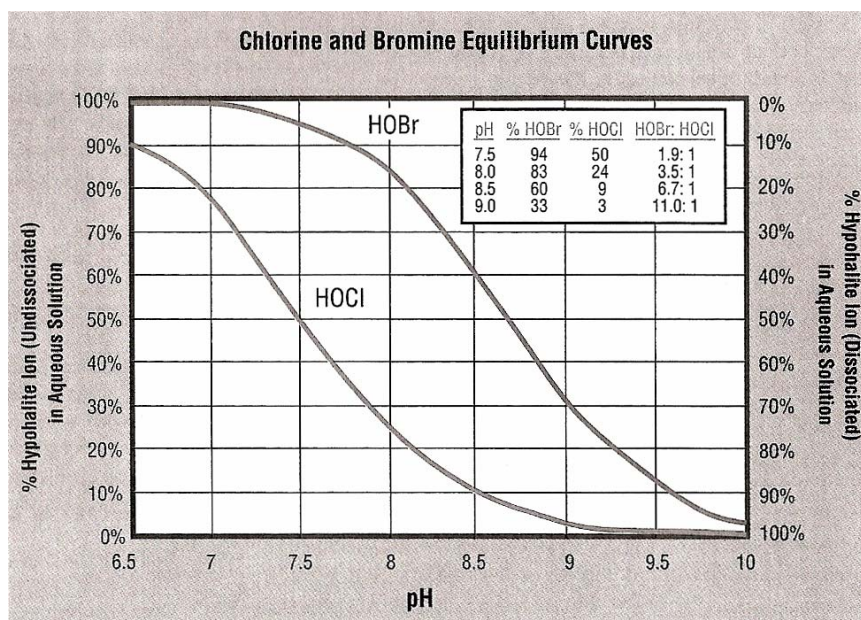
Kantaja-aineena käytetään yleisesti di-metyyli-hydantoiini -molekyyliä (DMH). Kantaja-aineen avulla kloorin vaikutusta saadaan pidennettyä. Kantaja-aineen ja desinfiointiaineen yhdistelmää kutsutaan kaksikomponenttisysteemiksi. [45, 46]

5.3 Bromikemikaalit

Kaikki bromin muodot reagoivat bromideiksi hapetusprosessissa. Veden käsittelylaitoksilla bromia sisältävää vettä kloorattaessa bromiyhdisteet hapettuvat alibromihapokkeeksi reaktioyhtälön (9) mukaisesti ja bromiamiineiksi, jos typpeä on läsnä. [32]



Bromi on klooria tehokkaampi desinfiointiaine korkealla pH-alueella, kuten havaitaan kuvasta 13.



Kuva 13. Alibromihapokkeen ja alikloorihapokkeen tasapainokäyrät [21].

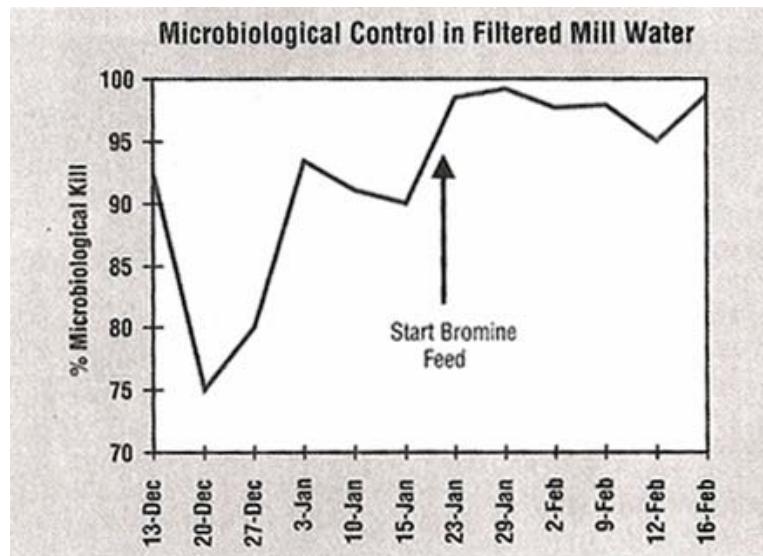
Kuvasta 13 havaitaan, että pH:n ollessa esimerkiksi 7,5 alikloorihapokkeesta on dissosioitumatta 50 % ja alibromihapokkeesta jopa 94 %.

Bromia voidaan käyttää desinfioinnissa kantaja-aineena yhdessä kloorin kanssa. Vapaa kloori (HOCl) pystyy hapettamaan bromidi-ionit alibromihapokkeeksi (HOBr) pH-alueella 7–9. Bromidisuoloja veteen lisättäessä kloorin vaikutusaikaa saadaan pidennettyä kloorin ja bromin välisillä reaktioilla. Lisätty kloori muuttaa bromidi-ionit alibromihapokkeeksi. Alibromihapokejäännöksen hävittyä bromi muuttuu takaisin bromidi-ioneiksi. Kloorausreaktio jatkuu edellisiä vaiheita

toistaen. Kloorin ja bromin yhdistelmällä pystytään hallitsemaan mikrobipitoisuuksien kasvua kloorausvaiheen jälkeen paremmin kuin pelkällä kloorilla, jonka desinfiointireaktio on nopea. [33]

Whiten [33] mukaan bromiannostuksella 1,0 ppm saavutetaan sama desinfiointivaikutus kuin klooripitoisuudella 0,6 ppm, kun tutkimukset tehdään *E. coli*lla. Käytettäessä tutkimuksissa *S. faecalis* -bakteeria tarvittava bromimäärä on kaksinkertainen eli 2,0 ppm, jotta saavutetaan sama desinfiointiteho kuin klooripitoisuudella 0,6 ppm. Bakteerilajisto vaikuttaa siis bromidesinfiointin tehokkuuteen. *E. coli* on gram-negatiivinen ja *S. faecalis* gram-positiivinen bakteeri [12].

Kuvassa 14 on tehdasveden mikrobiologisen tutkimuksen tulokset. Mikrobin hallinnassa käytettiin 13.12.–22.1. natriumhypokloriittia ja 23.1.–16.2. bromia.



Kuva 14. Tehdasveden mikrobiologinen hallinta natriumhypokloriitilla ja bromilla [21].

Kuvasta 14 havaitaan, että bromilla saavutettiin suurempi mikrobin kuolleisuus kuin natriumhypokloriitilla. Bromia käytettäessä mikrobin kuolleisuus on yli 95 %. Lisäksi käytettäessä bromia mikrobin kuolleisuuden taso on huomattavasti tasaisempi kuin natriumhypokloriittia käytettäessä.

5.3.1 Bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini

BCDMH:a eli bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiinia voidaan käyttää tuorevesien desinfioinnissa kloorauksen sijaan. BCDMH on hapettava biosidi, joka muodostaa lähelle mikrobeja alhaisen HOBr -konsentraation. BCDMH on stabiloitu kiinteä aine, joka on niukkaliukoinen veteen (< 0,1 %). BCDMH:n alhaisesta liukoisuudesta johtuen aine ei liukene tasaisesti, mistä johtuen BCDMH -liuoksen pitoisuus vaihtelee. Bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiinilla on FDA- ja BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) -hyväksynät, eli sitä voidaan käyttää elintarvikepaperin ja -kartongin valmistuksessa. [2, 9]

BCDMH on olomuodoltaan kiinteä granulaatti, joten se on liuotettava ennen annostelua prosessiin. BCDMH -liuoksen pitoisuus ei ole vakio, ja se riippuu liuotuksen onnistumisesta. Annostelu tapahtuu yleensä annostelukammiossa eli ns. brominaattorissa, jonka läpi osa käsiteltävästä vedestä kulkee. Säättämällä veden virtausta brominaattorin läpi saavutetaan tarvittava annos, joka on normaalisti 0,2–2 ppm. BCDMH:a tarvittava annosmäärä on pienempi kuin millään muulla tunnetulla biosidilla. BCDMH -jauhe on mahdollista syöttää myös suoraan käsiteltävään veteen käyttäen erityistä jauhesyötintä. [9, 45]

BCDMH:n liuetessa muodostuu BrO⁻- ja ClO⁻ -ionit, jotka ovat vielä kuitenkin aivan di-metyyli-hydantoiini -molekyylin läheisyydessä. DMH on biohajoava aine, eikä se ole kovin myrkyllinen. DMH:lla on erittäin hyvä kyky tunkeutua erityisesti biofilmeihin, mikä edesauttaa HOBr:n tehoa biofilmien bakteereihin. BCDMH ei siis ainoastaan desinfioi vettä, vaan puhdistaa myös säiliöt ja putkistot. BCDMH:n reagoiessa mikrobien proteiinien kanssa muodostuu bromoamiineja. Bromoamiinit ovat myös hyviä biosidejä, ja hajotessa niiden puoliintumisaika on alle 30 minuuttia. Tämän vuoksi HOBr tappaa rihmamaisia bakteereja paljon tehokkaammin kuin HOCl. [9]

HOBr reagoi proteiinien kanssa ja on tehokkaampi kuin HOCl. Bromoamiinien hajotessa muodostuvat Br⁻-ionit reagoivat HOCl:n kanssa muodostaen HOBr:a. Tämän vuoksi BCDMH:n käytöstä ei aiheudu AOX:n muodostumista. BCDMH ei menetä tehokkuuttaan korkeallakaan pH-alueella. BCDMH:a on turvallista

käyttää normaalilämpötiloissa, sillä se on haihtuvaa ainoastaan, kun se joutuu kosketukseen orgaanisten liuottimien kanssa. Tuote on kuitenkin pölyävää, mikä tulee huomioida BCDMH:a käytettäessä. [2, 9]

Whiten [33] mukaan bromiyhdisteiden käytöstä veden käsittelyssä on kiistelty, sillä ympäristössä on paljon bromiyhdisteitä luonnostaan, ja bromiyhdisteiden lisäämisestä on pelätty aiheutuvan ympäristöongelmia. Lindvallin [9] mukaan merivedessä on noin 70 ppm bromia, joten alle yhden ppm:n lisäys ei vaikuta luontoon millään tavalla. BCDMH:n käytöstä ei ole havaittu muodostuvan haitallisia lopputuotteita.

Lindvallin [9] mukaan esimerkiksi Pohjois-Suomessa eräällä tehtaalla on korvattu kloori BCDMH:lla korroosio-ongelmien ja turvallisuusriskin vuoksi. Käytettäessä klooria annostus oli 2–4 ppm, mutta jäännösklooripitoisuudeksi mitattiin useimmiten nolla. Syyksi epäiltiin käsiteltävän veden humuspitoisuutta, sillä kloori reagoi humusaineiden kanssa vähentäen desinfiointitehoa. BCDMH:a käytettäessä käsiteltävään veteen sitä annosteltiin 0,2–0,5 ppm (0,1–0,2 ppm kloorina). Tällä annostuksella vedestä mitattiin riittäviä jäännöspitoisuuksia, ja veden laatu parani.

5.3.2 Stabiloitu bromi

Eräs stabiloitu bromi on sulfamaatti-stabiloitu bromi. Yhdiste vapauttaa biosidisesti aktiivista HOBr:a hitaasti, jolloin desinfiointivaikutus pitenee. Stabiloidun bromin etu on yhden nestemäisen komponentin järjestelmä, jolloin sitä on erittäin helppo käsitellä ja syöttää prosessiin. Muita stabiloidun bromin etuja ovat erittäin alhainen haihtuvuus, nopea ja jatkuva desinfiointireaktio sekä alhainen annostelutarve. Stabiloitua bromia käytettäessä laitteiden likaantuminen ja korroosio vähentyvät. Lisäksi tuote ei sisällä lainkaan klooria ja se on FDA-hyväksytty. [2, 45]

Stabiloidun bromin eräs haittapuoli on tuotteen korkea pH. Lisäksi tuote on käytössä kalliimpaa kuin kloorikaasu tai natriumhypokloriitti. [2]

5.3.3 Bromikemikaalien korroosiovaikutukset

Halogeeniyhdisteitä käytettäessä korroosio on yleisesti huolenaiheena. DMH muodostaa hellävaraisen yhdisteen halogeenien kanssa vesiliuoksessa, mikä estää halogeenien aiheuttaman korroosion. Lindvallin [9] mukaan BCDMH ei ole aiheuttanut merkittävää korroosiota useita viikkoja kestäneiden kokeiden aikana testattaessa 100 ppm liuksilla lämpötiloissa 20 °C ja 60 °C. Vastaavissa kokeissa käytettäessä natriumhypokloriittia korroosiota esiintyi jo pitoisuudella 1 ppm. [9]

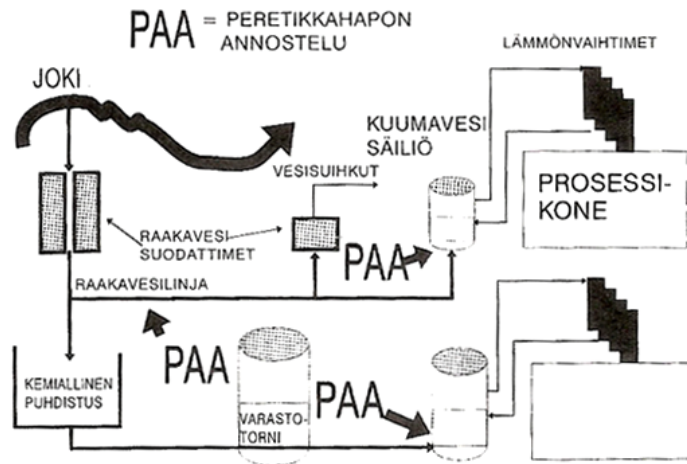
5.4 Happikemikaalit

Happikemikaaleiksi kutsutaan aineita, jotka vapauttavat happea. Happi toimii reaktiossa veden desinfioijana. Happikemikaaleista tässä yhteydessä käsitellään vetyperoksidi ja peretikkahappo, otsoni sekä peroksoni, joka on otsonin ja vetyperoksidin muodostama yhdiste.

5.4.1 Peretikkahappo ja vetyperoksidi

Peretikkahapon (PAA) ja vetyperoksidin (H_2O_2) desinfiointiteho perustuu aktiiviseen happeen. Katalaasi inaktivoi vetyperoksidin, mutta peretikkahappo säilyy inaktivoitumattomana. PAA on biosidina H_2O_2 :a tehokkaampi. [10]

Paperiteollisuuden raakavesien klooraus voidaan korvata suurelta osin PAA-käsittelyllä. Peretikkahapolla korvattiin aikanaan mm. UPM-Kymmene Oyj:n Voikkaan tehtaan raakaveden klooraus. Kuva 15 esittää peretikkahapon annostelupisteet Voikkaan tehtaalla. Desinfointiin käytettävä PAA-liuos on veden, etikkahapon, peretikkahapon ja vetyperoksidin tasapainoseos. PAA säilyttää desinfiointitehonsa pH 10 asti, eikä se syövytä terästä eikä alumiinia. PAA on myös ympäristöystävällinen vaihtoehto, sillä se hajoaa hiilidioksidiksi ja vedeksi. [10, 47]



Kuva 15. Peretikkahapon annostelupisteet tuoreveden desinfioinnissa Voikkaan tehtaalla [47].

Kuvasta 15 havaitaan, että Voikkaalla PAA:a annosteltiin raakavesilinjaan, kuumavesisäiliöön ja varastotornin jälkeiseen säiliöön.

PAA -käsittely tehoaa laajalti kaikkiin bakteereihin, sieniin, itiöihin ja viruksiin sekä happamalla että neutraalilla pH-alueella. Taulukossa VI on esitetty peretikkahapon teho itiöllisiin bakteereihin. PAA on aktiivisinta ionisoimattomassa muodossaan lämpötilan ollessa korkea. Sopiva käyttölämpötila on 0–100 °C ja pH 1–10. Vaikutus mikrobeihin alkaa pitoisuudessa 5 ppm. PAA on teholtaan väsymätön, joten resistenttejä mikrobikantoja ei pääse syntymään. Muita kemikaaleja ei tarvita. [47]

Taulukko VI Peretikkahapon teho itiöllisiin bakteereihin. Alussa pesäkkeitä muodostavia yksiköitä on 10⁷ pmy/mL [10].

Bakteerilaji	Itiöllisten bakteerien tappoaika, [min]		
	Lämpötila [°C]	Peretikkahappopitoisuus 200 ppm	400 ppm
<i>Bacillus cereus</i>	5	>60	>60
	20	>60	>60
	40	40	10
<i>Bacillus subtilis</i>	5	>60	40
	20	10	5
	40	10	1
<i>Clostridium perfringens</i>	5	>60	10
	20	>60	10
	40	2,5	1

Taulukosta VI havaitaan, että bakteerien tappovaikutus on nopein lämpötilassa 40 °C ja peretikkahappopitoisuudella 400 ppm. Esimerkiksi *Bacillus cereus* -bakteerin tappoaika 5 °C lämpötilassa sekä peretikkahappopitoisuudella 200 että 400 ppm on yli 60 minuuttia. Lämpötilassa 40 °C tappoaika 200 ppm pitoisuudella on 40 minuuttia ja 400 ppm pitoisuudella 10 minuuttia.

