

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Erotustekniikan laboratorio

*Ida Leinonen*

**CO<sub>2</sub>:N ADSORPTIO LOVIISAN VOIMALAITOKSEN PÄÄSTÖILMASTA  
<sup>14</sup>C-PÄÄSTÖJEN MÄÄRITTÄMISEKSI**

**Kandidaatintyö**

Työn ohjaajat: Tutkijaopettaja Ritva Tuunila, tutkijaopettaja Harri Niemi

Pvm: 27.3.2014

## **Kiitokset**

Tämä kandidaatintyö on tehty Loviisan voimalaitoksella radiokemian jaoksessa. Radiokemian laboratorio on toiminut kesätyöpaikkanani heti ensimmäisestä opiskeluvuodestani alkaen ja osaltaan kehittänyt kemiantekniikan osaamistani.

Haluan kiittää radiokemisti Miia Lampénia hänen tarjoamastaan ohjauksesta ja tuesta työn aikana sekä esimiestäni Laura Togneria työn mahdollistamisesta. Lisäksi koko radiokemian henkilökunta sekä erikoisasantuntija Roger Kvarnström ansaitsevat kiitokset heidän tarjoamastaan tuesta ja erinomaisesta työympäristöstä.

Lappeenrannassa 27.3.2014

Ida Leinonen

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Ida Leinonen*

## **CO<sub>2</sub>:n adsorptio Loviisan voimalaitoksen päästöilmasta <sup>14</sup>C-päästöjen määrittämiseksi**

Kandidaatintyö

2014

Hakusanat: C-14, VVER, päästöt, kemiallisten muotojen eriyttäminen, adsorptio, zeoliitti, molekyyliseula

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää mahdollisuuksia <sup>14</sup>C:n kemiallisten muotojen eriyttämiseen käyttäen Loviisan voimalaitoksella olemassa olevaa näytteenkeräyslaitteistoa. Lisäksi tarkoituksena oli selvittää parhaiten tähän käyttötarkoitukseen soveltuva zeoliittityyppiä tyypeistä 4A, 5A ja 13X.

Työn kirjallisessa osassa käsitellään ydinvoimalaitoksen C<sup>14</sup>-päästöjä keskittyen pääosin Loviisan VVER-laitokseen. Adsorption osalta esitellään kaupallisesti käytettyjä adsorptiomateriaaleja ja paneudutaan adsorptioon fysikaalisena ja kemiallisena ilmiönä. Lisäksi esitellään kahden desorptiomenetelmän peruseriaatteet. Kirjallisen osan lopussa kootaan tutkimukseen vaikuttavia tekijöitä ja esitellään aiemmin käytössä ollut näytteenkeräyslaitteisto.

Kokeellisessa osassa esitellään työssä käytetyt laitteistot. Lisäksi on kuvattu mittausten suoritus nestetuikelaskurilla. Tämän jälkeen työssä esitellään mittaustuloksien käsittely ja näin saadut tulokset.

Tutkimus osoitti olemassa olevan näytteenkeräyslaitteiston toimivan kemiallisten muotojen eriyttämisessä, mutta luotettavia päästötietoja saadakseen tulisi tutkimuksia jatkaa ja näytteenkeräyslaitteistoa mahdollisesti hieman muokata. Kaikki tutkimuksessa käytetyt zeoliittityypit vaikuttivat sopivan näytteenkeräykseen eikä tutkimuksessa kyetty tekemään eroa eri zeoliittityyppien välille.

## **Abstract**

Lappeenranta University of Technology  
Faculty of Technology  
Degree Program of Chemical Engineering

*Ida Leinonen*

### **Determination of C-14 forms of release in gaseous effluents at Loviisa NPP using adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieve**

Bachelor's thesis

2014

Keywords: C-14, VVER, gaseous effluents, separation of chemical forms, adsorption, zeolite, molecular sieve

The goal of this thesis was to investigate the possibilities of separating different chemical forms of <sup>14</sup>C in gaseous effluents at Loviisa NPP using an existing sample collector system. In addition, different types of zeolite, 4A, 5A and 13X were under surveillance for finding the most applicable zeolite type to be used in sampling process.

Theoretical part of the thesis covers the basics of the C<sup>14</sup>-discharges in nuclear power plants focusing on the Loviisa NPP. In addition the basic principles of the adsorption as a physical and chemical phenomena is discussed and commercially used adsorbents and desorption methods are presented. At the end of the theoretical part the factors affecting on the studied phenomena are summed up and previously used sample collector system is presented.

Empirical part of the study covers the equipment used in the study and explains how the measurement data were obtained. Obtained results are presented as graphs.

The study suggests that the existing sample collector system can be used to separate different chemical forms of <sup>14</sup>C in gaseous effluents in some extend. More studies are needed to obtain results more precise. All zeolite types used in the study proved to function well in sampling process and no significant differences between zeolite types were found.

## Symboliluettelo

$A$	aktiivisuus, Bq
$A_F$	Freundlichin tekijä, -
$A_{OX}$	aktiivisuus OX- putken näytteessä 1 tai 2, Bq
$A_S$	korjaustermi, -
$A_{RED}$	aktiivisuus RED- putken näytteessä 1 tai 2, Bq
$B$	molekyyliliikkuvuus, $\text{m N}^{-1} \text{s}^{-1}$
$c$	kaasufaasin konsentraatio, $\text{mol m}^{-3}$
$D$	diffusiviteetti, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$H_a$	adsorptioentalpia, $\text{J mol}^{-1}$
$H_{a1}$	differentiaalinen isoteerinen adsorptiolämpö, $\text{J mol}^{-1}$
$H_b$	sitoutumislämpö, $\text{J mol}^{-1}$
$H_L$	alikirittisten yhdisteiden nesteytymislämpö, $\text{J mol}^{-1}$
$J$	diffuusiovuo, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$K, K^1$	Henryn vakio, -
$m_{CO_2}$	hiilidioksidin massa, g
$m_{C-14}$	$^{14}\text{C}$ :n massa, g
$M_{CO_2}$	hiilidioksidin moolimassa, $\text{g mol}^{-1}$
$M_{C-14}$	$^{14}\text{C}$ :n moolimassa, $\text{g mol}^{-1}$
$N_A$	Avogadron luku, $\text{mol}^{-1}$
$p$	paine, $\text{N m}^{-2}$
$p_0$	adsorbaatin osapaine, $\text{N m}^{-2}$
$p_a$	adsorbaatin tasapainopaine, Pa
$p_b$	$\phi$ adsorbaatin tasapainopaineen ja nesteen kylläisyyspaineen osamäärä ( $p_a/\phi_L$ ), Pa
$p_L$	$\phi_L$ nesteen kylläisyyspaine, Pa
$q$	adsorbenttifaasin konsentraatio, $\text{mol m}^{-3}$
$q$	adsorbaatin pitoisuus tasapainotilassa, $\text{mol m}^{-3}$
$q_0$	adsorbaatin pitoisuus kyllästystilassa, $\text{mol m}^{-3}$
$R$	universaali kaasuvakio, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R_{OX}$	hiilidioksidimuotoinen päästö, $\text{Bq m}^{-3}$
$R_{RED}$	hiilivetyimuotoinen päästö, $\text{Bq m}^{-3}$

$R_{tot}$	kokonaispäästö, Bq m <sup>-3</sup>
$s$	adsorbaattimolekyylien määrä häkissä, -
$T$	lämpötila, K
$T_0$	referenssilämpötila, K
$T_{1/2}$	<sup>14</sup> C:n puoliintumisaika, s
$V$	keräyksen ilmamäärä, m <sup>3</sup>
$x$	alaindeksi $a, L, b$ , -
$z$	välimatkakoordinaatti, m
$\Delta H$	entalpian muutos, J mol <sup>-1</sup>
$\Delta U$	sisäenergian muutos, J mol <sup>-1</sup>
$\varepsilon$	adsorptioentalpian $H_a$ vaihteluväli pinnalla, -
$\Theta$	pinnan peittoaste, -
$\mu$	kemiallinen potentiaali, J mol <sup>-1</sup>
$\mu_0$	kemiallisen potentiaalın standardiarvo, J mol <sup>-1</sup>
$\phi$	pinta-adsorption kylläisyyspaine, N m <sup>-2</sup>
$\phi_0$	pinta-adsorption kylläisyyspaine, kun $T = T_0$ , N m <sup>-2</sup>