PAA:n teho perustuu orgaanisten ainesten, kuten mikrobien solukalvon, hapettamiseen. Solun sisälle tunkeutuessaan aine aiheuttaa mikrobeille palautumattomia vaurioita ja estää mikrobien lisääntymisen. Peretikkahapon liuoksissa kaikki liuoksen ainesosat vettä lukuun ottamatta osallistuvat mikrobien torjuntatapahtumaan ja tehostavat toistensa vaikutusta. PAA:n teho on paras pinta-alaltaan suurimpiin eli rihmamaisiin limamuodostelmia aiheuttaviin bakteereihin ja sieniin. PAA kykenee irrottamaan myös jo olemassa olevia limamuodostelmia ja estämään uusien muodostumista tehokkaasti. Vetyperoksidi ja peretikkahappo ovat vesiliukoisia, joten ne tunkeutuvat limamuodostelmissa solujen välitilaan. H₂O₂:n ja PAA:n hajotessa muodostuu kaasukuplia, jotka rikkovat ja irrottavat limamuodostelman. Solukalvojen vaurioituminen vaikeuttaa mikrobien kiinnittymistä uudelleen. [47]

Higashi *et al.* [48] ovat kehittäneet nopean ja erittäin selektiivisen FUV (Far-Ultraviolet) -spektroskopiamenetelmän, jolla voidaan tutkia jatkuvatoimisesti PAA:n, H₂O₂:n ja etikkahapon pitoisuuksia.

5.4.2 Otsoni

Otsoni on tehokas desinfiointiaine, jota käytetään laajalti erityisesti juomaveden desinfioinnissa. Sallangon [49] mukaan yleisesti käytetyistä vedenkäsittelykemikaaleista otsonilla on suurin hapetuspotentiaali. Otsonin korkea reaktiivisuus kuitenkin vaikeuttaa mikrobien tuhoamiseen tarvittavan tarpeeksi korkean otsonikonsentraation ylläpitoa koko vesijärjestelmän alueella. Otsonin vaikutukset ovatkin yleensä paikallisia, mutta riippuvat prosessin olosuhteista. Otsonoinnin desinfiointitehokkuutta kuvataan ns. Ct-arvolla. [4, 49]

Otsonin reaktiot mikrobin kanssa perustuvat hapetusreaktioihin. Otsoni saattaa muuttaa solukalvon proteiineja ja reagoida solukalvon rasvahappojen tyydyttymättömien sidosten kanssa. Tämä johtaa solun toimimattomuuteen ja lopulta kuolemaan. Toisaalta otsoni saattaa vaikuttaa myös solun DNA:oon. Gram-positiiviset bakteerit ovat vastustuskykyisempiä otsonille kuin gram-negatiiviset bakteerit. Otsonin on todettu tehoavan myös viruksiin, leviin, hiivoihin, homeisiin ja itiöihin. [4]

Liuennot jäännösotsoni tuhoaa biofilmejä. Laboratoriotutkimuksissa lasilla olleesta biofilmistä, joka on koostunut *Burkholderia (Pseudomonas) capacia* -bakteereista, on havaittu tuhoutuvan 50 % jäännösotsonipitoisuuden ollessa 2 ppm. Lisäksi otsonin kyvyn inaktivoida aerobisia (*Pseudomonas fluorescens*) ja anaerobisia (*Desulfovibrio desulfuricans* ja *Desulfovibrio vulgaris*) biofilmejä SAE 1020 hiiliteräksellä ja 304L ruostumattomalla teräksellä on todettu olevan hyvä 10 ja 15 minuutin kontaktiajoilla pitoisuuksien ollessa 0,2–0,5 ppm. [4]

Otsonin tiedetään pilkkovan orgaanista ainesta mikrobeille käyttökelpoiseen muotoon, mikä lisää AOC:tä ja yleistä mikrobikasvua. Tämän vuoksi otsoni ei ehkä ole tehokkaimmillaan paperitehtaan tuorevesien käsittelyssä, sillä raakavesi sisältää jonkin verran orgaanista ainesta. Otsonointi menetelmänä on myös kallis. Lisäksi otsoni on erittäin syövyttävä aine, joten laitteistot ja putkistot pitäisi luultavasti uusia kestävämmällä materiaalilla ennen otsonin käyttöönottoa. [3, 33]

5.4.3 Peroksioni

Whiten [33] mukaan peroksoni on aine, joka muodostuu, kun vetyperoksidia käytetään yhdessä otsonin kanssa. Vetyperoksidi on tehokas hapetin, joka vaikuttaa bakteereihin, bakteerien itiöihin, viruksiin, homeisiin ja hiivoihin. Vetyperoksidin hapetuspotentiaali on suurempi kuin kloorilla, klooridioksidilla ja kaliumpermanganaatilla. Vetyperoksidia käytetäänkin usein vahvistamaan otsonin vaikutusta. Vetyperoksidi häiritsee solukalvoa hydroksyyli-radikaaleilla sekä hapettamalla sen lipidejä ja proteiineja. [4, 33, 49]

Whiten [33] mukaan otsonin ja peroksonin tehokkuutta on tutkittu *Escherichia coli*n, kahteen kolifaagiin (MS2 ja f2), *Giardia muris* ja HPC -bakteereihin. Otsonin annokset olivat 1,0, 2,0 ja 4,0 ppm. Peroksidi–otsoni -suhte oli 0,00, 0,05, 0,10, 0,20 ja 0,30. Kontaktiaika oli 6, 9 ja 12 minuuttia. Peroksonin tehokkuuden on todettu olevan peroksidit–otsoni -suhteella <0,30 verrattavissa otsonin tehokkuuteen, kun kontaktiaika on 12 minuuttia. Otsonijäännös on desinfioinnin tehokkuuden määräävä tekijä. *E. coli*n pesäkkeitä muodostavien yksiköiden määrän väheneminen kaikilla otsoniannoksilla, peroksidit–otsoni -suhteilla ja kontaktiajoilla oli yli 5 log-yksikköä. HPC -bakteeri oli desinfioinnille vastustuskykyisin. Myös *Giardia muris* oli muita testimikrobeja vastustuskykyisempi desinfioinnille. Kaikilla otsoniannoksilla, peroksidit–otsoni -suhteilla ja kontaktiajoilla molempien kolifaagien määrän väheneminen oli yli 6,5 log-yksikköä.

5.5 Muita desinfiointimenetelmiä

UV-valo

Korhosen [4] mukaan ultraviolettivalo tuhoaa bakteereita, mutta ei jo muodostuneita biofilmejä. Whiten [33] mukaan UV-valo ei myöskään pysty inaktivoimaan paljaalla silmällä nähtäviä organismeja kuten *Giardia* ja *Cryptosporidium* ookystia. UV-valoa käytetään tuorevesien desinfiointia yleisemmin kierto-vesien puhdistuksessa.

UV-säteet läpäisevät mikro-organismien soluseinämän, sillä useat solun toiminnalle välttämättömät orgaaniset molekyyliyhdisteet absorboivat ultraviolettisäteilyä. UV-valon energia aiheuttaa muutoksia tyydyttymättömissä sidoksissa sekä nukleoproteiinien komponenteissa puriinissa ja pyrimidiinissä, minkä vuoksi solu kuolee. UV-käsittely ei vaikuta veteen kemiallisesti, sillä veteen lisätään vain energiaa. UV-käsittelyn energiasta johtuen käsiteltävän veden lämpötila nousee. UV-käsiteltävässä vedessä tulisi olla mahdollisimman vähän esimerkiksi kiintoainetta, sillä bakteerien inaktivoiminen on sitä tehokkaampaa mitä suurempi osa säteilystä osuu bakteereihin. [33]

Mustosen [50] mukaan kartonkikoneen sameasta suodoksesta on pystytty tuhoamaan UV-käsittelyllä vähintään 71 % mikrobeista ja kirkkaasta suodoksesta vähintään 94 % mikrobeista. Lisäksi UV-säteilyn on osoitettu tuhoavan molemmista suodoksista myös itiöitä.

Savolainen [51] on tutkinut UV-käsittelyn tehokkuutta yhdyskuntajätevesien desinfioinnissa. Tuloksista käy ilmi, että fekaalisten koliformisten bakteerien määrä väheni sadasosaan ja fekaalisten streptokokkien määrä kymmenesosaan UV-annoksella, joka vastaa 10 sekunnin viipymäaika. UV-annoksella, joka vastaa 19 sekunnin viipymää, Bacillus-itiöt tuhoutuivat muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta täysin. Kolifaagit tuhoutuivat tehokkaasti hyvinkin pienellä annoksella. UV-säteilytys soveltuu siis hyvin bakteerivirusten desinfiointiin.

Muita desinfiointimenetelmiä ovat mm. hopea, jodiyhdisteet, suodatustekniikat ja kaliumpermanganaatti. Näitä menetelmiä ei kuitenkaan käytetä tuorevesien käsittelyssä paperiteollisuudessa, joten niitä ei käsitellä tässä yhteydessä.

KOKEELLINEN OSA

6 Työn tavoite

Työn tavoitteena on löytää paperitehdasintegraatin tuorevesien käsittelyyn kloorikaasun korvaava desinfiointimenetelmä Stora Enso Publication Papers Oy Ltd:n Anjalan tehtailla. Tehtailla on ympäristöluvassaan velvoite selvittää teknistaloudelliset mahdollisuudet prosessiveden desinfiointiin käytettävän kaasumaisen kloorin korvaamiseksi hypokloriitilla. Kloorikaasun käyttö aiheuttaa tehtaalla työturvallisuusriskin. Tehtaan tarpeena on selvittää lisäksi tarvittavien kemikaalien mittaus- ja säätömenetelmiä ja mahdollisen jäännösklooripitoisuuden syövyttävää vaikutusta. Myös menetelmien kustannusvaikutukset huomioidaan, vaikka niitä ei sellaisenaan sisällytetä työhön. Tässä selvityksessä käydään läpi hypokloriitin lisäksi myös muita mahdollisia desinfiointimenetelmiä.

Anjalan tehtailla on käytössä kloorikaasu, joka liuotetaan veteen ennen annostelua hiekkasuotimille menevään veteen. Tehtaan kaikki vesijakeet kloorataan

kattilavettä lukuun ottamatta. Kloorikaasua käytettäessä ongelmana on ollut jäännösklooripitoisuuksien huono hallittavuus, ja usein jäännösklooripitoisuudet jakeluverkoston loppupäässä ovat olleet määritysrajan alapuolella eli <0,05 ppm.

7 Materiaalit ja menetelmät

Työssä tutkittava vesijae on kemiallisesti puhdistettu vesi (VKE). Koeajossa käytettävät kemikaalit ovat 10 % natriumhypokloriitti (NaOCl) ja kantaja-aine eli bromi-kloori-di-metyyli-hydantoiini (BCDMH). Kaikki työssä tutkitut näytteet ovat kertanäytteitä. Jäännösklooripitoisuudet, jotka ovat alle määritysrajan (0,05 ppm), on muutettu pitoisuuksiksi 0,05 ppm.

7.1 Koeajokemikaalien valinta

Koeajokemikaalit valittiin kirjallisuusosan pohjalta käyttökelpoisimmista vaihtoehdoista, jotka olivat klooridioksidi, klooriamiinit, peretikkahappo, natriumhypokloriitti ja BCDMH.

Klooridioksidi kloorikaasun korvaajana olisi tullut kyseeseen, mikäli tehtaalla sitä olisi käytetty myös muissa käyttökohteissa. Yksin tuorevesien desinfiointia varten ClO₂ -reaktorin investointikustannukset olisivat olleet niin suuret, että ClO₂ ei olisi ollut kustannusedullinen vaihtoehto.

Klooriamiinit hylättiin, koska jätevesilaitoksella pelättiin klooriamiinien sisältämän typen vaikeuttavan ympäristöluvassa määritellyn typen päästöraja-arvon saavuttamista.

Happikemikaaleista PAA vaikutti mielenkiintoisimmalta vaihtoehdolta kloorikaasun korvaajaksi. PAA:ssa kiinnosti sen halogeenittomuus ja siten korroosion parempi hallinta tehtaalla. Happikemikaalien käyttömahdollisuuksia tutkittaessa niiden käyttökustannukset osoittautuivat kuitenkin hypokloriittia korkeammiksi. Lisäksi koeajojakso olisi ollut liian lyhyt sekä hypokloriitin että happikemikaalien koeajoon. Ympäristöluvan veloitteen perusteella hypokloriitin käyttömahdollisuudet tuli joka tapauksessa selvittää.

NaOCl on hyvin yleinen ja suhteellisen edullinen tuorevesien desinfiointikemikaali paperiteollisuudessa. Edellä mainittujen seikkojen perusteella natriumhypokloriittia päätettiin testata tehtaassa tuorevesien desinfiointiin. Lisäksi BCDMH:a päätettiin kokeilla yhdessä NaOCl:n kanssa pidentämään desinfiointivaikutusta. Bromiyhdisteet yksin käytettynä olisi ollut menetelmänä liian kallis.

7.2 Käytetyt kemikaalit ja koeajon aikataulu

Koeajossa käytetty natriumhypokloriitti oli 10 % stabiloitu liuos. NaOCl hydrolysoituu vedessä alikloorihapokkeeksi (HOCl) ja natriumhydroksidiksi (NaOH) reaktioyhtälön (4) mukaisesti.

Pelkän NaOCl:n lisäksi koeajojen aikana kokeiltiin myös BIM:n kehittämää BIMODES -menetelmää, joka on niin sanottu kaksikomponenttisysteemi. BIMODES -menetelmässä NaOCl:n vaikutusta tehostamaan käytetään BCDMH:a, joka toimii kantaja-aineena. BCDMH hydrolysoituu vedessä alibromihapokkeeksi, alikloorihapokkeeksi ja näiden kantaja-ainemolekyyliksi dimetyyli-hydantoiniksi.

Kantaja-aine on granulaattimuotoista kiinteää ainetta, joka liuotetaan ennen annostelua veteen. Kantaja-aineliuoksen pitoisuus on liuotuksen vuoksi hyvin epämääräinen sekä bromin että kloorin osalta. Kantaja-aineen bromi- ja klooripitoisuudet mitattiin brominaattorista otetuista näytteistä, joista BCDMH:n kokonaisklooripitoisuudeksi saatiin 510 ppm ja bromipitoisuudeksi 1077 ppm. Pitoisuuksien mittaustulokset on esitetty liitteessä I.

Koeajo alkoi natriumhypokloriitilla annosteltuna yhteen pisteeseen 23.4.2007. Yhden pisteen annostelusta siirryttiin kahden pisteen annosteluun 2.5.2007, ja annostelu kahteen pisteeseen päättyi 7.5.2007. Ennen BCDMH:n käyttöönottoa NaOCl annosteltiin yhteen pisteeseen 7.5.–8.5.2007 välisenä aikana. BCDMH otettiin NaOCl:n rinnalle integraattiseisokissa 8.5.2007 ja koeajo päättyi kokonaisuudessaan 21.5.2007.

7.3 Käsiteltävä vesijae ja kemikaalien annostelu

Kemiallisesti puhdistetun veden valmistukseen johdetaan mekaanisesti puhdistettua vettä täydellä tuotannolla noin 125 L/s. Kemiallisesti puhdistetun veden määrä pysyy lähes vakiona koeajojen aikana lukuun ottamatta integraattiseisokkiaikaa 7.5. – 10.5.2007. Integraattiseisokkiin valmistautuminen havaitaan kemiallisesti puhdistetun veden valmistusmäärän pienenemisenä kuitenkin jo 5.5.2007 alkaen. Integraattiseisokin aikaiset VKE:n valmistusmäärät vaihtelevat 60–115 L/s. VKE -jakeen osuus on noin kymmenesosa tehtaalla käytettävästä kokonaisvesimäärästä.

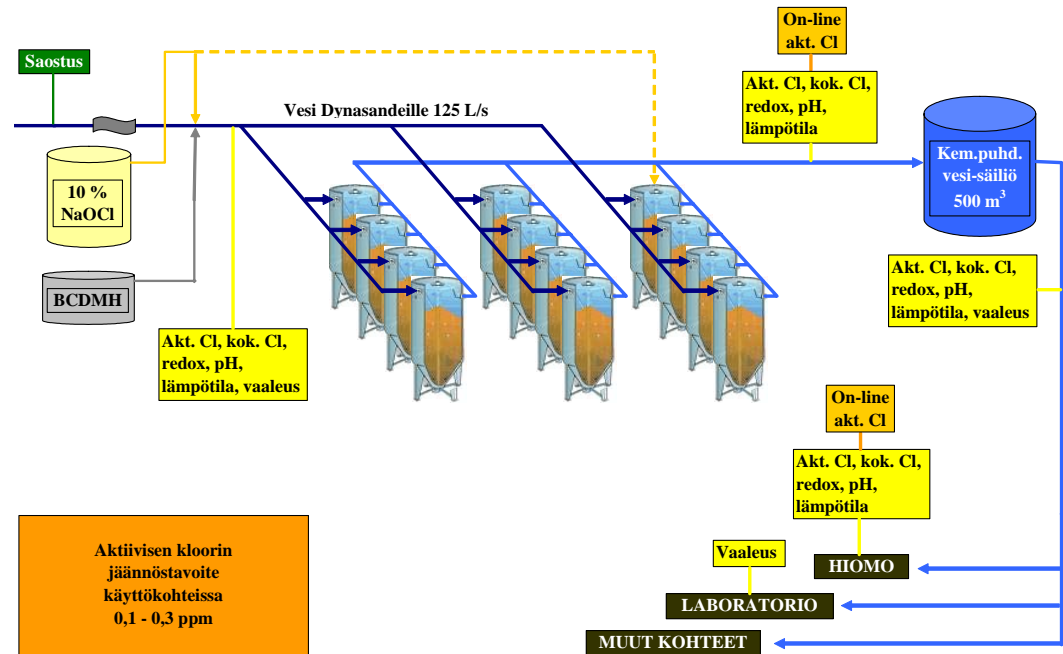
Kemiallisesti puhdistettu vesi valmistetaan siten, että mekaanisesti suodatettu vesi saostetaan ensin lipeällä ja alunalla pH:n ollessa noin 6,0. Saostettu vesi johdetaan hiekkasuotimille (Dynasand), joita on 12 kappaletta. Hiekkasuotimien jälkeen kemiallisesti puhdistetun veden pH säädetään lipeällä yli 7,5. Aktiivisen kloorin jäännöspitoisuustavoite on kemiallisesti puhdistetussa vedessä 0,1–0,3 ppm. Jäännöspitoisuuden mittaamiseksi VKE -näyte otetaan hiomolta.