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	2
I	KIRJALLISUUSOSA .....	4
2	YDINVOIMALAITOKSEN <sup>14</sup> C-PÄÄSTÖ.....	4
2.1.	<sup>14</sup> C muodostuminen Loviisan VVER-laitoksella.....	5
2.2.	<sup>14</sup> C kulkeutuminen laitokselta ja vaikutukset ympäristöön .....	6
2.3.	<sup>14</sup> C:n kemiallisen muodon vaikutus .....	7
3	ADSORPTIO.....	10
3.1.	Adsorbentit.....	10
3.1.1.	Aktivoidut alumiinioksidit.....	11
3.1.2.	Silikageeli .....	11
3.1.3.	Zeoliitit .....	12
3.1.4.	Aktiivihiili .....	13
3.2.	Adsorption teoria .....	14
3.2.1.	Adsorption termodynamiikka .....	15
3.2.2.	Adsorption entalpia.....	20
3.2.3.	Usean komponentin seokset .....	21
3.2.4.	Adsorption kinetiikka .....	22
3.3.	Desorptio ja regenerointi.....	24
3.3.1.	Temperature Swing -Adsorptio, TSA.....	24
3.3.2.	Pressure Swing -Adsorptio, PSA.....	25
4	HIILIDIOKSIDIN EROTUS LAITOKSEN PÄÄSTÖILMASTA MOLEKYYLISEULALLA.....	27
4.1.	Zeoliittien 4A, 5A ja 13X käyttö CO <sub>2</sub> :n ja CH <sub>4</sub> :n erotuksessa .....	28
4.2.	Adsorptiota häiritsevät tekijät .....	29
5	<sup>14</sup> C:N MÄÄRITYS NESTETUIKELASKURILLA .....	32
5.1.	Nestetuikelaskurin (LSC liquid scintillation counter) toimintaperiaate .	33
II	KOKEELLINEN OSA .....	34
6	KOKEELLISEN OSAN TARKOITUS .....	34
7	MITTAUSLAITTEISTOT JA MITTAUSTEN SUORITUS .....	34
7.1.	Näytteenkeräyslaitteisto .....	34
7.2.	Desorptio- ja regenerointilaitteisto.....	36

7.3.	Analyysin suoritus nestetuikelaskurilla .....	38
8	MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA TULOKSET.....	39
8.1.	Mittaustulosten käsittely .....	39
8.2.	Tulokset.....	40
9	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	43
	LÄHTEET .....	46

## 1 JOHDANTO

Hiilen radioaktiivista isotooppia  $^{14}\text{C}$ :ta syntyy ilmakehässä jatkuvasti kosmisen säteilyn vaikutuksesta. Luonnollisen syntyvän lisäksi  $^{14}\text{C}$ :ta vapautuu ilmakehään ihmisen toiminnan seurauksena ydinasekokeista ja ydinvoimalaitoksista. Kun radiohiili on osana hiilidioksidia  $^{14}\text{CO}_2$ , se osallistuu luonnon hiilikiertoon. Hiilikierron ansiosta radiohiilen konsentraatio elävissä organismeissa on sama ilmakehän konsentraation kanssa.  $^{14}\text{C}$ -päästöjen selvittäminen ydinvoimalaitosten päästöilmasta on tärkeää, koska hiilikierron kautta ihmiseen päätyvä  $^{14}\text{C}$  on yksi merkittävimmistä ihmisen sisäisen säteilyannoksen aiheuttajista. (Valmari ja Pöllänen 2003.)

Loviisan voimalaitoksen nykyisessä  $^{14}\text{C}$ -näytteenottomenettelyssä kaikki  $^{14}\text{C}$  muutetaan muotoon  $^{14}\text{CO}_2$ , joka adsorboituu zeoliittimolekyyliseulaan. Todellisuudessa  $^{14}\text{C}$  esiintyy laitoksen päästöissä useassa eri kemiallisessa muodossa, kuten  $^{14}\text{CH}_4$  ja muissa hiilivetymuodoissa (Snellman 1989). Hiilidioksidi puretaan laboratoriossa zeoliitista ja absorboidaan amiiniliukseen, josta  $^{14}\text{C}$  analysoidaan nestetuikelaskurilla. Nykyinen menettely ei erittele radiohiilen kemiallisia muotoja ja päästöraportointi tehdään sillä oletuksella, että kaikki havaittu  $^{14}\text{C}$  olisi muodossa  $^{14}\text{CO}_2$ . Arvioitaessa  $^{14}\text{C}$ -nuklidin aiheuttamaa efektiivistä säteilyannosta ympäristön yksilölle, aiheuttaa nykyinen päästöraportointi sen, että laskennan tulokset ovat todellisuutta korkeammat. Hiilivetymuotoiset päästöt ovat ilmakehässä suhteellisen inertejä eikä niitä näin tarvitsisi ottaa huomioon laskettaessa efektiivistä säteilyannosta. Kemiallisten muotojen eriyttämisellä voitaisiin pienentää laskennan tuloksia huomattavasti. (Guerfi 2012.)

Työn tavoitteena on selvittää mahdollisuuksia  $^{14}\text{C}$ :n kemiallisten muotojen eriyttämiseen ( $^{14}\text{CO}_2$  erilleen  $^{14}\text{CH}_4$ :sta sekä muista hiilivedyistä) käyttäen olemassa olevaa näytteenkeräyslaitteistoa. Lisäksi selvitetään parhaiten tähän käyttötarkoitukseen soveltuvaa zeoliittityyppiä tyypeistä 4A, 5A ja 13X. Ihanteellinen zeoliittityyppi adsorboisi mahdollisimman hyvin hiilidioksidia jättäen hiilivedyt zeoliitin ulkopuolelle. Tarkoituksena on lisätä nykyiseen näytteenkeräyslaitteistoon toinen zeoliitilla täytetty molekyyliputki ja näin erottaa kemialliset muodot toisistaan.

Kemiallisten muotojen eriyttämistä on kokeiltu Loviisan voimalaitoksella 1980-luvulla, jolloin kahden kuukauden koejakson aikana  $^{14}\text{CO}_2$ -muodon keskiarvoksi muodostui 3,8 % kokonaispäästöstä (Snellman 1989). Loviisan voimalaitoksen kanssa samantyyppisellä Paksin voimalaitoksella Unkarissa vuosina 1988–1994 suoritetun tarkkailujakson aikana  $^{14}\text{CO}_2$ -muodon keskiarvoksi muodostui 6 % kokonaispäästöstä. Erilaisten zeoliittityyppien ominaisuuksia ovat tutkineet muun muassa Saha *et al.* (2010), Merel *et al.* (2008), Siriwardane *et al.* (2001) sekä Hardie *et al.* (2005). Rufford *et al.* (2012) on tutkinut zeoliittien ominaisuuksia hiilidioksidin ja metaanin erotuksessa maakaasun puhdistusprosessien yhteydessä. Ruffordin *et al.* (2012) tekemän vertailun mukaan zeoliittityyppi 13X:n suhde  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ :n adsorptiolle olisi parempi kuin tyypeilla 4A ja 5A.

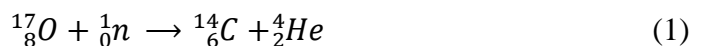
Mikäli kemiallisten muotojen eriyttäminen onnistuu nykyisellä näytteenkeräyslaitteistolla, vältetään kokonaan uuden laitteiston hankkimiskustannuksilta. Lisäksi kokonaan uusi laitteisto vaatisi asennuksen lisäksi testaustyötä ja henkilökunta tulisi uudelleen kouluttaa uuden laitteiston käyttöön. Nykyisen laitteiston käyttäminen myös nopeuttaisi uuden, kemialliset muodot huomioivan raportoinnin käyttöönottoa, sillä edellä mainituilta aikaa vieviltä käyttöönottoaskelilta vältyttäisiin. Uuden näytteenkeräysmenettelyn tuottama tieto  $^{14}\text{C}$ :n kemiallisista muodoista mahdollistaisi sen, että säteilyannosta ihmiseen aiheuttavaa päästöä laskettaessa huomioitaisiin vain  $^{14}\text{CO}_2$ -muotoinen päästö.