Suurin VKE käyttäjä Anjalan tehtailla on paperikone 2, joka käyttää vettä mm. suihkuvesinä. Kemiallisesti puhdistettua vettä käytetään pienempiä määriä myös paperikone 1:llä, paperikone 3:lla, hiertämöllä ja tehtaan sosiaaliloissa. Kemiallisesti puhdistettua vettä ei käytetä juomavetenä.

Lähtötilanteessa VKE klooraus suoritettiin kaasumaisella kloorilla, joka liuotettiin ennen sen annostelua veteen. Veteen liuotettu kloori lisättiin hiekkasuotimille menevään vesilinjaan ennen putkisekoittajaa. Koeajon aikana NaOCl ja BCDMH lisättiin hiekkasuotimille menevään linjaan putkisekoittajan jälkeen, minkä vuoksi desinfiointiaineet eivät ehtineet sekoittua kunnolla ennen ensimmäistä näytteenottopistettä, joka on ennen hiekkasuotimia. Tämän vuoksi ennen hiekkasuotimia otettujen vesinäytteiden pitoisuudet vaihtelevat suhteellisen paljon.

Natriumhypokloriittia kokeiltiin annostella myös kahteen pisteeseen siten, että hiekkasuotimille menevän putkilinjan lisäksi NaOCl annosteltiin viimeiseen hiekkasuotimeen vesipatjan alle. Hiekkasuotimeen annosteltava NaOCl -määrä oli

hyvin pieni, vain noin 5 % kokonaisannostelumäärästä. Prosessikaavio koeajon aikaisesta VKE valmistuksesta desinfiointiaineiden annostelupaikkoineen ja näytepisteineen on kuvassa 16.



Kuva 16. Koeajon aikaiset desinfiointiaineiden annostelupaikat ja näytepisteet.

Kemikaalien annostelut koeajon aikana suoritettiin manuaalisesti ProMinentin kalvopumpuilla. Annostelumuutoksia tehtiin tarvittaessa ja ne suoritti pääasiassa diplomityöntekijä. Kunkin koeajojakson alussa myös kemikaalitoimittaja osallistui annostelun säätöön. Kemikaalien annostelumuutokset on esitetty liitteessä II.

7.4 Näytepisteet

Näytepisteitä on yhteensä viisi. Näytepisteet ja niistä tehdyt määritykset on lueteltu taulukossa VII. VKE -laitoksella näytteet kerättiin kolmesta pisteestä: ennen hiekkasuotimia, hiekkasuotimien jälkeen ja VKE -säiliön jälkeen. Jäännöskloorin säilyvyyttä tarkasteltiin hiomolta otetusta näytteestä. Viipymäaika VKE:n valmistuksesta hiomolle on arviolta muutama tunti. Lisäksi kantaja-aineen mahdollista biofilmejä irrottavaa vaikutusta tutkittiin laboratoriosta otetusta näytteestä.

Taulukko VII Näytepisteet ja kustakin näytepisteestä tehtävät määritykset.

	Ennen hiekkas.	Jälkeen hiekkas.	VKE-säiliö	Hiomo	Laboratorio
Akt. Cl	•	•	•	•	
Kok. Cl	•	•	•	•	
On-line akt. Cl		•		•	
Redox	•	•	•	•	
pH	•	•	•	•	
Lämpötila	•	•	•	•	
Vaaleus	•		•		•
Bromi			•	•	
Mikrobit		•	•	•	

7.5 Määritykset

Aktiivinen kloori ja kokonaiskloori

Aktiivinen kloori on erittäin hyvä desinfiointitehon mittari, minkä vuoksi se on tässä työssä eniten tarkasteltu määritysmenetelmä. Aktiivinen kloori ja kokonaiskloori mitattiin neljästä näytepisteestä kannettavalla Dulcotest® DT1 -fotometrillä, joka on kuvassa 17. Käytössä oli kolme ProMinentin reagenssia: sininen DPD1, vihreä DPD1 ja punainen DPD3. Jatkossa tätä fotometristä määrittystä kutsutaan pikamenetelmäksi.



Kuva 17. Dulcotest® DT1 -fotometri [52].

Pikamenetelmällä saatuja tuloksia verrattiin laboratorion normaaleihin käytöntarkkailumittauksiin, jotka otettiin hiomon näytepisteestä. Lisäksi käytössä oli kaksi on-line -kloorimittaria.

Aktiivisen kloorin on-line -mittaus

ProMinentin Dulcometer® on-line mittarit mittaavat aktiivista klooria, ja ne sijaitsevat VKE -laitoksella ja hiomolla. VKE -laitoksen mittari ottaa näytteen hiekkasuotimien jälkeisestä vedestä ja hiomon mittari sosiaalituloihin johdettavasta vedestä, jonka virtaus on noin 3 L/s. Kummankin mittarin mittausalue on noin 0,03–2,00 ppm. Hiomon on-line -mittari kalibroidaan sosiaalituloihin johdettavalla vedellä pikamenetelmän avulla. Kalibroinnin suorittaa BIM Finland Oy:n henkilökunta. Hiekkasuotimien jälkeen olevan mittarin kalibroinnista vastaavat tehtaan kunnossapidon sähköasentajat. Kalibrointi suoritetaan hiekkasuotimien jälkeisellä vedellä. Kuvassa 18 on ProMinentin on-line -kloorimittari.



Kuva 18. ProMinentin Dulcometer® on-line kloorimittari [53].

Aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin mittaus laboratoriossa

Aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin mittaamiseen laboratorion käytöntarkkailussa käytetään Spectroquant reagenssitetsti 00559 -menetelmää. Laboratorion työohje on liitteessä III.

Redox-potentiaali, pH- ja lämpötila

Redox -potentiaalia käytettiin koeajoissa lähinnä annostelujen alkuvaiheessa, sillä redox -potentiaali on nopea suuntaa antava mittaus tutkittavan vesijakeen halogeenipitoisuudesta. Redox -potentiaalia mitattiin kuvan 19 mukaisella Schott Handylab pH 11 -mittarilla. Lämpötila ja pH mitattiin vastaavalla mittarilla Schott Handylab 1. Lämpötilaa ja pH:a mitattiin lähinnä mahdollisten epänormaalien

tilanteiden havaitsemiseksi. Lämpötila ja pH vaikuttavat myös natriumhypokloriitin reaktioihin varsin merkittävästi.



Kuva 19. Redox -mittari Schott Handylab pH 11 [54].

Vaaleus

Koeajoissa käytetyllä kantaja-aineella on kyky tunkeutua biofilmeihin. Tarkastelemalla veden vaaleuksia haluttiin selvittää, irrottaako kantaja-aine putkistojen ja laitteiden pinnoilta biofilmejä. Mahdollisten biofilmien irtoaminen näkyisi veden vaaleuksien alenemisena.

Vaaleudet mitattiin kolmesta pisteestä otetuista näytteistä: ennen hiekkasuotimia, VKE -säiliön jälkeen ja laboratorion. Vaaleudet analysoitiin suodattamalla suodatinpaperin läpi ennen hiekkasuotimia otettua vettä 5 litraa sekä VKE -säiliön jälkeistä vettä ja laboratorion otettua vettä 10 litraa. Suodatinpaperin vaaleus mitattiin ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen, ja lukemien erotus laskettiin.

Bromi

Bromin pitoisuus analysoitiin VKE -säiliön jälkeisestä näytteestä ja hiomolta otetuista näytteistä. Näytteet analysoitiin Stora Enso Oyj:n tutkimuskeskuksella Imatralla ionikromatografilla.

Mikrobiviljely

Mikrobiviljelynäytteet otettiin kahdesta pisteestä: VKE -säiliön jälkeen ja hiomolta. Mikrobiviljelyt tehtiin BIM Finland Oy:n Kouvolan laboratoriossa. Viljelyssä käytettiin 5 vuorokauden maljaviljelyä 25 °C lämpötilassa.

8 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tulosten tarkastelussa keskitytään aktiivisen ja kokonaiskloorin osalta tarkastelemaan tuloksia lähinnä hiomolta otetuista näytteistä. Näytteenottopiste ennen hiekkasuotimia on niin lähellä NaOCl:n ja BCDMH:n annostelupistettä, että aineet eivät ehdi sekoittua kunnolla veteen. Tämän seurauksena ennen hiekkasuotimia otettujen näytteiden tulokset vaihtelevat varsin paljon. Mittaustulokset ennen hiekkasuotimia, hiekkasuotimien jälkeen, VKE -säiliön jälkeen ja hiomolta ovat liitteissä IV, V, VI ja VII.

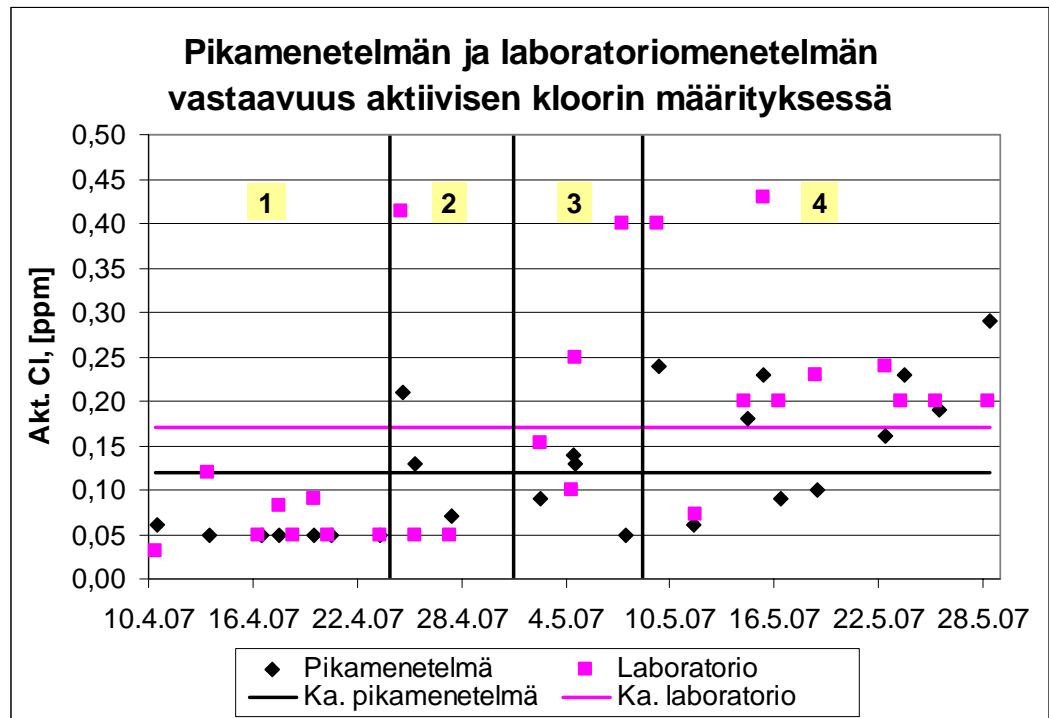
8.1 Mittausmenetelmien vertailu

Mittaustuloksista hyödynnetään eniten on-line -arvoja ja pikamenetelmän arvoja. Laboratorion mittaustuloksia käytetään arvioimaan on-line -arvojen ja pikamenetelmän arvojen oikeellisuutta.

Hapetus-pelkistys -potentiaalia käytetään apuna kemikaalien annostelun säätövaiheessa. Redox -potentiaalia käytetään myös arvioitaessa jäännöskloorimittauksien tuloksia.

8.1.1 Pikamenetelmä ja laboratoriomittaukset

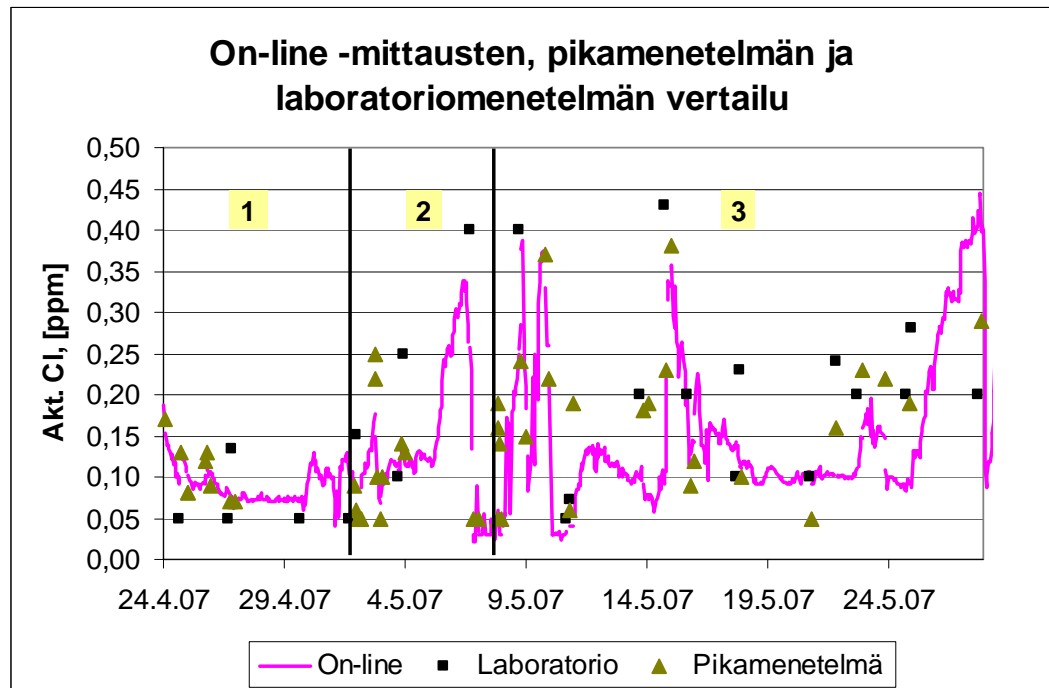
Kuva 20 esittää pikamenetelmän ja laboratoriomenetelmän vastaavuuden aktiivisen kloorin määrittämisessä. Tulokset ovat liitteessä VIII.



Kuva 20. Pikamenetelmän ja laboratoriomenetelmän vastaavuus aktiivisen kloorin määrittämisessä. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu, toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

Kuvasta 20 havaitaan, että laboratoriomittauksella aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksien keskiarvo on pikamenetelmän keskiarvoa suurempi. Laboratoriomenetelmän keskiarvo on $(0,17 \pm 0,13)$ ppm ja pikamenetelmän keskiarvo $(0,12 \pm 0,08)$ ppm. Menetelmillä saatujen pitoisuuksien suuruusjärjestys vaihtelee; toisinaan laboratoriomenetelmällä saadaan pikamenetelmää suurempia pitoisuuksia, mutta toisinaan pikamenetelmän tulokset ovat laboratoriomenetelmän tuloksia suurempia. Menetelmien vertailua vaikeuttaa eri aikaan otetut näytteet, jolloin tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia keskenään. Pikamenetelmän mittari olisi kannattanut lisäksi kalibroida Stora Enso Oyj:n Anjalan tehtaiden laboratoriossa, jotta menetelmät olisivat olleet paremmin vertailukelpoisia. Pikamittari kalibroitettiin BIM Finland Oy:n laboratoriossa.

Kuva 21 esittää pikamenetelmän ja laboratoriomenetelmän tulokset verrattuna online-mittarin arvoihin. Tulokset ovat liitteessä IX.