## I KIRJALLISUUSOSA

### 2 YDINVOIMALAITOKSEN $^{14}\text{C}$ -PÄÄSTÖ

Kaupallisessa käytössä olevat ydinvoimalaitokset luokitellaan laitoksen energiaa tuottavan tehoreaktorin mukaisesti: Kevytvesireaktoreissa neutronien hidastimena käytetään tavallista vettä. Vesi toimii samalla myös reaktorin jäähdytteenä. Grafiittireaktoreissa hidastimena käytetään grafiittia ja raskasvesireaktoreissa hidastimena toimii raskas vesi,  $\text{D}_2\text{O}$ . Valtaosa maailman ydinvoimalaitosten reaktoreista on kevytvesireaktoreita. Kevytvesireaktorit luokitellaan edelleen primääripiirin paineen perusteella kiehumus- ja painevesireaktoreihin. (Eurasto *et al.* 2004.)

Kevytvesireaktoreissa  $^{14}\text{C}$  muodostuu pääosin hapestä ja tyypestä seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti (Snellman 1989)



ja



Yhtälö 1 voidaan merkitä lyhennetyksi  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ . Tämä lyhenne kuvaa sitä, että  $^{17}\text{O}$ -nuklidiin törmää yksi neutroni  $n$ . Törmäyksen tuloksena on alfahiukkanen  $\alpha$  ja  $^{14}\text{C}$ -nuklidi. Yhtälö 2 voidaan merkitä vastaavasti  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ , jossa  $p$  tarkoittaa protonia.

Happea esiintyy kevytvesireaktorin jäähdytteessä ja polttoaineessa. Tyypeä esiintyy epäpuhtautena jäähdytteessä, polttoaineessa ja rakennusmateriaaleissa (Snellman 1989). Happi ja typpi aktivoituvat yhtälöiden 1 ja 2 mukaisesti, kun ne joutuvat reaktorin neutronivuon vaikutuspiiriin.  $^{14}\text{C}$ :n muodostumismäärä riippuu täten neutronivuon tiheydestä ja hapen ja typen määrästä jäähdytteessä. Muodostumismäärän arviointi perustuu pääosassa ydinvoimalaitoksia oletukseen, että pääasiallinen aktivoitumislähde  $^{14}\text{C}$ :n muodostumisessa ovat  $^{17}\text{O}$ -atomit.  $^{14}\text{N}$ :n määrä jäähdytteessä on usein erittäin vaikeasti arvioitavissa ja tämän vuoksi se jätetään usein huomioimatta  $^{14}\text{C}$ :n muodostumisennusteita määritettäessä (Snellman 1989). Tilanne on kuitenkin hieman erilainen VVER-tyypin laitoksilla,

joissa primääripiirin vesikemian ylläpitoa varten piiriin lisätään tyypeä sisältäviä kemikaaleja. Tätä käsitellään myöhemmin kappaleessa 2.1.

Muodostunut  $^{14}\text{C}$  esiintyy kiehutusvesilaitoksilla yleensä pääosin muodossa  $^{14}\text{CO}_2$ , kun painevesilaitoksilla hallitsevana muotona ovat  $^{14}\text{CH}_4$  ja muut kevyet hiilivedyt. Tämä ero on selitettävissä painevesilaitoksen primääripiirissä ylläpidettävällä vetykaasun ylimäärällä, mikä suosii hiilivetyjen muodostumista.  $^{14}\text{CO}_2$ :n kokonaismäärä on suurempi kiehutusvesilaitoksilla, johtuen jäädytteen ja sitä kautta hapen suuremmasta määrästä neutronivuon vaikutusalueella. (Snellman 1989.)

Jäädytteessä muodostunut  $^{14}\text{C}$  vapautuu laitokselta pääosin primäärijäädytteen puhdistus- ja käsittelysystemin poistokaasujen, puhdistushartsien sekä jäteveden mukana.  $^{14}\text{C}$ -pitoisuudet nestemäisissä ja kiinteissä jätteissä ovat kuitenkin vähäisiä verrattuna kaasumaisiin päästöihin, joten  $^{14}\text{C}$ -päästöistä puhuttaessa keskitytään usein käsittelemään vain kaasumaisia päästöjä.  $^{14}\text{C}$  kulkeutuu laitokselta ympäristöön pääosin laitoksen ilmanvaihtopiipun kautta. (Snellman 1989.)

## 2.1. $^{14}\text{C}$ muodostuminen Loviisan VVER-laitoksella

Loviisan voimalaitos on Fortum Power and Heat Oy:n omistama neuvostoliittolaista suunnittelua oleva VVER-440 painevesilaitos. Painevesireaktorille käytetään tässä tapauksessa PWR-lyhenteen (Pressurized Water Reactor) sijasta venäjänkielistä lyhennettä VVER (Voda Voda Energo Reactor).

Kyselan *et al.* (2011) mukaan Loviisan VVER- laitoksilla  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ -reaktion tarvittavaa happea esiintyy primääripiirin vesijäädytteessä ( $\text{H}_2\text{O}$ ), primääripiiriin reaktoritehon säätöä varten lisättävässä boorihapossa ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ylösajon aikana pH:n nostoon käytettävässä kaliumhydroksidissa (KOH) ja itse polttoaineessa ( $\text{UO}_2$ , vapautuminen mahdollisessa polttoainevuodossa). Lisäksi vedessä on pieniä määriä ilmasta liuennutta happea ( $\text{O}_2$ ). Reaktion  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  mahdollistavaa tyypeä esiintyy primääripiirissä vety-ylimäärän ylläpitoa varten lisättävässä ammoniakissa ( $\text{NH}_3$ ) ja ylösajossa piiriin syötettävässä hydratsiinissa

(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Lisäksi typpeä (N<sub>2</sub>) liukenee veteen ilmasta. Myös primääripiirin rakenteet sisältävät jossain määrin happea ja typpeä.

Veden radiolyysissä syntyvien, korroosiota aiheuttavien hydroksyyli-radikaalien poistamiseksi primääripiirissä ylläpidetään vedyn ylimäärää. Tämä saavutetaan lisäämällä piiriin ammoniakkaa, jonka radiolyysissä syntyy vetyä seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



Tehokäytöllä primääripiirissä on liuennutta kaasumuotoista happea alle  $5 \times 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$  ja vetyä 2,2–4,5 mg/dm<sup>3</sup> (Kysela *et al.* 2011). Koska vetyä on huomattavasti happea enemmän, reaktioilla  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$  ja  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  syntyvä hiili reagoi todennäköisemmin vedyn kuin hapen kanssa. Tällöin muodostuu hiilivetyjä, kuten  $^{14}\text{CH}_4$  ja  $^{14}\text{C}_2\text{H}_6$ . 80-luvulla Loviisan voimalaitoksella suoritetun tutkimuksen mukaan laitoksen  $^{14}\text{C}$ -päästöistä 0,77–10,3 % oli muodossa  $^{14}\text{CO}_2$ . Kahden kuukauden tarkkailujakson  $^{14}\text{CO}_2$ -muodon keskiarvoksi muodostui 3,8 % kaikista päästöistä (Snellman 1989). Muualla maailmassa suoritetuissa pidempi-aikaisissa tutkimuksissa on kuitenkin saatu paikoittain myös korkeampia tuloksia. Veres *et al.* (1995) toteuttivat vuosina 1988–1994 seurannan  $^{14}\text{C}$ :n kemiallisista muodoista Paksin ydinvoimalaitoksella Unkarissa. Paksin voimalaitos on Loviisan voimalaitoksen tavoin VVER-440 painevesilaitos. Kuuden vuoden seurantajakson aikana  $^{14}\text{CO}_2$ -muodon osuudeksi muodostui 6 % kokonaispäästöstä. Vuosihuoltojen aikana reaktorin ollessa sammutettuna olosuhteet primääripiirissä muuttuvat  $^{14}\text{CO}_2$ -muotoa suosiviksi (matalampi lämpötila, hapen läsnäolo) (Petit *et al.* 2012).