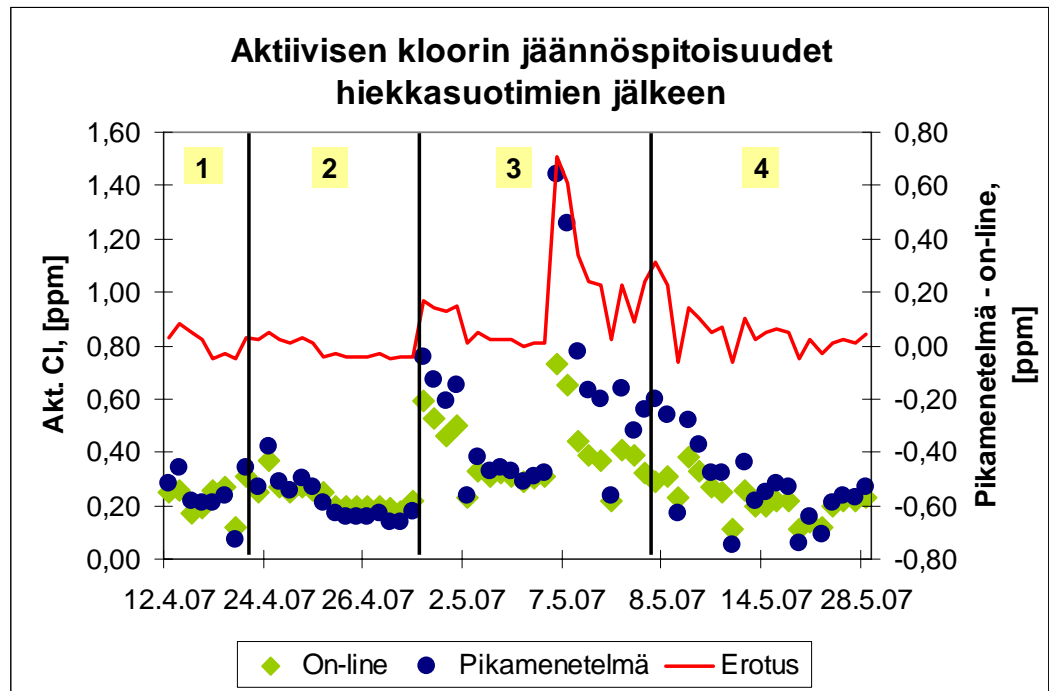
Kuva 21. Pikamenetelmän ja laboratoriommenetelmän tulokset verrattuna on-line -mittarin arvoihin. Näytteet otettu hiomolta. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, toisessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja kolmannessa NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

Kuvasta 21 havaitaan, että pikamenetelmän tulokset ovat hieman lähempänä on-line -mittarin arvoja kuin laboratorion tulokset. Tämä on oletettua, koska on-line -mittarin kalibrointi suoritetaan pikamenetelmällä.

Kuvien 20 ja 21 perusteella voidaan päätellä, että pika- ja laboratoriommenetelmien ero on niin pieni, että pikamenetelmän tuloksia voidaan pitää vertailukelpoisina tarkasteltaessa on-line -mittarin toimintaa.

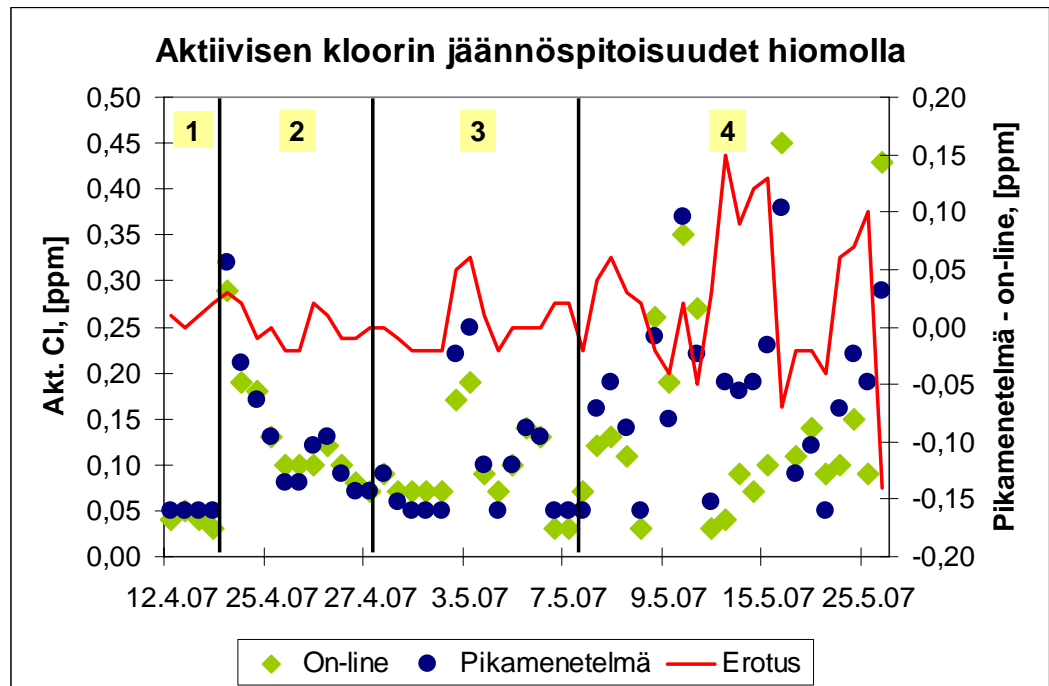
8.1.2 On-line -mittareiden seuranta

Kuvat 22 ja 23 esittävät aktiivisen kloorin pikamenetelmän ja on-line -mittausten vertailun hiekkasuotimien jälkeen ja hiomolla. Tulokset ovat liitteessä X.



Kuva 22. Aktiivisen kloorin mittaustulosten vertailu pikamenetelmän ja on-line -mittausten välillä hiekkasuotimien jälkeen. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu, toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

Kuvasta 22 havaitaan, että pikamenetelmällä tehdyt mittaukset korreloivat suhteellisen hyvin on-line -mittausten kanssa, kun aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet ovat alle 0,40 ppm. Tällöin pikamenetelmän ja on-line -mittarin välinen ero on noin $\pm 0,05$ ppm. Jäännöspitoisuuksien ollessa korkeampia kuin 0,40 ppm on-line -mittarin antamat lukemat poikkeavat pikamenetelmällä saaduista pitoisuuksista. Esimerkiksi 7.5.2007 pikamenetelmällä saadut arvot 1,44 ppm ja 1,26 ppm poikkeavat on-line -mittarin antamista vastaavista pitoisuuksista, jotka ovat 0,73 ppm ja 0,65 ppm. Ero suurilla pitoisuuksilla saattaa johtua siitä, että on-line -mittari on kalibroitu alemmille pitoisuuksille, jolloin mittaustarkkuus huononee pitoisuuksien noustessa. Mittari pystyy kuitenkin palaamaan kalibroidulle tasolle korkeiden pitoisuuksien jälkeen ja mittarin antamat lukemat ovat jälleen luotettavia. Mittaria ei tarvinnut kalibroida kertaakaan koeajojen aikana.

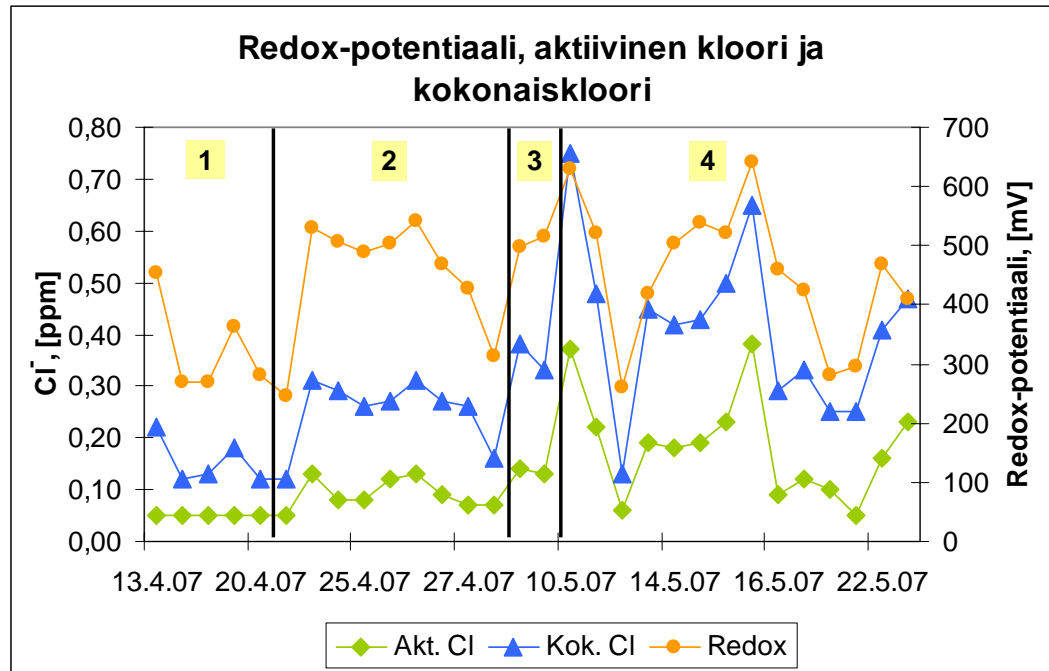


Kuva 23. Aktiivisen kloorin mittaustulosten vertailu käsimitausten ja on-line -mittausten välillä hiomolla. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu, toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

Kuvasta 23 havaitaan, että pikamenetelmän ja on-line -mittarin antamat lukemat korreloivat varsin hyvin keskenään, kun käytössä on NaOCl. Otettaessa BCDMH käyttöön 8.5.2007 mitatut pitoisuudet poikkeavat toisistaan varsin paljon. Toisaalta pitoisuudet ovat hieman korkeampia käytettäessä BCDMH:a kuin käytettäessä pelkästään NaOCl:a, mikä saattaa suurentaa pitoisuuksien eroa on-line -mittarin kalibrointialueesta johtuen. Esimerkiksi 25.5.2007 pitoisuus pikamenetelmällä on 0,19 ppm on-line -arvon ollessa 0,09 ppm. 28.5.2007 pikamenetelmän arvo on 0,29 ppm ja on-line -arvo 0,43 ppm. Pikamenetelmän ja on-line -mittarin välinen ero ennen BCDMH:n annostelua on $\pm 0,05$ ppm, mutta BCDMH:n annostelun aloituksen jälkeen ero on jopa $\pm 0,15$ ppm. Hiomon on-line -mittari ei ole yhtä luotettava kuin on-line -mittari hiekkasuotimien jälkeen ja se vaati kalibrointia useasti koeajojen aikana, kun pikamenetelmän ja on-line -mittarin välinen pitoisuusero alkoi kasvaa. Hiomon on-line -mittarin toiminta saattaa häiriintyä hieman myös bromin vaikutuksesta.

8.1.3 Redox -potentiaali, aktiivinen kloori ja kokonaiskloori

Kuva 24 esittää redox -potentiaalin, aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin suhteen. Tulokset ovat hiomolta otetuista näytteistä ja ne ovat liitteessä XI.



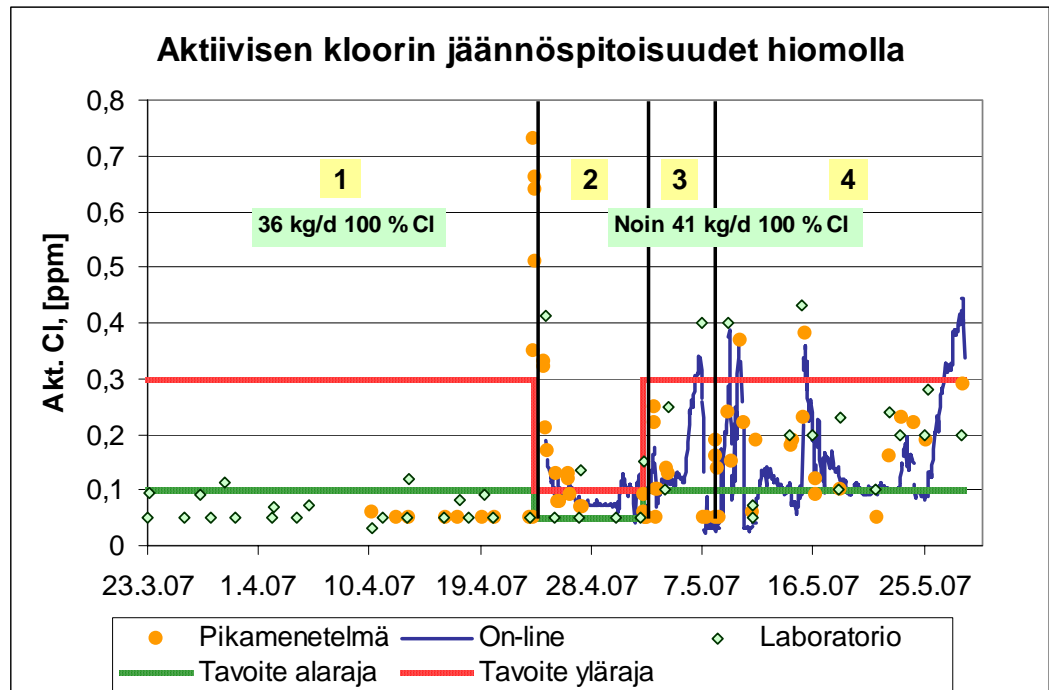
Kuva 24. Redox -potentiaalin, aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin vertailu. Näytteet otettu hiomolta. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu, toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

Kuva 24 todistaa hapetus-pelkistys -potentiaalin olevan vertailukelpoinen aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin pitoisuuksia arvioitaessa, koska aktiivisen kloorin, kokonaiskloorin ja redox -potentiaalin käyrät ovat muodoltaan samankaltaiset. Esimerkiksi 16.4.2007 aktiivisen kloorin jäännöspitoisuus on < 0,05 ppm, kokonaiskloorin jäännöspitoisuus 0,12 ppm ja redox -potentiaali 270 mV. Vastaavat arvot 25.4.2007 otetuista näytteistä ovat 0,08 ppm, 0,26 ppm ja 490 mV sekä 15.5.2007 otetuista näytteistä 0,38 ppm, 0,65 ppm ja 640 mV.

8.2 Aktiivisen kloorin tavoitepitoisuuden saavuttaminen

Kuva 25 esittää aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet hiomolla neljässä eri koeajotilanteessa. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu,

toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa. Tulokset ovat liitteessä XII.



Kuva 25. Aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet hiomolla neljässä eri koeajotilanteessa. Ensimmäisessä koeajotilanteessa käytössä oli kloorikaasu, toisessa NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen, kolmannessa NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen ja neljännessä NaOCl annosteltuna yhdessä BCDMH:n kanssa.

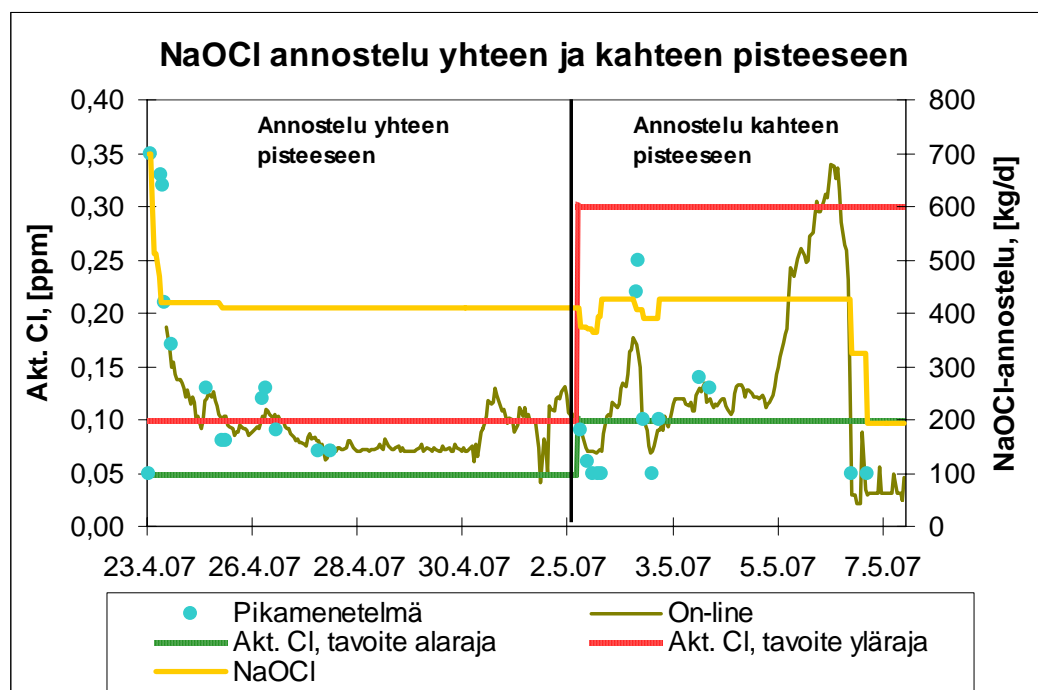
Kuvasta 25 havaitaan, että kloorikaasua käytettäessä aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet olivat sekä pikamenetelmällä että laboratoriossa mitattuna lähes poikkeuksetta alle tavoitepitoisuuden, joka oli 0,10–0,30 ppm. Tavoitepitoisuuteen pääsemisen esteenä oli liian alhainen kloorikaasun annostelu. Kloorikaasun annostelu 100 %:ksi klooriksi muutettuna oli keskimäärin 36 kg/d, kun se muissa koeajotilanteissa oli keskimäärin 41 kg/d. NaOCl:lla annosteltuna yhteen pisteeseen saavutettiin silloinen tavoitepitoisuus 0,05–0,10 ppm varsin hyvin, ja annostelun säätö oli vaivatonta. NaOCl:lla annosteltuna kahteen pisteeseen annostelun säätö oli vaikeampaa kuin annosteltuna yhteen pisteeseen, ja pitoisuudet vaihtelivat sen vuoksi varsin paljon. NaOCl:lla yhdessä BCDMH:n kanssa saavutettiin tavoitepitoisuus 0,10–0,30 ppm, mutta pitoisuudet vaihtelivat suuresti, mikä heikentää menetelmän luotettavuutta. Kolmannen koeajojakson

lopussa olevat korkeammat arvot johtuvat integraattiseisokkiin valmistautumisesta, ja siten veden käytön vähenemisestä.

Aktiivisen kloorin jäännöspitoisuustavoite yhden annostelupisteen menetelmällä poikkeaa muiden koeajojaksojen tavoitteesta inhimillisen erehdyksen vuoksi.

8.2.1 Natriumhypokloriitin annostelu yhteen tai kahteen pisteeseen

Kuva 26 esittää natriumhypokloriitin annostelun vaikutuksen aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin hiomolla, kun NaOCl:n annostelupaikkoja on yksi tai kaksi. Tulokset ovat liitteessä XIII.



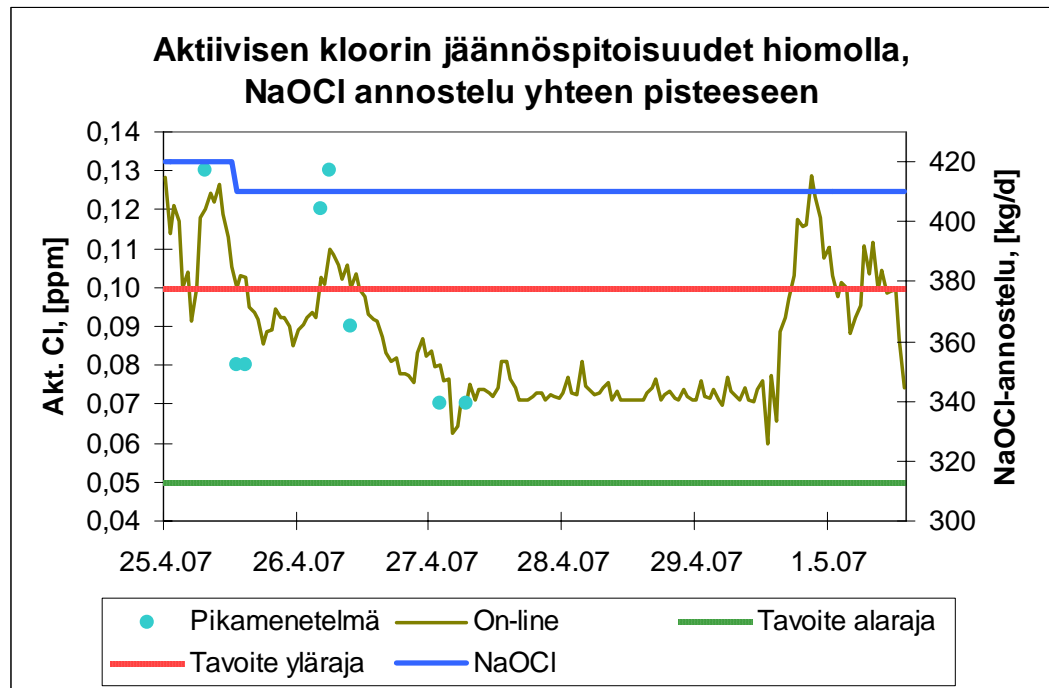
Kuva 26. Natriumhypokloriitin annostelun vaikutus aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin, kun annostelupisteitä on yksi tai kaksi. Annostelu kahteen pisteeseen aloitettu 2.5.2007. Näytteet otettu hiomolta.

Kuvasta 26 havaitaan, että yhden pisteen annostelulla aktiivisen kloorin jäännöspitoisuus on tasaisempi kuin kahden pisteen annostelulla. Yhden pisteen annostelussa tavoiteltiin pitoisuutta 0,05–0,10 ppm, mutta kahden pisteen annostelussa palattiin vanhaan tavoitepitoisuuteen 0,10–0,30 ppm. Yhden pisteen annostelujakso oli kahden pisteen annostelujaksoa pitempi, minkä vuoksi

pitoisuudet ehtivät tasoittua paremmin. Kahden pisteen annostelu oli yhden pisteen annostelua hankalampaa, minkä vuoksi annostelumäärät ja jäännöspitoisuudet vaihtelivat yhden pisteen annostelujaksoa enemmän. Jäännöspitoisuuksien nousu 2-annostelupistejakson loppupuolella johtuu veden käytön vähenemisestä ja valmistusmäärän pienenemisestä, sillä Anjalan tehtailla alkoi integraattiseisokki 7.5.2007. NaOCl:n annosmäärää pienennettiin vasta integraattiseisokin alettua.

Jaksojen vertailu toisiinsa olisi tasapuolista, mikäli yhteenlaskettu NaOCl:n annosmäärä olisi ollut kummallakin jaksolla tasainen ja yhtä suuri. Kuvan 26 tuloksista voidaan kuitenkin päätellä, että annosmäärän on oltava suunnilleen samansuuruinen riippumatta annostelupisteiden lukumäärästä, kun otetaan huomioon 5.5.2007 alkaneesta VKE:n valmistusmäärän vähentämisestä johtuva jäännöspitoisuuksien nousu. Lisäksi kahden annostelupisteen systeemissä epävarmuutta aiheutti pelko hiekkasuotimen korroosiosta, sillä NaOCl:n toinen annostelupiste oli hiekkasuotimessa. Kahden annostelupisteen menetelmä voisi olla yhden annostelupisteen menetelmää parempi, mikäli toinen annostelupiste olisi ollut VKE -säiliöön menevässä putkilinjassa.

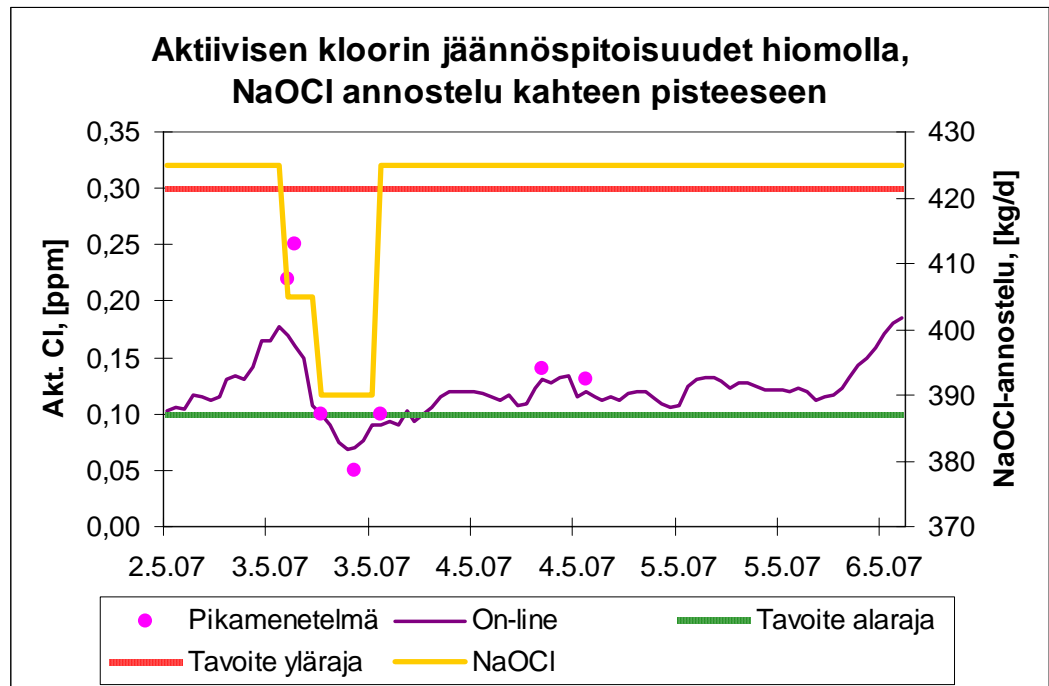
Kuvassa 27 on esitetty tasainen ajanjakso yhden annostelupisteen koeajojaksolta. VKE:n valmistusmäärä pysyy jakson aikana vakiona. Tulokset on esitetty liitteessä XIV.



Kuva 27. Tasainen ajanjakso yhden annostelupisteen koeajojaksolta. Koeajojakso kokonaisuudessaan alkoi 23.4.2007 ja päättyi 2.5.2007.

Kuvasta 27 havaitaan, että aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet pysyvät hyvin tavoitepitoisuudessa, vaikka tavoiteväli on erittäin suppea, 0,05–0,10 ppm. Esimerkiksi 27.4.2007–29.4.2007 pitoisuudet olivat välillä (0,06–0,09 ± 0,02) ppm. Tulokset todistavat yhden pisteen annostelun helpon säädettävyyden, sillä NaOCl -annostus on ajanjakson alkua lukuun ottamatta vakio eli 410 kg/d.

Kuvassa 28 on esitetty tasainen ajanjakso kahden annostelupisteen koeajojaksolta. VKE:n valmistusmäärä pysyy jakson aikana vakiona. Tulokset ovat liitteessä XV.

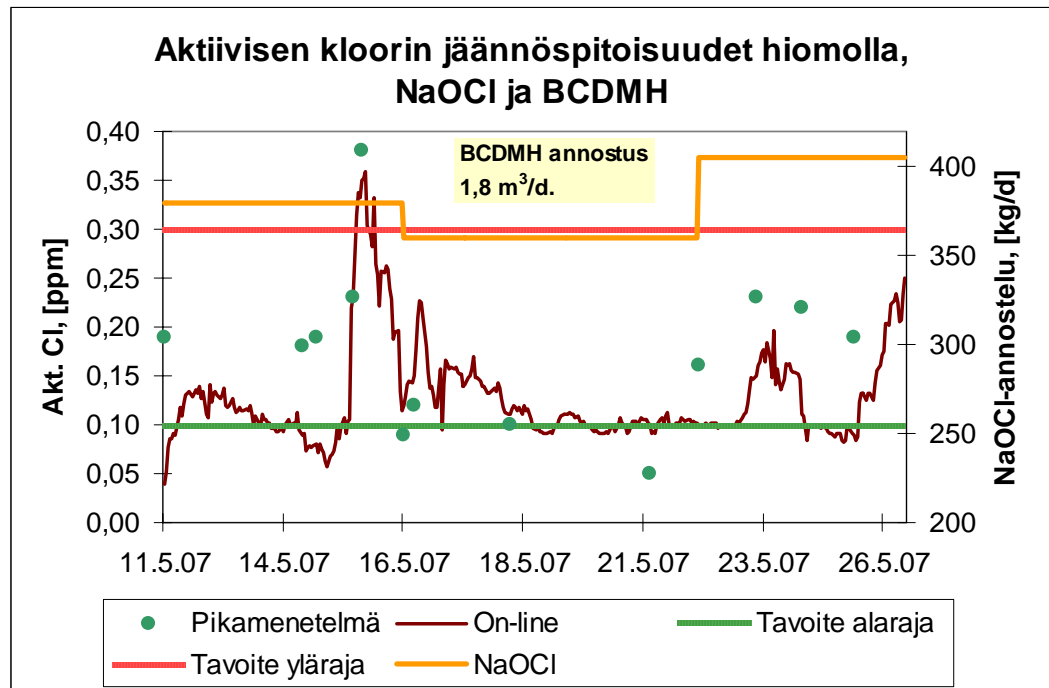


Kuva 28. Tasainen ajanjakso kahden annostelupisteen koeajojaksolta. Koeajojakso kokonaisuudessaan alkoi 2.5.2007 ja päättyi 7.5.2007.

Kuvasta 28 havaitaan, että kahden annostelupisteen koeajojaksolla saavutettiin tavoitepitoisuus, joka oli 0,10–0,30 ppm. Esimerkiksi 4.5.2007–5.5.2007 välisenä aikana jäännöspitoisuus oli (0,11–0,15 ± 0,02) ppm annostelun ollessa yhteensä 425 kg/d. Kahden pisteen annostelua olisi ollut syytä koeajaa hieman kauemmin, jotta olisi saavutettu pitempi tasainen ajanjakso.

8.2.2 Kaksikomponenttisyysteemi

Kuvassa 29 on esitetty tasainen ajanjakso, jolla NaOCl:n lisäksi annosteltiin BCDMH:a. Jakson aikana VKE:n valmistusmäärä on vakio. Tulokset on esitetty liitteessä XVI.



Kuva 29. Tasainen ajanjakso, jolla NaOCl:n lisäksi annosteltiin BCDMH:a 1,8 m³/d. Koeajojakso kokonaisuudessaan alkoi 8.5.2007 ja päättyi 28.5.2007.

Kuvasta 29 havaitaan, että jäännöspitoisuustavoite saavutetaan tasaisella ajanjaksolla varsin hyvin, kun seurataan pikamenetelmällä saatuja tuloksia. Menetelmän vaikeutena kuitenkin on on-line -mittaus, joka ei vastaa kaikissa tilanteissa prosessia, kuten havaitaan myös kuvasta 23. Mittarin kalibroinnista huolimatta on-line -mittari ja pikamenetelmä antavat hyvinkin erisuuruisia tuloksia. Esimerkiksi 14.5.2007 pikamenetelmällä saatu pitoisuus on $(0,19 \pm 0,05)$ ppm, mutta on-line -mittarin antama lukema vain $(0,09 \pm 0,05)$ ppm.

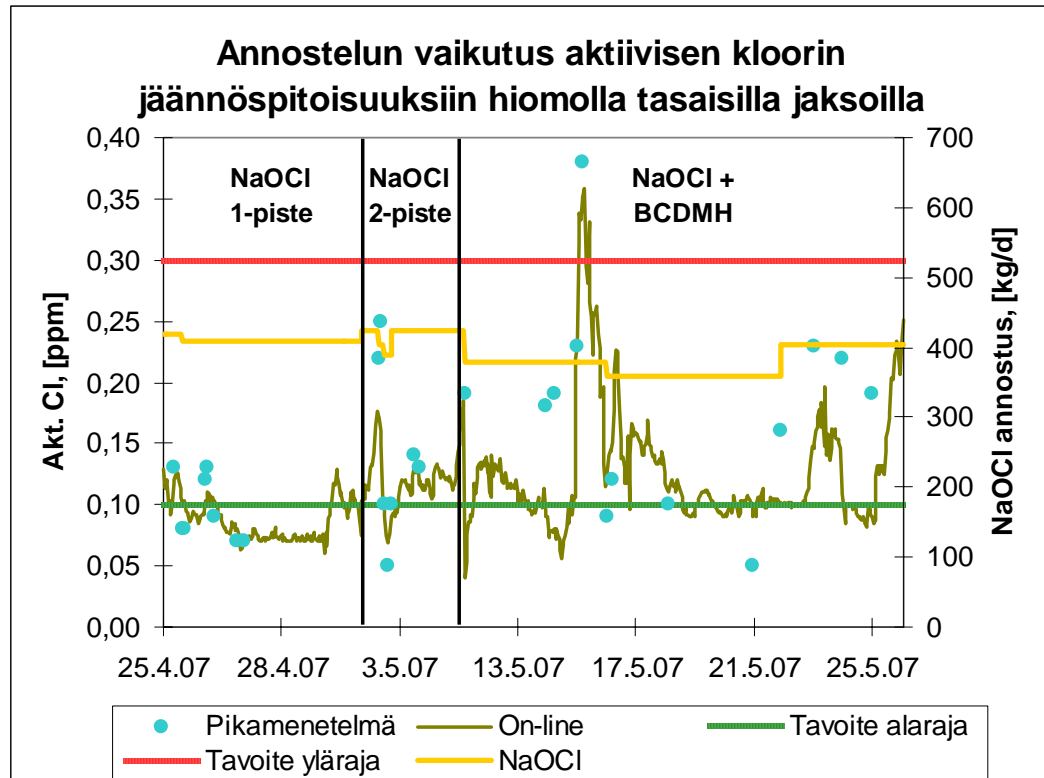
8.3 Annostelun, lämpötilan ja pH:n vaikutus jäännöspitoisuuksiin

Jäännösklooripitoisuuksiin vaikuttaa desinfiointiaineen annostelun lisäksi mm. lämpötila ja pH.

8.3.1 Annostelun vaikutus

Kuvassa 30 on esitetty NaOCl:n ja BCDMH:n annostelujen vaikutus aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin. Arvoina on käytetty tasaisten jaksojen on-line -mittausdataa. Tasaisilla jaksoilla VKE:n valmistusmäärä on vakio. Käytettäessä

BCDMH:a yhdessä NaOCl:n kanssa sen annostus on $1,8 \text{ m}^3/\text{d}$. Tulokset on esitetty liitteessä XVII.