## 2.2. $^{14}\text{C}$ kulkeutuminen laitokselta ja vaikutukset ympäristöön

Loviisan voimalaitoksella kaasumaiset  $^{14}\text{C}$ -yhdisteet vapautuvat ilmaan suurimmaksi osaksi primääripiirin veden puhdistus- ja käsittelyoperaatioissa (Snellman 1989). Kaasumaisten yhdisteiden kulkeutumista laitoksen sisällä ei ole kuitenkaan tutkittu ja päästöjen yksityiskohtainen reitti ennen päästön päättymistä ilmanvaihtopiippuun on epäselvä. Laitoksen ilmapäästö vapautuu keskitetysti 110 metriä korkean ilmanvaihtopiipun kautta ilmakehään.



ja noin 10 % metaanista päätyy stratosfääriin (Schmidt 2004). Kulkeutumisen aikana päästö sekoittuu yhä suurempaan ilmamäärään ja päästö laimenee. Ilmavirtausten ansioista orgaanisessa muodossa oleva  $^{14}\text{C}$ -päästö sekoittuu vähitellen kosmisen säteilyn tuottamaan radiohiileen. UNSCREAR (2000)- raportin mukaan vuosittainen kosmisen säteilyn aiheuttama radiohiilen tuotto ilmakehässä on  $1,54 \times 10^{15}$  Bq. Kokonaismääräksi ilmakehässä on arvioitu  $12\,750 \times 10^{15}$  Bq ja aktiivisuuspitoisuus troposfäärissä on  $56,3 \times 10^{-3}$  Bq/m<sup>3</sup> ilmaa.

Loviisan voimalaitoksella raportoidaan tällä hetkellä kaikki  $^{14}\text{C}$ -päästöt ikään kuin ne kaikki olisivat  $^{14}\text{CO}_2$ -muodossa. Raportoitujen päästöjen perusteella lasketaan laitoksesta 100 kilometrin säteellä asuville henkilöille voimalaitoksen päästöistä aiheutuva laskennallinen efektiivinen säteilyannos. Loviisan voimalaitoksen päästöistä aiheutunut efektiivinen säteilyannos väestön yksilölle vuonna 2012 on esitetty taulukossa I. Taulukossa II on esitetty sadan kilometrin säteellä voimalaitoksesta asuvalle väestölle arvioitu kollektiivinen efektiivinen säteilyannos.

**Taulukko I.** Aikuisen yksilön arvioitu efektiivinen säteilyannos (Sv) vuonna 2012. (Guerfi 2013.)

Annostyyppi	Päästötie		
	Ilmastointipiippu	Turpiinihallin katto	Jäähdytysvesikanava
Ulkoinen	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Sisäinen	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Yhteensä	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Yhteensä	$1,8 \cdot 10^{-7}$		

**Taulukko II.** Arvioitu kollektiivinen efektiivinen säteilyannos (manSv) vuonna 2012. (Guerfi 2013.)

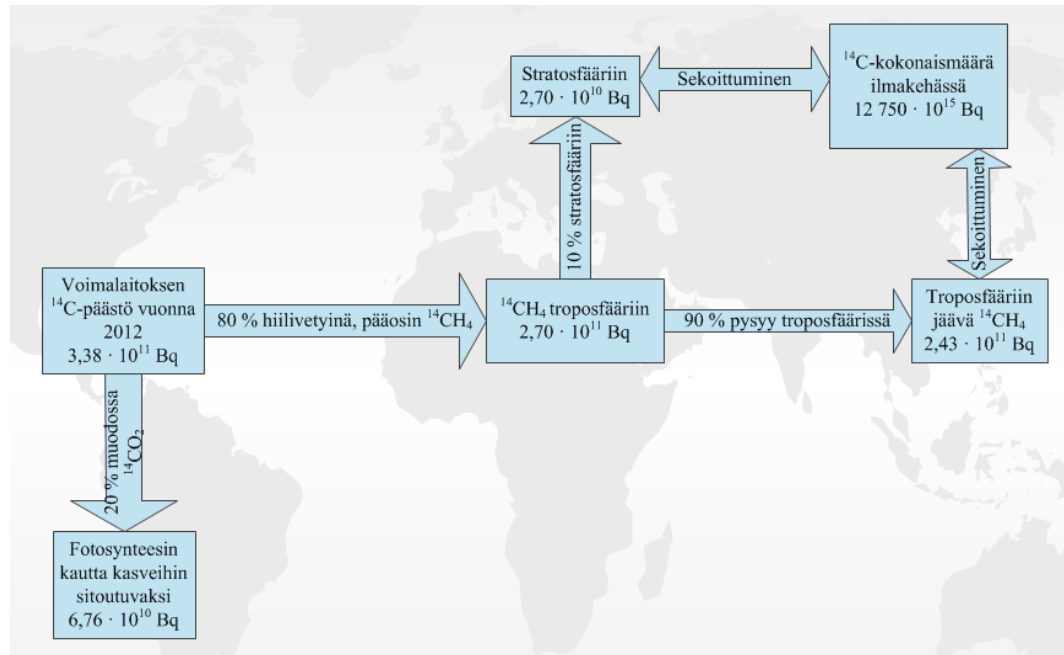
Annostyyppi	Päästötie		
	Ilmastointipiippu	Turpiinihallin katto	Jäähdytysvesikanava
Ulkoinen	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Sisäinen	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Yhteensä	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Yhteensä	$6,1 \cdot 10^{-3}$		

Taulukosta III nähdään, että molemmissa annoslaskelmissa suurinta annosta aiheuttanut nuklidi on ollut  $^{14}\text{C}$ . Laskennan perustana on kuitenkin raportointi, jossa kaikki  $^{14}\text{C}$  on konservatiivisesti raportoitu olevan ainoastaan muodossa  $^{14}\text{CO}_2$ . Kuten aiemmin on todettu, hiilidioksidimuotoinen  $^{14}\text{C}$  kulkeutuu kasvien yhteyttämisen kautta ihmiseen, kun taas  $^{14}\text{CH}_4$ -muodossa ja muissa hiilivetymuodoissa oleva  $^{14}\text{C}$  kulkeutuu kauas ja sekoittuu laajalti ilmakehään. Kun päästö lopulta hapettuu annoskulkeuman ihmiseen aiheuttavaan  $^{14}\text{CO}_2$ -muotoon, on päästö käytännössä kadonnut osaksi globaalia ilmakehän  $^{14}\text{C}$ -pitoisuutta. Loviisan voimalaitoksen päästöjen osalta tilannetta on hahmoteltu kuvassa 1.

**Taulukko III.** Tärkeimmät annosta aiheuttaneet nuklidit ja niiden osuus kokonaisannoksesta vuonna 2012. (Guerfi 2013.)

Yksilöannos		Kollektiivinen annos	
nuklidi	osuus	nuklidi	osuus
$^{14}\text{C}$	74 %	$^{14}\text{C}$	89 %
$^{41}\text{Ar}$	11 %	$^{41}\text{Ar}$	11 %
$^3\text{H}$	7 %	$^3\text{H}$	0,3 %

Unkarissa toteutettujen tutkimusten mukaan voidaan olettaa 94 % päästöistä olevan muussa kuin  $^{14}\text{CO}_2$ -muodossa (Veres *et al.* 1995). Mikäli tilanne olisi sama myös Loviisan voimalaitoksella, efektiivisiä annoksia arvioitaessa ihmisiin vaikuttavan  $^{14}\text{C}$ -päästön määrä pienenesi oleellisesti ja sitä kautta laskennan tulokset laskisivat. On arvioitu, että laitoksen lähialueen väestön laskennallinen efektiivinen säteilyannos pienenesi tällöin jopa 80 % (Guerfi 2013).



**Kuva 1.** Loviisan voimalaitoksen  $^{14}\text{C}$ -päästön kulkeutuminen ilmakehässä.

Uudella näytteenkeräysmenettelyllä, jossa hiilidioksidi adsorboituu kahteen erilliseen zeoliitilla täytettyyn putkeen, pyritään erottamaan hapettuneessa ja pelkistyneessä olomuodossa olevat  $^{14}\text{C}$ -päästöt toisistaan, jolloin päästön ympäristövaikutuksien määrittäminen olisi todenmukaisempaa.