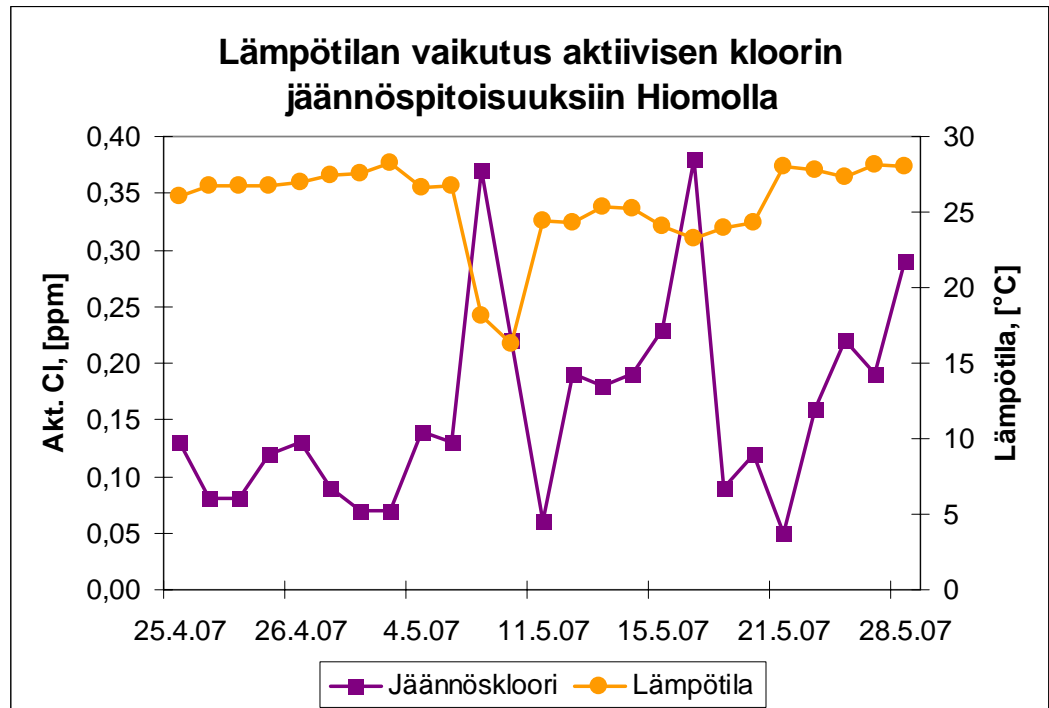


Kuva 30. NaOCl:n ja BCDMH:n annostelujen vaikutus aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin hiomolla tasaisilla jaksoilla. Käytettäessä NaOCl:a ja BCDMH:a kantaja-aineen annostus on $1,8 \text{ m}^3/\text{d}$.

Kuvasta 30 havaitaan, että on-line -mittausten keskiarvo annosteltaessa NaOCl:a keskimäärin $(411 \pm 29) \text{ kg/d}$ yhteen pisteeseen on $(0,09 \pm 0,02) \text{ ppm}$. Annosteltaessa NaOCl:a $(421 \pm 102) \text{ kg/d}$ kahteen pisteeseen jäännöspitoisuus on $(0,12 \pm 0,02) \text{ ppm}$ ja annosteltaessa NaOCl:a $(379 \pm 183) \text{ kg/d}$ yhdessä BCDMH:n $(1,8 \pm 0,0) \text{ m}^3/\text{d}$ kanssa jäännöspitoisuus on $(0,13 \pm 0,05) \text{ ppm}$. Mikäli NaOCl + BCDMH -menetelmän jäännöspitoisuuksien keskiarvo lasketaan pikamenetelmän tuloksista, keskiarvoksi saadaan $(0,18 \pm 0,05) \text{ ppm}$. Korkeimmat jäännöspitoisuudet suhteessa NaOCl:n kulutukseen saavutetaan NaOCl:n ja BCDMH:n yhdistelmällä. Sopivaksi BCDMH:n annostelumääräksi todettiin $1,8 \text{ m}^3/\text{d}$, jolloin saavutetaan haluttu kloorin jäännösvaikutuksen pidentyminen.

8.3.2 Lämpötilan ja pH:n vaikutus

Kuvat 31 ja 32 esittävät lämpötilan ja pH:n vaikutuksen aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin. VKE:n valmistusmäärä on vakio (noin 125 L/s) lukuun ottamatta 10.5.2007, jolloin valmistusmäärä oli noin 115 L/s. Tulokset on esitetty liitteessä XVIII.

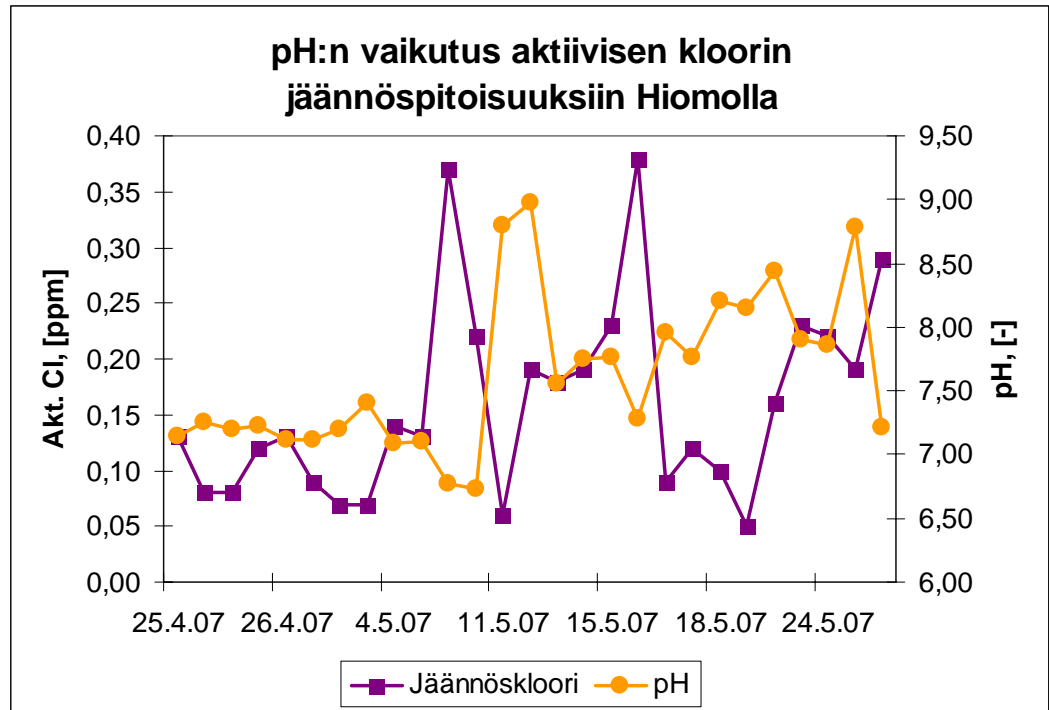


Kuva 31. Lämpötilan vaikutus aktiivisen kloorin jäännösklooripitoisuuksiin. Näytteet otettu hiomolta.

Kuvasta 31 voidaan havaita, että lämpötila saattaa vaikuttaa aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin. Esimerkiksi integraattiseisokin loppupuolella 10.5.2007 veden lämpötilan ollessa 18,1 °C jäännösklooripitoisuus oli 0,37 ppm. Vesien viilenemisen vuoksi NaOCl:n annostelua voitiin pienentää arvosta 425 kg/d arvoon 270 kg/d. Integraattiseisokin vuoksi tosin myös veden valmistuksen määrä oli normaalia hieman pienempi. VKE:n valmistusmäärä 10.5.2007 oli noin 115 L/s.

Kuvasta 31 havaitaan lisäksi, että 15.5.2007 lämpötilan ollessa 23,3 °C ja annostuksen ollessa 380 kg/d jäännösklooripitoisuus on 0,38 ppm. 24.5.2007

lämpötilan ollessa 27,3 °C ja annostuksen ollessa 405 kg/d jäännösklooripitoisuus on vain 0,22 ppm. Molemmista tilanteissa käytössä oli NaOCl:n lisäksi BCDMH.

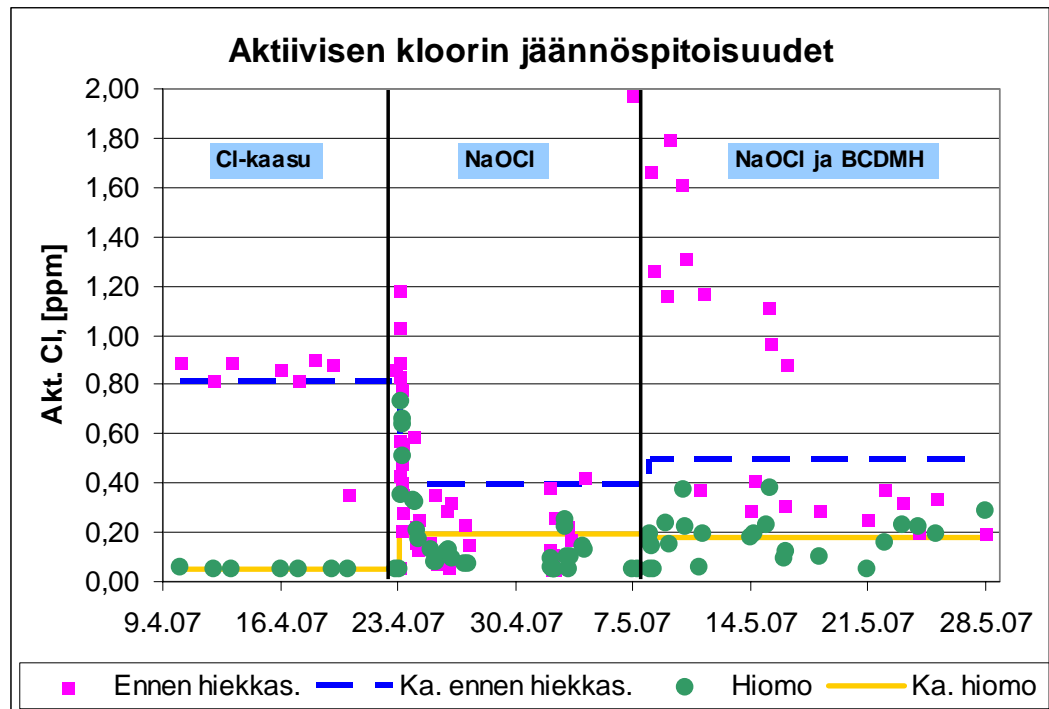


Kuva 32. pH:n vaikutus aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksiin. Näytteet otettu hiomolta.

Kuva 32 osoittaa, että pH vaikuttaa aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuteen kuvan 31 lämpötilaa selvemmin. Esimerkiksi 25.5.2007 pH:n ollessa 8,78 ja annostuksen ollessa 405 kg/d jäännösklooripitoisuus on 0,19 ppm. pH:n laskettua arvoon 7,21 annostuksen pysyessä samana jäännösklooripitoisuus nousee 0,29 ppm (28.5.2007). Lähdeaineiston [20] perustella NaOCl:n tehokkuus laskee, kun pH nousee yli 7.

8.4 Pitoisuusero prosessin alku- ja loppupäässä

Kuvassa 33 on esitetty desinfiointiaineen annostelun jälkeiset jäännösklooripitoisuudet verrattuna jäännösklooripitoisuuksiin jakeluverkoston loppupäässä hiomolla. Tulokset on esitetty liitteessä XIX.



Kuva 33. Desinfointiaineen annostelun jälkeiset aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet hiekkasuotimia ennen ja hiomolta mitattuna. Laskettaessa keskiarvo ennen hiekkasuotimia 8.5.2007–10.5.2007 tulokset jätetty huomioimatta integraattiseisokin seurauksena kohonneiden pitoisuuksien vuoksi.

Kuvasta 33 havaitaan, että kloorikaasua käytettäessä ero hiekkasuotimille menevän veden jäännösklooripitoisuuksissa verrattuna hiomon jäännösklooripitoisuuksiin on suurempi kuin käytettäessä NaOCl:a tai NaOCl:a yhdessä BCDMH:n kanssa. Kloorikaasua käytettäessä hiekkasuotimille menevän veden keskimääräinen jäännösklooripitoisuus on $(0,81 \pm 0,16)$ ppm ja hiomon keskimääräinen jäännösklooripitoisuus $(0,05 \pm 0,00)$ ppm. NaOCl:a käytettäessä vastaavat pitoisuudet ovat $(0,39 \pm 0,42)$ ppm ja $(0,19 \pm 0,19)$ ppm. Käytettäessä BCDMH:a yhdessä NaOCl:n kanssa keskimääräiset pitoisuudet ovat $(0,73 \pm 0,52)$ ppm ja $(0,18 \pm 0,09)$ ppm. Kuvan 33 korkeat pitoisuudet 7.5.2007 – 10.5.2007 johtunevat integraattiseisokin aikana veden valmistukseen tulevasta kylmästä vedestä, jolloin desinfointiaineiden reagoiminen ei ole yhtä nopeaa kuin normaalisti. Mikäli integraattiseisokin aikaiset tulokset jätetään huomioimatta tarkasteltaessa hiekkasuotimille tulevan veden jäännösklooripitoisuuksia, niin niiden keskiarvo on $(0,50 \pm 0,34)$ ppm. Tuloksista voidaan laskea, että hiekkasuotimille menevän veden ja hiomon veden välinen erotus on kloorikaasua käytettäessä keskimäärin 0,76 ppm, NaOCl:a käytettäessä keskimäärin 0,20 ppm

ja NaOCl:n ja BCDMH:n yhdistelmää käytettäessä 0,32 ppm, kun integraattiseisokin aikaiset mittaukset ennen hiekkasuotimia jätetään huomioimatta.

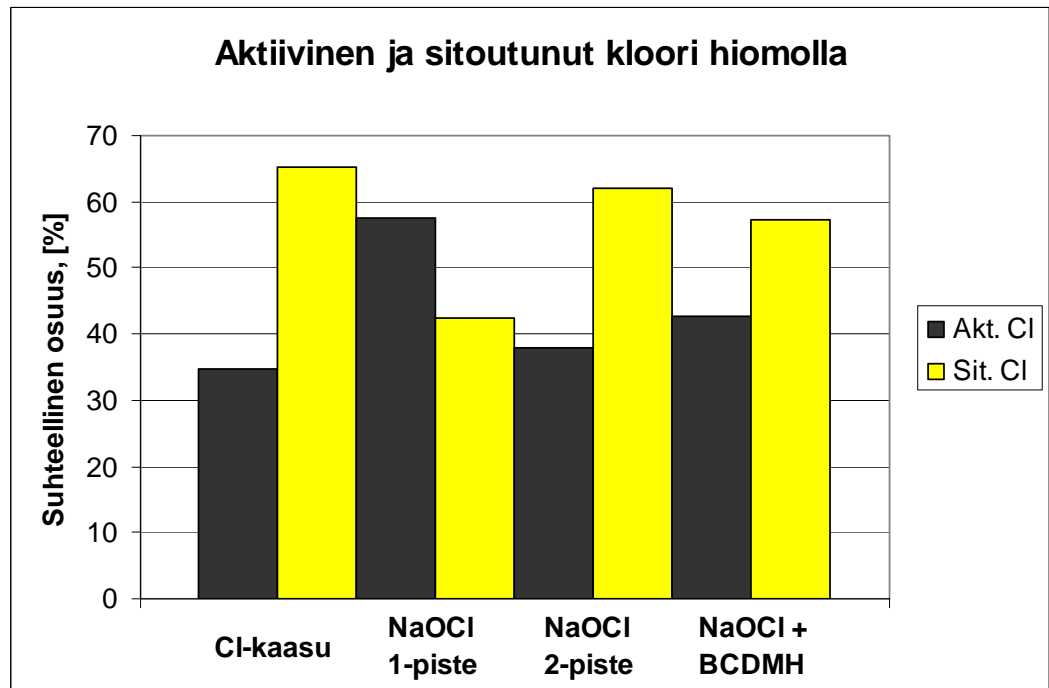
Korroosioriskien minimoimiseksi menetelmä, jossa pitoisuudet pysyvät mahdollisimman alhaisina läpi koko prosessin desinfioinnin tehokkuudesta karsimatta, olisi paras. Siten sekä NaOCl että NaOCl yhdessä BCDMH:n kanssa ovat luultavasti korroosion kannalta kloorikaasua parempia menetelmiä. Vastoin ennakko-odotuksia BCDMH:n lisäys ei kavenna ennen hiekkasuotimia otetun näytteen ja hiomon välistä pitoisuuseroa. Tuloksiin luo epävarmuutta ennen hiekkasuotimia otettavan näytteen näytteenottopiste, joka on liian pian aineiden annostelun jälkeen, jolloin aineet eivät ehdi sekoittua veteen kunnolla.

8.5 Kloorikomponenttien suhteet

Veden kokonaisklooripitoisuus koostuu aktiivisesta ja sitoutuneesta kloorista.

8.5.1 Aktiivisen ja sitoutuneen kloorin suhde

Kuva 34 esittää aktiivisen ja sitoutuneen kloorin suhteelliset osuudet kokonaiskloorin määrästä. Tulokset ovat liitteessä XX.