### 3 ADSORPTIO

Adsorptiossa fluidi eli kaasu tai neste johdetaan kontaktiin huokoisen kiintoaineen kanssa. Fluidissa olevia molekyylejä kiinnittyy fluidin kanssa kosketuksessa olevien kiintoainepartikkelien pinnalle. Sitoutuvia molekyylejä kutsutaan adsorbaateiksi ja adsorbaatteja sitovia kiintoaineita adsorbenteiksi. Adsorptio on reversiibeli prosessi ja adsorbaatin irrottamista adsorbentista kutsutaan desorptioksi. Desorptio suoritetaan useimmiten jollakin seuraavista kolmesta prosessista: lämpökäsittelyllä (temperature swing process, TSA), painekäsittelyllä (pressure swing process, PSA) tai konsentraatiokäsittelyllä (concentration swing process, CSA). (Bart ja von Gemmingen 2005.)

#### 3.1. Adsorbentit

Tärkeimpiä teollisia adsorbentteja ovat happea sisältävät yhdisteet, kuten silikageeli, aktivoitunut alumiinioksidit ja zeoliitit sekä pääosin hiilestä muodostuvat adsorbentit, kuten aktiivihiili. Happea sisältävät adsorbentit ovat

hydrofiilisiä ja adsorboivat mieluiten poolisia molekyyliä, kun taas hiilipohjaiset adsorbentit soveltuvat parhaiten orgaanisten, poolittomien molekyylien adsorptioon. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

### **3.1.1. Aktivoidut alumiinioksidit**

Aktivoituja alumiinioksideja käytetään yleisesti jätevesien käsittelyssä ja vedenpuhdistuksessa muun muassa arsiinin, fosfaattien, kloridien ja fluoridien poistoon. Alumiinioksidit ovat erittäin hydrofiilisiä ja tämän ominaisuuden vuoksi niitä käytetään myös nestefaasissa kuivaamaan orgaanisia yhdisteitä, kuten bensiiniä, sykloheksaaneja ja kylmäaineita. Kaasufaasissa alumiinioksideita käytetään kuivausaineina niiden hyvän kapasiteetin takia. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Alumiinioksideita voidaan käyttää myös happamien kaasujen, kuten vetykloridin ja vetyfluoridin poistamiseen ilmasta sekä karbonyylisulfidin, hiilidioksidin, divetyksulfidin ja hiilisulfidin poistamiseen hiilivetyseoksista. Bartin ja von Gemmingenin (2005) mukaan aktivoidut alumiinioksidit vetävät puoleensa poolisia Lewis-emäksiä seuraavassa järjestyksessä: aromaattiset ja halogenoidut hiilivedyt < eetterit, esterit, ketonit < amiinit, alkoholit < karboksyylihapot.

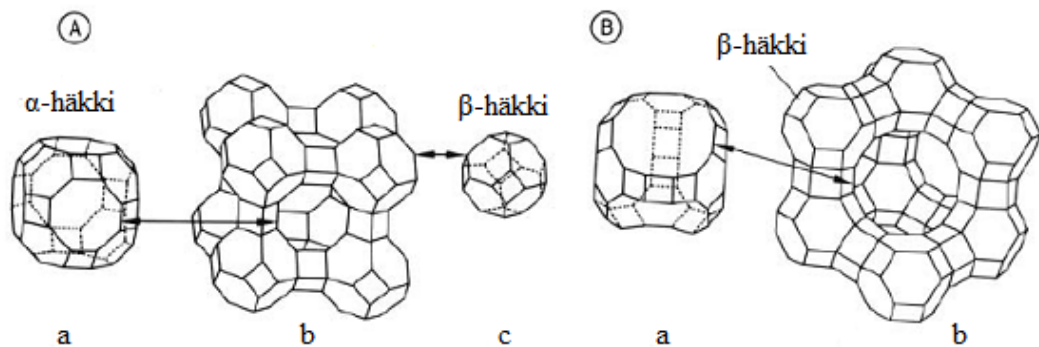
### **3.1.2. Silikageeli**

Silikageeli muodostuu piidioksidista ja vedestä. Veden poistamisen jälkeen sillä on erittäin hyvä adsorptiokapasiteetti vedelle ja muille poolisille yhdisteille. Silikageeli onkin yleisesti käytetty kuivausaine. Silikageeli voidaan kyllästä kobolttikloridilla, jolloin silikageeli on väriltään sinertävää ja muuttaa adsorboituneen kosteuden lisääntyessä väriään vähitellen vaaleanpunaiseksi. Silikageeli on helposti regeneroitavissa lämpötilakäsittelyllä lämmittämällä silikageeli noin 150 °C:n lämpötilaan.

Silikageelin alkujaan poolisen pinnan voi käsitellä poolittomaksi siirtämällä silikageelin pinnalle yhden molekyylin paksuisen kerroksen orgaanista ligandia. Tällaisella materiaalilla on useita käyttökohteita käänteiskromatografiassa. Silikageeliä voidaan käsitellä myös esimerkiksi amiineilla ja saada tehokkaasti hiilidioksidia ja divetyksulfidia adsorboivia materiaaleja. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

### 3.1.3. Zeoliitit

Zeoliitit ovat kiteisiä, hydrattuja aluminosilikaatteja, joilla on kolmiulotteinen piitetraoksidista ja alumiinitetraoksidista koostuva kehikkomainen rakenne (Bart ja von Gemmingen 2005). Jokainen alumiiniatomi aiheuttaa kiderakenteeseen negatiivisen varauksen, jonka kumoamiseen tarvitaan kationi. Kationeja ( $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) vaihtamalla voidaan määrittää zeoliittihäkin halkaisija ja Si/Al suhdetta muuttamalla voidaan vaikuttaa zeoliitin lämmönkestävyyteen, pinnan hydrofiilisyyteen tai hydrofobisuuteen, sekä happoisuuteen. Näin voidaan valmistaa zeoliitteja useisiin eri tarkoituksiin (Broach *et al.* 2012). Kuvassa 2 on esitetty laajalti käytössä olevat zeoliitit tyyppiä A, X ja Y.



**Kuva 2.** Zeoliittimolekyyliseulojen häkkirakenne.  
 A. Tyyppin A zeoliitti: a)  $\alpha$ -häkki, halkaisija 1,14 nm, suuaukko n. 0,43 nm; b) A-tyypin zeoliitin rakenne; c) katkaistu oktaedri,  $\beta$ -häkki, halkaisija 0,66 nm, suuaukko 0,25 nm.  
 B. Tyyppin X ja Y zeoliitti: a) suurin onkalo, halkaisija 1,16 nm, suuaukko 0,74 nm; b) X- ja Y-tyypin zeoliitin rakenne. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Zeoliittien säännöllisten huokosten ja aukkojen mitat ovat samaa suuruusluokkaa molekyylien halkaisijoiden kanssa. Riippuen zeoliitin tyyppistä ja sen huokoskanavista, molekyylit voivat joko tunkeutua zeoliitin aukkoihin tai seuloutua aukkojen ulkopuolelle. Molekyylin pääsyn rajoitteena toimii huokoskanavan pienimmän halkaisijan omaava huokonen tai aukko. Tämän ominaisuuden ansiosta zeoliitteja voidaan käyttää molekyyliseuloina. (Broach *et al.* 2012.)

Zeoliittien kehikkomainen rakenne sekä adsorboituvat molekyylit eivät todellisuudessa ole jäykkiä, vaan ne värähtelevät. Värähtely lisääntyy lämpötilan kasvaessa ja zeoliittien yhteydessä puhutaankin kineettisestä molekyylihalkaisijasta sekä efektiivisestä huokoskoosta. Esimerkiksi A, X ja Y-tyypin

zeoliiteissa esiintyvän  $\beta$ -häkin 6-kulmaisen renkaan kidehalkaisija on 0,22 nm. Kuitenkin huoneenlämmössä vesimolekyylit, joiden kineettinen halkaisija on 0,26 nm, pääsevät tunkeutumaan  $\beta$ -häkkiin. Efektiivinen huokoskoko on siis kidehalkaisijaa suurempi. (Broach *et al.* 2012.)

Selektiivisyytensä ansiosta zeoliiteilla on useita käyttökohteita, joista useimmat ovat erilaisia puhdistusprosesseja. Tyyppien A ja X zeoliitteja käytetään yleisesti hiilidioksidin ja rikkiyhdisteiden poistoon maakaasusta. Lisäksi zeoliitteja käytetään kuivauksessa ja poistokaasujen puhdistuksessa. Zeoliittia myydään kaupallisesti pääosin helmimäisinä rakeina sekä pellettinä (kuva 3). (Broach *et al.* 2012.)



**Kuva 3.** Pellettimuotoista zeoliittia.

### 3.1.4. Aktiivihiili

Aktiivihiili on erittäin huokoista, kiinteää materiaalia, joka pintaominaisuuksiensa ansiosta adsorboi orgaanisia ja poolittomia yhdisteitä. Aktiivihiili on rakenteeltaan amorfista, koostuen kiteistä sekä grafiittisäleiköstä. Aktiivihiiltä valmistetaan muun muassa puusta, koksista ja turpeesta. Kaasufaasioperaatioissa aktiivihiiltä käytetään rakeisena (kuva 4), kun taas nestefaasiin sekoitettava aktiivihiili on pulverimaista.



**Kuva 4.** Raemuotoista aktiivihiiltä.

Aktiivihiilen ominaispinta-ala on suurempi kuin muilla adsorbenteilla (taulukko IV) ja pinta on joko pooliton tai vain hiukan poolinen. Adsorboitumisessa vallitsee van der Waalsin voimat ja aktiivihiilen regenerointi on helppoa, sillä adsorbaatti ei kiinnity aktiivihiileen kovin voimakkaasti. Poolittomuutensa ansiosta aktiivihiili ei adsorboi juurikaan kosteutta. Aktiivihiili on maailmanlaajuisesti myydyin adsorbentti ja sen sovellutuksia ovat esimerkiksi sokerin värinpoisto sekä juoma- ja jätevesien käsittely. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

**Taulukko IV.** Yleisesti käytössä olevien adsorbenttien ominaispinta-aloja. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Adsorbentti	Ominaispinta-ala, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Aktivoidut alumiinioksidit	100–400
Silikageeli	100–850
Zeoliitit	350–1100
Aktiivihiili	200–4000

### 3.2. Adsorption teoria

Adsorptiossa adsorbaatin kiinnittyminen adsorbenttiin voi olla fysikaalinen tai kemiallinen ilmiö. Fysikaalista kiinnittymistä kutsutaan fysisorptioksi ja siinä hallitsevina voimina toimivat kaikkialla läsnä olevat Van der Waalsin voimat sekä

useat erilaiset elektrostaattiset voimat. Kemiallisessa kiinnittymisessä eli kemisorptiossa vallitsevat paljon vahvemmat voimat, kuten elektronin siirto tai elektronin jakaminen. Kemisorptiossa muodostuu kemiallisia sidoksia adsorbaatin ja adsorbentin välille. Nämä ominaisuudet tekevät kemisorptiosta erittäin spesifin erotusmenetelmän ja myös sen adsorptioenergiat ovat selvästi fysisorptiota suurempia (taulukko V). (Ruthven 2006.)

**Taulukko V.** Fysisorption ja kemisorption vertailua. (Ruthven 2006.)

Fysisorptio	Kemisorptio
Matala adsorptiolämpö (1,0...1,5-kertainen haihtumisen latenttilämpöön verrattuna)	Korkea adsorptiolämpö (yli 1,5-kertainen haihtumisen latenttilämpöön verrattuna)
Epäspesifinen	Spesifinen
Yksi- tai monitasoinen	Yksitasoinen
Ei adsorbaattien erottelua	Saattaa sisältää erottelua
Merkittävä vain suhteellisen matalissa lämpötiloissa	Mahdollista laajalla lämpötila-alueella
Nopea, aktivoimaton, reversiibeli	Aktivoitu, saattaa olla hidas ja irreversiibeli
Ei elektronin siirtymistä, kuitenkin adsorbaatin polarisoitumista saattaa esiintyä	Elektronin siirtyminen johtaa sidoksen muodostumiseen adsorbaatin ja adsorbentin välille

Kemisorption luonteesta johtuen kemisorptiossa adsorbaatti muodostaa yksitasoisen kerroksen adsorbentin pinnalle. Fysisorptiossa sen sijaan monitasoisen adsorbaattikerroksen muodostuminen on tavallista. Hyvin hienohuokoisien kiintoaineiden fysisorption huippukapasiteetti on suoraan verrannollinen mikrohuokosten tilavuuteen ja tämä kapasiteetti on paljon suurempi kuin yksitasoisella kerroksella saavutettu kapasiteetti. Kemisorptio-sovellutuksia käytetään yleisesti pienten epäpuhtausjälkien poistamiseen, kun taas ison mittakaavan prosesseissa hyödynnetään fysisorptiota. (Ruthven 2006.)

### 3.2.1. Adsorption termodynamiikka

Adsorptiossa tasapainoisotermin kuvaava tasapaino fluidifaasin konsentraation ja kiintoainefaasiin adsorboituneen konsentraation välillä tietyssä lämpötilassa. Kaasufaasin tapauksessa konsentraatio kaasufaasissa esitetään usein osapaineena. Henryn lain mukaan fysisorption tasapainoisotermin tulisi olla lineaarinen. Tätä kuvaavaa isoterminä kutsutaan Henryn vakioksi (Ruthven 2006)

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\partial q / \partial c)_T = K, \quad \lim_{p \rightarrow 0} (\partial q / \partial p)_T = K^1 \quad (4)$$

$c$	kaasufaasin konsentraatio, mol m <sup>-3</sup>
$K, K^1$	Henryn vakio, -
$q$	adsorbenttifaasin konsentraatio, mol m <sup>-3</sup>
$T$	lämpötila, K.

Henryn vakio on riippuvainen lämpötilasta van't Hoffin yhtälön mukaisesti (Ruthven 2006)

$$K = K_\infty e^{-\Delta U / (RT)}, \quad K^1 = K_\infty^1 e^{-\Delta H / (RT)} \quad (5)$$

$R$	universaali kaasuvakio, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$\Delta H$	entalpian muutos, J mol <sup>-1</sup>
$\Delta U$	sisäenergian muutos, J mol <sup>-1</sup> .

Adsorptio on yleisesti eksoterminen reaktio ja Henryn vakio pienenee lämpötilan laskiessa. Henryn laki pätee, kun kyseessä on adsorptio homogeeniselle pinnalle (homogeeniset pinnat ovat energioiltaan homogeenisiä ja jokaisessa adsorptio-kohdassa voi olla kerrallaan vain yksi molekyyli) ja adsorboituneen faasin konsentraatiot pysyvät pieninä. Lisäksi lakiin sisältyy oletus, että adsorboituneiden ja yhä fluidissa olevien molekyylien välillä ei esiinny vuorovaikutuksia eikä adsorptiokohdista synny kilpailua. Käytännön adsorptiosovellutuksissa käytetään kuitenkin korkeampia konsentraatioita ja adsorbenttiin kerääntyvä adsorbaattikuorma ylittää Henryn lain vaikutusalueen. Tällöin molekyylien väliset vuorovaikutukset aiheuttavat isotermin kaareutumista ja adsorptiolämmön vaihtelua. Tällöin tarvitaan tilannetta paremmin kuvaavia isotermejä. Bartin ja von Gemmingenin (2005) mukaan yleisesti käytettyjä, ideaalikaasulle ja heterogeeniselle adsorbentille sopivia, yhtälöitä ovat esimerkiksi Unilanin ja Langmuir-Freundlichin yhtälöt sekä tilastollinen menetelmä.