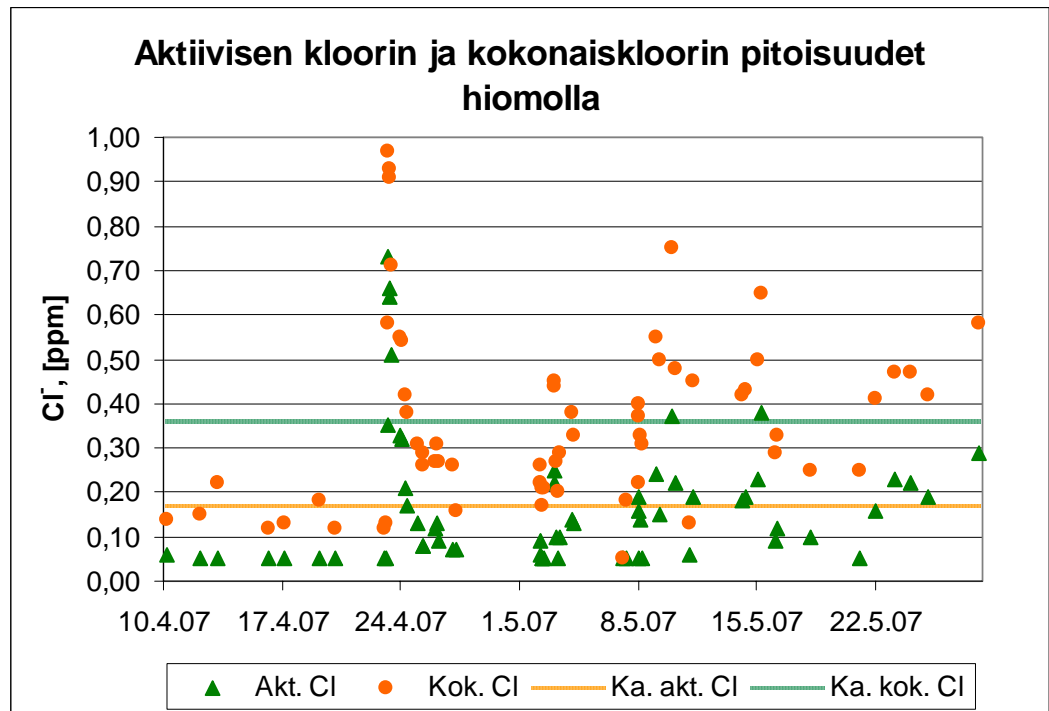


Kuva 34. Aktiivisen ja sitoutuneen kloorin suhteelliset osuudet hiomolla.

Kuvasta 34 havaitaan, että aktiivisen kloorin suhteellinen osuus on suurin (57 %) annosteltaessa NaOCl:a yhteen pisteeseen ja pienin (35 %) annosteltaessa kloorikaasua. BCDMH:n oletettiin sitovan klooria, jolloin sitoutuneen kloorin määrä olisi ollut suurin käytettäessä NaOCl:n rinnalla BCDMH:a. Sitoutuneen kloorin osuus on kuitenkin äsken mainittua menetelmää suurempi käytettäessä kloorikaasua (65 %) ja NaOCl:a kahteen pisteeseen annosteltuna (62 %). Käytettäessä BCDMH:a NaOCl:n kanssa sitoutuneen kloorin osuus on vain 57 %. Tulokset johtunevat siitä, että sitoutuneen kloorin muodostumiseen tarvitaan ammoniumyhdisteitä, joita BCDMH ei sisällä.

8.5.2 Aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin suhde

Kuva 35 esittää aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin suhteen hiomolta otetuissa näytteissä. Tulokset ovat liitteessä XXI.



Kuva 35. Aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin pitoisuudet hiomolta otetuissa näytteissä.

Kuvasta 35 voidaan päätellä, että aktiivisen kloorin ja kokonaiskloorin suhde pysyy suunnilleen samana eri koeajotilanteissa. Aktiivisen kloorin keskimääräinen pitoisuus on 0,17 ppm ja kokonaiskloorin keskimääräinen pitoisuus 0,37 ppm. Kokonaiskloorin määrä on siten noin 2,1 -kertainen aktiivisen kloorin määrään verrattuna.

8.6 Kantaja-aineen vaikutus veden koostumukseen

Kantaja-ainetta lisättäessä vesissä oletettiin olevan bromia ja vesien vaaleuksien pelättiin heikentyvän putkistoista irtoavien biofilmien vuoksi.

8.6.1 Bromipitoisuudet

Taulukossa VIII on esitetty kokonaisbromipitoisuudet VKE -säiliön jälkeen ja hiomolta otetuista näytteistä.

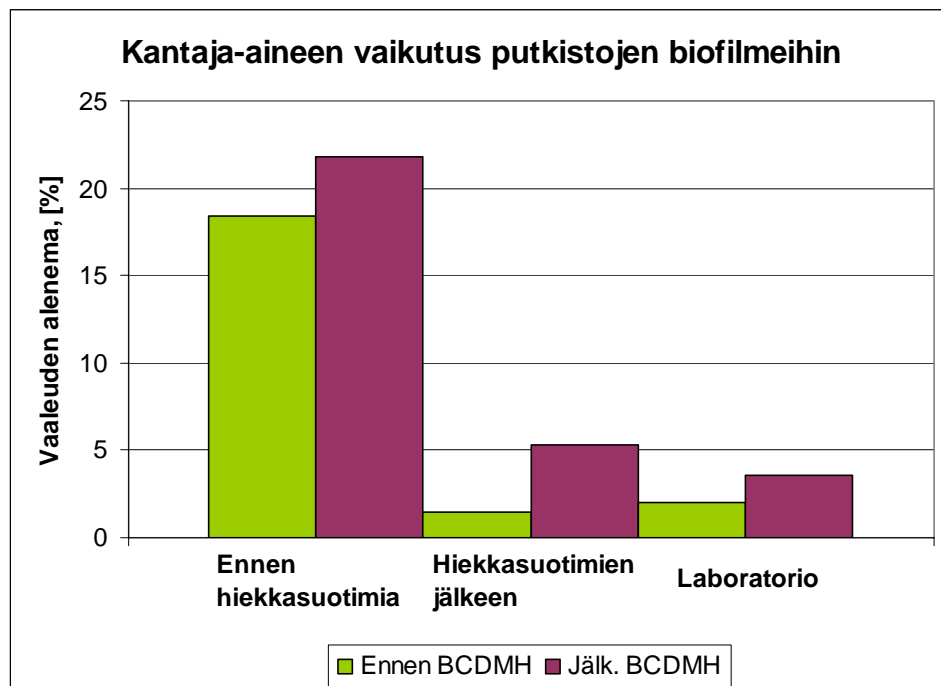
Taulukko VIII Kokonaisbromipitoisuudet VKE -säiliön jälkeen ja hiomolta.

	Kokonaisbromi, [ppm]	
	VKE -säiliö	Hiomo
22.5.07	0,27	0,27
24.5.07	0,27	0,26
25.5.07	0,27	0,27
Stand.poikk.	0,00	0,01

Taulukosta VIII havaitaan, että pitoisuudet ovat lähes samat eri päivinä mitattuna ja jopa eri näytepisteistä mitattuna. Tuloksista voidaan päätellä, että kokonaisbromipitoisuus on ollut BCDMH:n annostelun aloittamisen jälkeen 0,27 ppm:n tasoa. Tuloksista voidaan päätellä myös, että kokonaisbromipitoisuus pysyy vakiona prosessin alkupäästä loppupäähän.

8.6.2 Vesien vaaleudet

Kuva 36 esittää kantaja-aineen vaikutuksen putkistojen biofilmeihin. Vaikutusta kuvataan vertaamalla vesien vaaleuksia ennen kantaja-aineen annostelua ja kantaja-aineen annostelun aloituksen jälkeen. Tulokset ovat liitteessä XXII.



Kuva 36. Kantaja-aineen vaikutus putkistojen biofilmeihin ja siten vesien vaaleuksiin.

Kuvasta 36 voidaan päätellä, että kantaja-aine ei irrottanut putkistoista merkittävästi biofilmejä, koska VKE:n vaaleuden alenema ei ole merkitsevästi suurempi kantaja-aineen annostelun aloituksen jälkeen kuin ennen kantaja-aineen annostelua. Vaaleuden alenema ennen hiekkasuotimia oli ennen BCDMH:n annostelua (18 ± 3) % ja BCDMH:n annostelun aloituksen jälkeen (22 ± 3) %. Hiekkasuotimien jälkeen vastaavat vaaleuden alenemat olivat (1 ± 3) % ja (5 ± 3) %. VKE -säiliön jälkeen vastaavat alenemat ovat puolestaan (2 ± 2) % ja (4 ± 2) %.

Kantaja-aineen annostelu aloitettiin 8.5.2007 integraattiseisokissa, minkä aikana VKE:n valmistukseen käytettävä vesi oli kylmää. Kylmä vesi saattaa selittää ainakin osaltaan BCDMH:n annostelun jälkeen mitatut ennen BCDMH:n annostelua suuremmat vaaleuden alenemat, sillä VKE:n valmistukseen käytettävät saostuskemikaalit toimivat parhaiten lämpimässä vedessä. Kylmän veden vuoksi saostuskemikaalien toiminta heikkenee, ja veden laatu huononee. Vaaleuksien alenemaa kylmien vesien vuoksi puoltaa myös suodatinpapereiden ulkonäkö. Mikäli suodatinpapereissa olisi ollut biofilmiä, olisi se luultavasti kerääntynyt suodatinpaperille laajaksi kertymäksi. Suodatinpapereiden pinnalla havaittavissa oli kuitenkin vain hiekan kaltaista saostumaa. Kylmien vesien aikana vaaleudet mitattiin kaksi kertaa. Vesien lämmitettyä uudelleen vaaleudet mitattiin vielä kolme kertaa. Vaaleusvertailuissa huomioidaan kuitenkin myös seisokin aikaiset vaaleusmittaukset kylmien vesien aikana, sillä tulokset eivät poikkea merkitsevästi lämpimien vesien aikana suoritetuista mittauksista.

8.7 Mikrobiviljelyt

Taulukossa IX on esitetty mikrobiviljelyiden tulokset.

Taulukko IX Pesäkkeitä muodostavien yksiköiden määrä hiekkasuotimien jälkeen, VKE -säiliön jälkeen ja hiomolla.

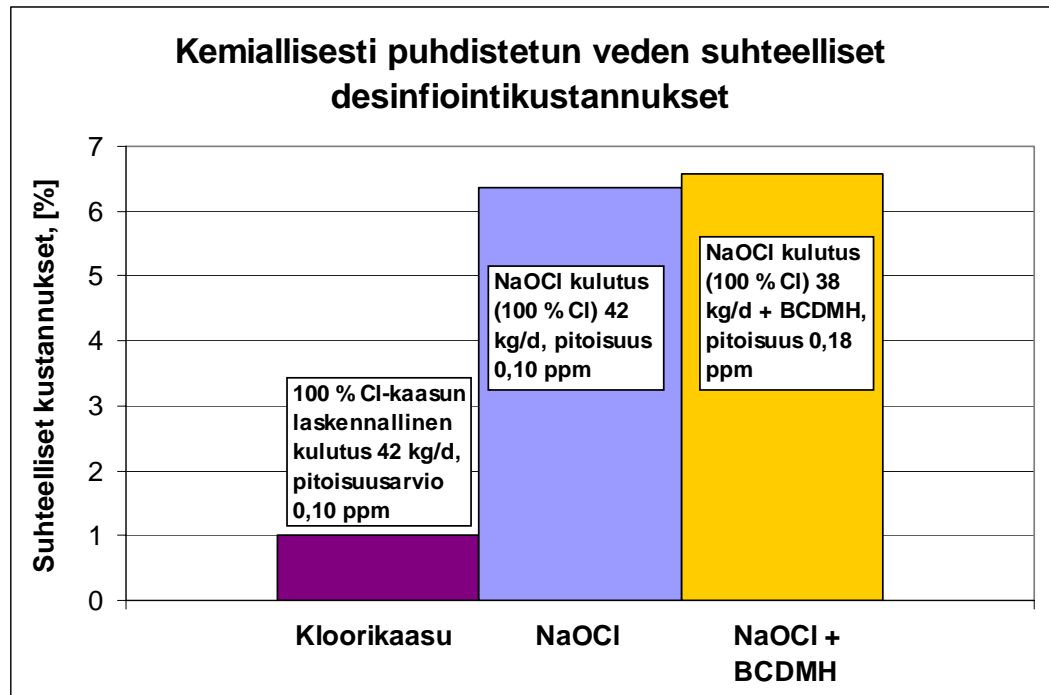
	Mikrobien määrä		
	Hiekkas. jälkeen	VKE-säiliö	Hiomo
20.2.2007	<10	–	–
14.3.2007	<10 ³	–	–
22.5.2007	–	<10	<10
23.5.2007	–	1,5 · 10 ²	<10
24.5.2007	–	<10	<10
1.6.2007	–	<10	<10

Taulukosta IX havaitaan, että suurimmassa osassa näytteitä pesäkkeitä muodostavia yksiköitä on vain <10. Hiekkasuotimien jälkeen otetussa näytteessä 14.3.2007 pesäkkeitä muodostavia yksiköitä on <10³ ja 23.5.2007 VKE -säiliön jälkeen otetussa näytteessä 1,5 · 10². Tuloksista voidaan päätellä, että sekä kloorikaasu että NaOCl yhdessä BCDMH:n kanssa pystyvät ehkäisemään mikrobitoimintaa vesissä.

8.8 Kustannukset

Kuvassa 37 on esitetty suhteelliset desinfiointikustannukset, kun käytettiin kloorikaasua, natriumhypokloriittia ja natriumhypokloriittia yhdessä kantaja-aineen kanssa. Kustannuksia ei esitetä tässä yhteydessä euromääräisinä vaan ainoastaan suhteellisina lukuina. Kustannukset on esitetty liitteessä XXIII. Kustannuksia laskettaessa kunkin koeajotilanteen keskimääräiset pitoisuudet ja annostelumäärät on esitetty liitteissä XIV, XV ja XVI. NaOCl:n käytön aikana keskimääräiset pitoisuudet on laskettu sekä yhden että kahden annostelupisteen systeemissä on-line -mittarin arvoista, sillä tasaisilla jaksoilla on liian vähän pikamenetelmällä saatuja tuloksia. Kloorikaasun sekä NaOCl:n ja BCDMH:n käytön aikana keskimääräiset pitoisuudet on laskettu pikamenetelmällä saaduista arvoista, sillä kloorikaasua käytettäessä on-line -mittari ei ollut käytössä.

Käytettäessä NaOCl:n ja BCDMH:n yhdistelmää on-line -mittarin arvot poikkeavat liikaa pikamenetelmällä saaduista arvoista. Pikamenetelmällä saatuja arvoja on kuitenkin tarpeeksi oikean pitoisuustason saavuttamiseksi.



Kuva 37. Suhteelliset desinfiointikustannukset kloorikaasua, natriumhypokloriittia ja kaksikomponenttisysteemiä käytettäessä.

Kuvasta 37 havaitaan, että NaOCl:n käytöstä ja NaOCl:n käytöstä yhdessä BCDMH:n kanssa aiheutuu yli kuusinkertaiset kustannukset kloorikaasuun verrattuna. Kloorikaasun käyttömäärä on ollut aina liian pieni, joten tavoiteltuja jäännösklooripitoisuuksia ei ole saavutettu. Jotta koeajon aikaiset menetelmät olisivat vertailukelpoisia kloorikaasun kanssa, kloorikaasun kulutusmäärä ja saavutettava pitoisuus on arvioitu natriumhypokloriitin kulutuksen ja saavutettujen jäännöspitoisuuksien perusteella. Kloorikaasun ja NaOCl:n kustannukset ovat siten suoraan verrannolliset keskenään.

Kuvasta 37 havaittakaan lisäksi, että kaksikomponenttisysteemillä saavutetaan huomattavasti korkeampia pitoisuuksia kuin pelkällä NaOCl:lla tai kloorikaasulla. Kaksikomponenttisysteemin kustannukset eivät kuitenkaan ole merkittävästi suuremmat kuin pelkän NaOCl:n. Kloorikaasun korvaavista menetelmistä kaksikomponenttisysteemillä saavutetaan luultavasti paras kustannustehokkuus.

9 Johtopäätökset

Tuloksista voidaan päätellä, että NaOCl:lla ja NaOCl:lla yhdessä BCDMH:n kanssa saavutetaan korkeammat jäännöspitoisuudet kuin kloorikaasulla. Aktiivisen kloorin jäännöspitoisuudet kloorikaasun aikana olivat alle määrittämissä eli $<0,05$ ppm 100 % Cl-annostuksen ollessa arviolta 36 kg/d. Annosteltaessa NaOCl:a yhteen pisteeseen jäännöspitoisuuden keskiarvo on $(0,09 \pm 0,02)$ ppm annostuksen ollessa (41 ± 3) kg 100 % Cl/d. Annosteltaessa NaOCl:a kahteen pisteeseen jäännöspitoisuus on $(0,12 \pm 0,02)$ ppm annostuksen ollessa (42 ± 10) kg 100 % Cl/d. Kaksikomponenttisysteemillä saavutetaan jäännöspitoisuus $(0,18 \pm 0,05)$ ppm annostuksen ollessa (38 ± 18) kg 100 % Cl/d. Mikrobiviljelyt osoittavat, että sekä kloorikaasu että NaOCl yhdessä BCDMH:n kanssa pystyvät ehkäisemään mikrobitoimintaa vesissä. Käyttökustannuksiltaan sekä NaOCl että kaksikomponenttisysteemi ovat kuitenkin yli kuusi kertaa kalliimpia kuin kloorikaasu.