Homogeenisille pinnoille pätee Langmuirin yhtälö (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\Theta = \frac{q}{q_0} = \frac{1}{1+\phi/p} \quad (6)$$

$p$	paine, $\text{N m}^{-2}$
$q$	adsorbaatin pitoisuus tasapainotilassa, $\text{mol m}^{-3}$
$q_0$	adsorbaatin pitoisuus kyllästystilassa, $\text{mol m}^{-3}$
$\Theta$	pinnan peittoaste, -
$\phi$	pinta-adsorption kylläisyyspaine, $\text{N m}^{-2}$

jossa pinta-adsorption kylläisyyspaine  $\phi$  on Arrheniuksen yhtälön muotoa (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\phi = p_0 e^{A_F - H_a/(RT)} \quad (7)$$

$A_F$	Freundlichin tekijä, -
$H_a$	adsorptioentalpia, $\text{J mol}^{-1}$
$p_0$	adsorbaatin osapaine, $\text{N m}^{-2}$
$R$	universaali kaasuvakio, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Pinta-adsorption kylläisyyspaine  $\phi$  voidaan laskea myös tietylle referenssilämpötilalle  $T_0$  annetun kylläisyyspaineen  $\phi_0$  avulla (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\phi = \phi_0 e^{\left(\frac{H_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} \quad (8)$$

$T_0$	referenssilämpötila, K
$\phi_0$	pinta-adsorption kylläisyyspaine, kun $T = T_0$ , $\text{N m}^{-2}$

Langmuirin yhtälö voidaan esittää muodossa (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{p}{\phi} \quad (9)$$

Isotermin symmetriapiste sijaitsee nyt pisteessä  $\Theta = 1/2$  ja  $p = \phi$ . Kun pinnan peittoaste jää alhaiseksi, Langmuirin yhtälö lähestyy Henryn lakia.

Heterogeenisillä pinnoilla adsorptiopaikkojen energiat  $H_a$  vaihtelevat ja vaihteluväliä kutsutaan varianssiksi  $\varepsilon$ . Yksi heterogeeniselle pinnalle sopiva yhtälö on UniLan (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\Theta = \frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{1+[p/\phi]e^{\varepsilon/(RT)}}{1+[p/\phi]e^{-\varepsilon/(RT)}} \quad (10)$$

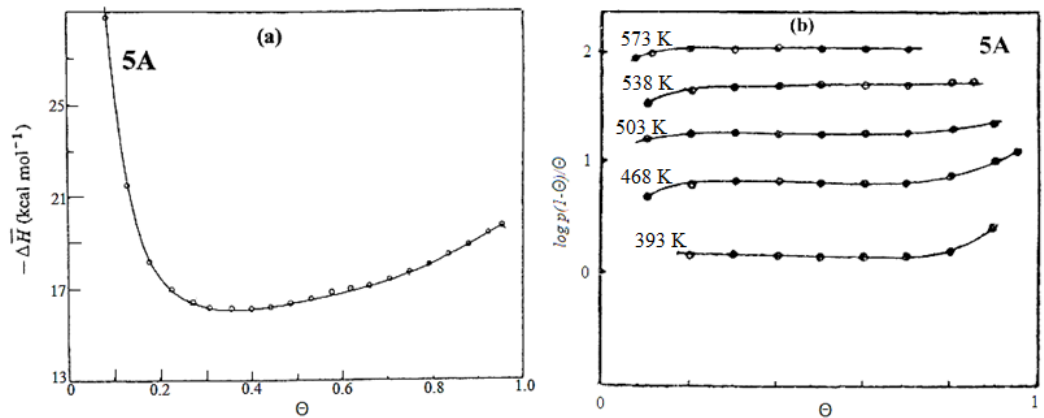
$\varepsilon$  adsorptioentalpian  $H_a$  vaihteluväli pinnalla, -.

UniLan-yhtälössä esiintyy siis homogeenistä pintaa kuvaavien muuttujien  $q_0$ ,  $\phi_0$  ja  $H_a$  lisäksi energisestä heterogeenisyydestä kertova muuttuja  $\varepsilon$ . Taulukossa VI on listattu joitain esimerkkejä 5A-zeoliitille.

**Taulukko VI.** UniLan-yhtälön muuttujia usealle eri komponentille 5A-molekyyliuseulassa, lämpötilassa  $T_0 = 273,15$  K. Vertaa:  $RT_0 = 2,27$  kJ/mol. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Molekyyli	$q_0$ , mol kg <sup>-1</sup>	$H_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\varepsilon$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\phi_0$ , bar
CO <sub>2</sub>	4,91	38,6	14,0	0,007
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,25	30,7	14,0	0,029
CO	3,35	27,4	5,2	0,937
CH <sub>4</sub>	3,66	17,6	3,5	4,70
N <sub>2</sub>	2,95	17,9	3,5	4,13
O <sub>2</sub>	3,93	13,0	2,2	21,6
H <sub>2</sub>	2,01	5,6	1,5	101,0

Pinnan hetero- tai homogeenisyys ei ole kuitenkaan täysin selvä ilmiö, sillä sitä määrittävät sekä pinnan energiatasojen vaihtelu  $\varepsilon$  sekä lämpövaihtelu  $RT$ . Korkeammassa lämpötiloissa ( $T > \varepsilon/R$ ) adsorbentin heterogeenisyys peittyy lämpövarähtelyn aiheuttaman adsorptiopaikkojen tasaisen täyttymisen alle (Ruthven 2006). Tällöin pinta muistuttaa ominaisuuksiltaan homogeenistä pintaa ja sille voidaan soveltaa Langmuirin yhtälöä homogeeniselle pinnalle (kuva 5).



**Kuva 5.** I<sub>2</sub>:n adsorptio 5A-zeoliittiin.  
 a) Adsorptiolämmön vaihtelu peittoasteen mukaan; b) Tasapainoisotermit viidessä eri lämpötilassa, vrt. yhtälö 9. (Ruthven 2006.)

Adsorption termodynamiikan tilastollinen mallinnus sopii häkkirakenteisille adsorbenteille (zeoliittimolekyyliseulat). Mallinnus perustuu oletukseen, jossa adsorbenttin ja adsorbaatin väliset vuorovaikutukset noudattavat Henryn lakia ja kylläisyysmaksimin määrittää mikrohuokostilavuuden ja adsorbaatin molekyyli-tilavuuden osamäärä. Esimerkiksi A-tyyppin zeoliitin huokosverkosto koostuu erillisistä häkeistä, jotka kytkeytyvät toisiinsa ikkunoiden kautta ja suurin osa sisäänsuljetuista molekyyleistä pysyy häkkien sisäpuolella. Tällöin kylläisyysmaksimi vastaa adsorbenttin häkkeihin mahtuvien adsorbaattimolekyylien maksimimäärää. Isotermi saa muodon (Ruthven 2006)

$$\bar{q} = \frac{K^1 p + A_2 (K^1 p)^2 + \dots + A_s (K^1 p)^s / (s-1)!}{1 + K^1 p + \dots + A_s (K^1 p)^s / s!} \quad (11)$$

$A_s$  korjaustermi, -

$s$  adsorbaattimolekyylien määrä häkissä, -

jossa esiintyvä muuttuja  $A_s$  saadaan  $s$ -määrälle sorbaattimolekyylijä, joiden efektiivinen tilavuus on  $\beta$  ja häkin vapaa tilavuus  $v$ , yhtälöstä (Ruthven 2006):

$$A_s = [(1 - s\beta/v)/(1 - \beta/v)] \quad (12)$$

$s$ :n maksimiarvo saadaan yhtälöstä (Ruthven 2006)

$$q_s = s_{max} \leq v/\beta \quad (13)$$

jossa  $s_{max}$  on kokonaisten adsorbaattimolekyylien maksimimäärä häkin sisällä. Tilastollinen menetelmä on osoittautunut Ruthvenin (2006) mukaan toimivaksi tutkiessa seosten isotermejä 5A- ja 13X-zeoliiteissa.