NaOCl annosteltuna yhteen pisteeseen olisi kaikkein vaivattomin menetelmä kloorikaasun korvaamiseen, sillä se voitaisiin ottaa käyttöön ilman muutoksia koeajotilanteeseen verrattuna. NaOCl:n annostelulla kahteen pisteeseen voitaisiin saavuttaa korkeampia jäännöspitoisuuksia kuin yhden pisteen annostelulla, mutta toinen annostelupiste pitäisi olla VKE -säiliöön menevään putkilinjaan eikä hiekkasuotimeen. Annosteltaessa NaOCl:a hiekkasuotimeen pitoisuudet hiekkasuotimessa nousevat korkeiksi, jolloin vaarana on hiekkasuotimen syöpyminen.

NaOCl:lla yhdessä BCDMH:n kanssa saavutetaan koeajojen perusteella korkeimmat jäännöspitoisuudet, mutta menetelmää vaikeuttaa epäluotettava on-line -mittaus hiomolla. Mikäli BCDMH:a halutaan käyttää yhdessä NaOCl:n kanssa, hiomon on-line -mittari tulisi uusiksi tai sen toiminta tarkistetaan yli $0,20$ ppm:n pitoisuuksilla. Tuloksista päätellen mittarin toiminta vaikeutuu bromin läsnä ollessa, jolloin mittarin näyttämät pitoisuudet eroavat pikamenetelmän tuloksista varsin paljon. Hiekkasuotimien jälkeinen on-line -mittari sen sijaan toimii suhteellisen hyvin kaikilla menetelmillä. Kummankin mittarin toiminnassa

on kuitenkin havaittavissa mittaustarkkuuden heikkenemistä, kun pitoisuudet nousevat normaalipitoisuuksia korkeammiksi.

BCDMH:n ei todettu irrottavan putkistoista biofilmejä ainakaan merkittävästi. Veden vaaleuden alenemat ennen BCDMH:n annostelua olivat ennen hiekkasuotimia (18 ± 3 %), VKE -säiliön jälkeen (1 ± 3 %) ja laboratoriossa (2 ± 2 %). Veden vaaleuden alenemat BCDMH:n annostelun aloittamisen jälkeen olivat ennen hiekkasuotimia (22 ± 3 %), VKE -säiliön jälkeen (5 ± 3 %) ja laboratoriossa (4 ± 2 %). BCDMH:n annostelu aloitettiin 8.5.2007, jolloin VKE:n valmistukseen käytettävä vesi oli kylmää. Kylmän veden vuoksi saostuskemikaalien toiminta heikkenee ja veden laatu huononee.

Korroosioriskien minimoimiseksi sekä NaOCl että NaOCl yhdessä BCDMH:n kanssa ovat turvallisempia menetelmiä kuin kaasukloori. Korroosiota voidaan ehkäistä pitämällä jäännösklooripitoisuudet mahdollisimman alhaisina. Tuloksista voidaan laskea, että hiekkasuotimille menevän veden ja hiomon veden välinen erotus on kloorikaasua käytettäessä keskimäärin 0,76 ppm, NaOCl:a käytettäessä keskimäärin 0,20 ppm ja NaOCl:n ja BCDMH:n yhdistelmää käytettäessä 0,32 ppm. Kloorikaasun vaihtoehtoisilla menetelmillä hiekkasuotimien jäännösklooripitoisuudet ovat huomattavasti alhaisemmat kuin kloorikaasua käytettäessä, mikä vähentää hiekkasuotimien, muiden laitteiden ja putkistojen korroosioriskiä.

Käsiteltäessä kaikki desinfioitavat vesijakeet NaOCl:lla sille täytyy hankkia suurempi säiliö, sillä kemikaalin kulutus kasvaa koeajon aikaisesta tilanteesta noin kymmenkertaiseksi. Tällöin kemikaalia voitaisiin toimittaa bulkkitavarana. Koeajon aikana NaOCl tuotiin tehtaalle konteissa. Brominaattorin kapasiteetti puolestaan riittää kaikkien vesijakeiden käsittelyyn.

Kemikaalien annostelu voitaisiin saada automaattiseksi niin, että on-line -mittarit säätävät annostelua. Automaattinen annostelu vaatisi kuitenkin on-line -mittareiden tarkistusta ja tarvittaessa kalibrointia vähintään kerran viikossa. Hiomo on hyvä aktiivisen kloorin jäännöspitoisuuksien mittauspaiikka, sillä VKE:n kulutus hiomolla on vähäistä, jolloin viiveaika veden valmistuksesta

käyttökohteeseen on pitkä. Mikäli hiomon vedessä on mitattavia jäännöspitoisuuksia, niitä on oletettavasti myös muiden käyttökohteiden vesissä.

Otettaessa työturvallisuusnäkökulma huomioon desinfiointikemikaalia valittaessa molemmat testatuista kemikaaleista ovat turvallisempia kuin käytössä oleva kloorikaasu. Vertailtaessa natriumhypokloriittia ja kaksikomponenttisysteemiä toisiinsa NaOCl on kaksikomponenttisysteemiä turvallisempi, sillä kaksikomponenttisysteemin BCDMH on veteen liuotettava kiinteä aine. BCDMH:a liuotettaessa vaarana on kemikaalin pölyäminen, mikä aiheuttaa työturvallisuusriskin. Mahdollisesti tarvittavien suojainten käyttö BCDMH:n liuotusvaiheessa on syytä selvittää ennen kemikaalin käyttöön ottoa.

10 Ehdotukset jatkotoimenpiteisiin

Mikäli jotakin koeajetuista menetelmistä harkitaan kaikkien desinfioitavien vesijakeiden käsittelyyn, kemikaalitoimittajilta olisi hyvä pyytää tarjoukset uudelleen. Työn aikana ilmeni, että koeajossa ei käytetty edullisimpia mahdollisia kemikaaleja. Eri vesijakeita desinfioitaessa tulisi selvittää myös, voidaanko uudessa menetelmässä käyttää entisiä kloorikaasun annostelupisteitä.

NaOCl annosteltuna kahteen pisteeseen voisi olla potentiaalinen vaihtoehto kloorikaasun korvaajaksi, mutta kemiallisesti puhdistettua vettä desinfioitaessa NaOCl:n toinen annostelupiste täytyy muuttaa. Sopiva annostelukohta olisi hiekkasuotimilta VKE -säiliöön johtava putkilinja. Kahden annostelupisteen menetelmän ensimmäisen ja toisen annostelupisteen NaOCl -suhteet kannattaa myös tutkia tarkemmin.

Annostelun säädön muuttaminen automaattiseksi siten, että on-line -jäännöskloorimittari säätää NaOCl:n annostelua, kannattaa selvittää. Eräs säätömenetelmä voisi olla sellainen, jossa kemikaalien säätö tapahtuisi tasaisten pitoisuuksien aikaan hiomon on-line -mittarin mukaan. Lisäksi pitoisuuksien laskiessa VKE:n valmistuksessa tietyn raja-arvon alle, myös valmistuksen jäännösklooripitoisuudet otettaisiin kemikaalien annostelussa huomioon.

Valittaessa kloorikaasun korvaavaksi menetelmäksi NaOCl:n ja BCDMH:n yhdistelmä hiomon jäännöskloorimittarin toiminnan luotettavuus täytyy tarkistaa.

ClO₂:n käyttöä tehtaalla voisi olla kannattavaa tutkia, mikäli sitä käytettäisiin tuorevesien desinfiointiin lisäksi paperikoneiden mikrobien hallinnassa.

Korroosio-ongelmien ilmaantuessa PAA:n käytettävyys tuorevesien desinfiointissa kannattaa selvittää. Korroosiota voidaan tutkia yksinkertaisimmillaan asentamalla korroosion mittauslevyt prosessiin ja seuraamalla levyjen ohenemista.

Lähteet

1. Lott, L., Ervin, F., Effective Water Treatment Plays Significant Role in Paper Quality, *Pulp & Paper*, **71** (1997) 3, 107–108.
2. Mouché, R.J., Kelly, R.F., Paper Mill Freshwater Treatment: Life after Chlorine, *Tappi Journal*, **81** (1998) 6, 71–75.
3. Korhonen, L.K., Kontro, M.H., Lehtola, M.J., Lipponen, M.T.T., Martikainen, P.J., Miettinen, I.T., Nissinen, T.K., Torvinen, E.K., Vartiainen, T.K., Zacheus, O.M., Vesijohtoverkoston puhdistuksen vaikutus talousveden laatuun, Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B 18/2004, Kuopio, 2004.
4. Korhonen, S., Ozone-based Treatments of Process Waters and Effluents in the Pulp and Paper Industry, Väitöskirjatyö, Tampereen teknillinen korkeakoulu, 2000, 69 s.
5. Hynninen, P., Environmental Control in: Gullichsen, J., Paulapuro, H. (Eds.), *Papermaking Science and Technology*, Book 19, Fabet Oy, Jyväskylä, 1998, s. 42–55.
6. VTT Tuotteet ja tuotanto, KnowPap 8.0, Paperitekniikan ja automaation oppimisympäristö [LTY:n Intranetissä]. Saatavissa: Intranet LTY:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [Viitattu 9.2.2007].
7. Jadesjö, G., Klooridioksidi paperitehtaiden limantorjunnassa, *Paperi ja Puu*, **87** (2005) 3, 1–4.
8. Hertz, R.M., Controlling Biological Organisms in Alkaline Mill Systems, *pimaMagazine*, **78** (1996) 12, 42–43.
9. Lindvall, O., Disinfection of Raw Water with BCDMH, *Investigación y Técnica del Papel*, **37** (2000) 146, 655–660.
10. Salkinoja-Salonen, M., Mikrobiologian perusteita, 1. painos, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 2002, 760 s.
11. Aromaa, J., Klarin, A., Materials, Corrosion Prevention and Maintenance in: Gullichsen, J., Paulapuro, H. (Eds.), *Papermaking Science and Technology*, Book 15, Fabet Oy, Jyväskylä, 1999, s. 67–121, 174–247, 248–329, 330–344.
12. Seppänen, H., *Vesihygienia ja Desinfektio*, Karisto Oy, Hämeenlinna, 1990, 150 s.

13. Turoski, V., *Chlorine and Chlorine Compounds in the Paper Industry*, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 1995, s. 183–192, 303–317.
14. Flemming, C.A., Lewis, N.J., Leung, K-T., Freshwater Treatment Evaluation in an Alkaline Paper Mill in Thunder Bay, PAPTAC 90th Annual Meeting, 2004, B-77–B-80.
15. Koskinen, H., PAX on myrkkyä rihmamaisille bakteereille, *Waternet*, Kemira Kemwaterin asiakaslehti (2004) 2, 9.
16. Kiisto, K., Mikrobikasvu nanosuodatetussa talousvedessä, TKK-VHT-26, Otamedia Oy, Espoo, 2000, 132 s.
17. FINLEX[®] – Valtion säädöstietopankki, Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 461/2000. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2000/20000461>. [Viitattu 20.7.2007]
18. Noble, P.A., Clark, D.L., Olson, B.H., Biological Stability of Groundwater, *Journal AWWA*, **88** (1996) 5, 87–96.
19. ProMinentin verkkosivut. Saatavissa: http://www.prominent.fi/DesktopDefault.aspx/tabid-4093/183_read-2636/. [Viitattu 16.2.2007].
20. Aukia, J.-P., Satavuotias Oulun Vesi siirtyi täsmäannosteluun, *Waternet* Kemira Chemicals Oy Kemwaterin asiakaslehti (2002) 3, 4.
21. Hagen, C., Whitekettle, K., Cost-effective Control Methods Deliver Consistent Water Quality, *Pulp & Paper*, **72** (1998) 7, 75–76, 79–82.
22. Lenon, G., Craperi, D., Deschamps, C., Hivert, G., Prasse, S., Assessment of Microbiological Activity in Water Systems by Flow Cytometry – A New Tool Using Microscopy, *Investigación y Técnica del Papel*, **37** (2000) 146, 605–623.
23. Barnes, D., Wilson, F., *Chemistry and Unit Operations in Water Treatment*, 1. painos, Universities Press Ltd, Belfast, 1983, 325 s.
24. *Machine & Systems Condition Monitoring Series*, The Corrosion Monitoring Handbook, Hunt, T.M. (toim.), 1. painos, Information Press, Oxford, 2000, 180 s.
25. Kaunisto, T., Materiaalien korroosiotutkimukset vesivahinkotapauksissa, Veden laatu ja korrosio vesijohdoissa, kaukolämpöjohdoissa ja kiinteistöjen vesi- ja viemärlaitteistoissa, 4.–5.12.1989, 105–110.

26. Boffardi, B.P., Corrosion and Deposit Control in Mill Supply Water, Engineering Conference, Boston, 14.–17.9.1992, Book 3, 953–974.
27. Veijonen, Timo-Pekka, Stora Enso Oyj, suullinen tiedonanto, 2007.
28. Treseder, R.S., *Nace Corrosion Engineer's Reference Book*, 2. painos, National Association of Corrosion Engineers, USA, 1991, 318 s.
29. Muthukumar, N., Rajasekar, A., Ponmariappan, S., Mohanan, S., Maruthamuthu, S., Muralidharan, S., Subramanian, P., Palaniswamy, N., Raghavan, M., Microbiologically Influenced Corrosion in Petroleum Product Pipelines – A Review, *Indian Journal of Experimental Biology*, **41** (2003) September, 1012–1022.
30. Lommi, P., Vesijohtoveden laatu Suomessa ja vesilaitosten yleiset toimenpiteet korroosion estämiseksi, Veden laatu ja korrosio vesijohdoissa, kaukolämpöjohdoissa ja kiinteistöjen vesi- ja viemärlaitteistoissa, 4.–5.12.1989, 6–19.
31. Fukuzaki, S., Mechanisms of Actions of Sodium Hypochlorite in Cleaning and Disinfection Processes, *Biocontrol Science*, **11** (2006) 4, 147–157.
32. Block, S.S., *Disinfection, Sterilization and Preservation*, 3. painos., Lea & Febiger, Philadelphia, 1983, 1053 s.
33. White, G.C., *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 4. painos, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999, 1569 s.
34. British Standard, *Chemicals Used for Treatment of Water Intended for Human Consumption – Sodium Hypochlorite*, BS EN 901:1999, 31 s.
35. Ponzano, G.P., Sodium Hypochlorite: History, Properties, Electrochemical Production in: Ronco, C., Mishkin, G.J. (Eds.), *Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications*, vol 154, Contrib Nephrol, Basel, Karger, 2007, s. 7–23.
36. Bouland, S., Duguet, J.-P., Montiel, A., Evaluation of Bromate Ions Level Introduced by Sodium Hypochlorite during Post-disinfection of Drinking Water, *Environmental Technology*, **25** (2005) 2, 121–125.
37. Koepenick, M., Look Out Slime! Chlorine Dioxide Offers an Alternative to Biocides for Cleaner Water Throughout the Mill, *Papermaking Chemistry*, (2006) November, 37–42.
38. Capital Controls Model T70GD4000 Chlorine Dioxide Generators ja Capital Controls Model T70G4000, esitteet, Severn Trent Services.

39. Pajari, Tapio, Eka Chemicals Oy, suullinen tiedonanto, 2007.
40. Wahlroos, Gösta, G-Water Ky, suullinen tiedonanto, 2007.
41. Simons, B., da Silva Santos, C., The Hidden Costs of Oxidants in Microbial Deposit Control in Papermaking, *Paperi ja Puu*, **87** (2005) 3, 166–169.
42. Türetgen, I., Comparison of the Efficacy of Free Residual Chlorine and Monochloramine against Biofilms in Model and Full Scale Cooling Towers, *Biofouling*, **20** (2004) 2, 81–85.
43. Rossman, L.A., The Effect of Advanced Treatment on Chlorine Decay in Metallic Pipes, *Water Research*, **40** (2006) 13, 2493–2502.
44. Vartiainen, T., Vesiepidemiat voidaan estää hyvällä talousveden käsittelyllä, *Kansanterveys*, (1999) 2, 2–3.
45. Lindqvist, P., Mattila, P., Takala, K., BIMODES Program for Process Disinfection, esite, BIM Finland Oy.
46. Matula, K., koeajotarjous, Kemira Oyj.
47. Maunuksela, J., Mikrobien torjunta peretikkahapolla, *Kemia-Kemi*, **22** (1995) 3, 242–244.
48. Higashi, N., Yokota, H., Hiraki, S., Ozaki, Y., Direct Determination of Peracetic Acid, Hydrogen Peroxide and Acetic Acid in Disinfectant Solutions by Far-Ultraviolet Absorption Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, **77** (2005) 7, 2272–2277.
49. Sallanko, J., Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa, Väitöskirjatyö, Oulun yliopisto, 2003, 201 s.
50. Mustonen, M., Kartonkikoneen mikrobiologian hallinta prosessivesien UV-käsittelyllä, Insinöörityö, Etelä-Karjalan Ammattikorkeakoulu, 2005, 53 s.
51. Savolainen, R., Ultraviolet Disinfection of Secondary Effluents, Seuna, P. (toim.), *Aqua Fennica*, **21,2**, Tammer Paino Oy, Tampere, 1991, s. 211–218.
52. Dulcotest[®] DT1 fotometrin käyttöopas, 2001, 55 s.
53. GE Water & Process Technologies, verkkosivut. Saatavissa: <http://www.gewater.com/pdf/pfe018.pdf>. [Viitattu 14.6.2007].
54. Saatavissa: <http://www.blamis.com.co/imgs/promo/phmetro-digital-set-campo.jpg>. [Viitattu 14.6.2007].