### 3.2.2. Adsorption entalpia

Edellä todettiin, että lämpötilan ollessa tarpeeksi korkea, jopa energialtaan heterogeenisen pinnan adsorptioentalpia  $H_a$  on vakio. Tällöin kaikki adsorptio-paikat täyttyvät tasaisesti. Matalammissa lämpötiloissa energioiden vaihtelu  $H_a \pm \varepsilon$  aiheuttaa kuitenkin sen, että eri molekyylit adsorboituvat eri tavalla eri energiatasoille. Differentiaalinen isosteerinen adsorptiolämpö  $H_a$  saadaan nesteytymisen vakiolämmön (alikiittisille yhdisteille)  $H_L$  ja sitoutumislämmön  $H_b$  yhdistelmänä (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$H_{a1} = H_L + H_b \quad (14)$$

$H_{a1}$	differentiaalinen isosteerinen adsorptiolämpö, J mol <sup>-1</sup>
$H_b$	sitoutumislämpö, J mol <sup>-1</sup>
$H_L$	alikiittisten yhdisteiden nesteytymislämpö, J mol <sup>-1</sup> .

Jokainen yhtälön 14 tekijä noudattaa Clausius-Clapeyronin yhtälöä kemiallisesta tasapainosta vakiopeittoasteessa (isosteeriset olosuhteet)

$$H_x = -R \frac{\partial \ln\left(\frac{p_x}{p_0}\right)_{q=vakio}}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (15)$$

$x$	alaindeksi $a1, L, b, -$
$p_a$	adsorbaatin tasapainopaine, Pa
$p_b$	$\varphi$ adsorbaatin tasapainopaineen ja nesteen kylläisyyspaineen osamäärä ( $p_a/\phi_L$ ), Pa
$p_L$	$\phi_L$ nesteen kylläisyyspaine, Pa.

Differentiaalinen isosteerinen adsorptioentalpia voidaan määrittää kokeellisesti tasapainosuorista (osapaine piirrettynä logaritmisena  $1/T$ :n funktiona). Esimerkkejä adsorptio- ja sitoutumisententalpioista on esitetty taulukossa VII.

**Taulukko VII.** Adsorptioentalpiat  $\Delta H$  ja sitoutumisententalpiat  $\Delta H_B$  hiilimonoksidille, hiilidioksidille ja vedelle zeoliittimolekyyliseulassa 13X. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Adsorbaatti	Dipolimomentti, D	$\Delta H_i$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{B,i}$ , kJ mol <sup>-1</sup>
CO	0,1	24	17,9
CO <sub>2</sub>	0,0	46	20,7
H <sub>2</sub> O	1,8	95	54,3

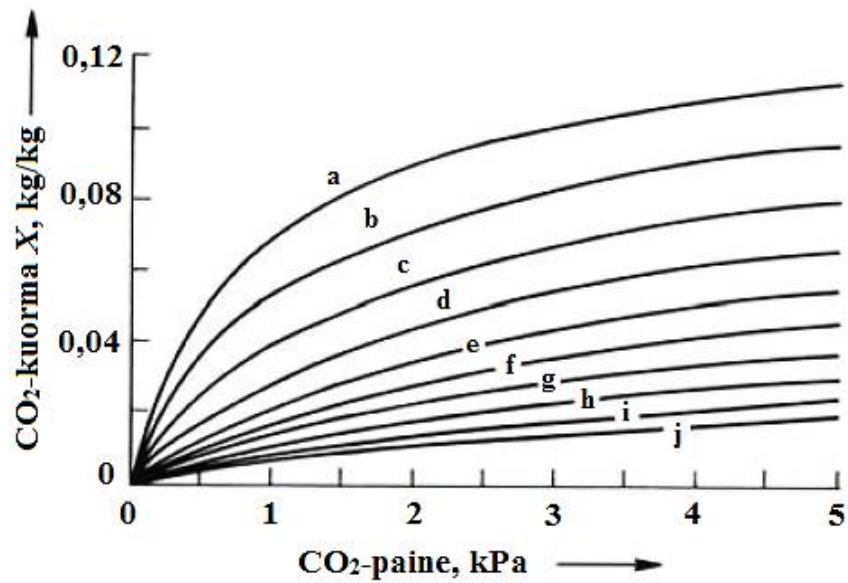
Heterogeenisillä pinnoilla differentiaalinen isosteerinen adsorptioentalpia riippuu yleensä matalilla lämpötiloilla pinnan peittoasteesta seuraavasti (Langmuir L, UniLan UL, oletuksena  $q=vakio$ ) (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$H_{a1}(\Theta) = \begin{cases} H_{a1} = vakio & (L) \\ H_{a1} + \varepsilon - 2\varepsilon\Theta & (UL) \end{cases} \quad (16)$$

Ruthvenin (2006) mukaan adsorbaattikuorman kasvaminen adsorbentissä vaikuttaa pienillä molekyyileillä adsorptiolämpöä laskevasti, kun taas suurilla poolittomilla molekyyileillä adsorptiolämpö kasvaa kuorman kasvaessa.

### 3.2.3. Usean komponentin seokset

Käytännön sovelluksissa fluidi sisältää aina useita adsorboituvia yhdisteitä. Varsinkin vesihöyry adsorboituu voimakkaasti happea sisältäviin adsorbentteihin ja vähentää adsorptiokapasiteettia. Kuvassa 6 on esitetty molekyyyliseulassa ennen adsorptiota olleen jäännösveden merkittävä vaikutus adsorboituvan hiilidioksidin tasapainokuorman 25 °C:n lämpötilassa.



**Kuva 6.** Jäännösveden vaikutus hiilidioksidin adsorptiokapasiteettiin 5A-molekyyliseulassa. Jäännösveden määrät ovat seuraavat:  
 a)  $X_{H_2O} = 0$  g/g; b)  $X_{H_2O} = 0,01$  g/g; c)  $X_{H_2O} = 0,02$  g/g; d)  $X_{H_2O} = 0,03$  g/g;  
 e)  $X_{H_2O} = 0,04$  g/g; f)  $X_{H_2O} = 0,05$  g/g; g)  $X_{H_2O} = 0,06$  g/g; h)  $X_{H_2O} = 0,07$  g/g;  
 i)  $X_{H_2O} = 0,08$  g/g; j)  $X_{H_2O} = 0,09$  g/g. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Usean komponentin seoksien tasapainoa kuvataan usein laajennetulla Langmuirin yhtälöllä, jossa alaindeksi  $i$  viittaa käsiteltävään yhdisteeseen ja alaindeksi  $j$  muihin fluidin yhdisteisiin (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$\Theta_i = \frac{q_i}{q_0} = \frac{p_i/\phi_i}{1 + \sum_{j=1}^n p_j/\phi_j} \quad (17)$$

Adsorbaatin kokonaiskuorma saadaan näin ollen (Bart ja von Gemmingen 2005)

$$q = q_0 \sum_{j=1}^n \Theta_j \quad (18)$$

Myös tilastollisen mallin voi suoraan laajentaa koskemaan useamman komponentin systeemejä. Tämä sovellutus on Ruthvenin (2006) mukaan osoittanut toimintansa ainakin  $CH_4$ - $CO_2$  seoksen kuvaamisessa 5A ja 13X-zeoliiteissa kohotetuissa paineissa.

### 3.2.4. Adsorptio kinetiikka

Kinetiikalla tarkoitetaan yleensä nopeutta, jolla systeemi saavuttaa termodynaamisen tasapainon. Adsorptiossa aineensiirrossa fluidista adsorbenttiin, adsorbaatin tulee ensin diffundoitua pellettä ympäröivän pintafilmin läpi. Tämän

jälkeen adsorbaatti diffundoituu partikkelien makrohuokosten läpi ja lopulta mikrohuokosiin, eli häkkien sisälle.

Diffuusio mikrohuokosiin riippuu molekyylien satunnaisesta liikkeestä. Diffuusiokertoimen voi esittää Fickin ensimmäisen lain mukaisesti (Ruthven 2006)

$$J = -D \frac{\partial q}{\partial z} \quad (19)$$

$D$	diffusiviteetti, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$J$	diffuusiovuo, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$q$	konsentraatio adsorbenttifaasissa, $\text{mol m}^{-3}$
$z$	välimatkakoordinaatti, m

Yhtälön 19 oletuksena on, että aineensiirron ajavana voimana olisi konsentraatiogradientti. Termodynaamisen näkökulman mukaan ajavana voimana tulisi kuitenkin olla kemiallisen potentiaalin gradientti (Ruthven 2006)

$$J = -Bq \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad (20)$$

$B$	molekyylien liikkuvuus, $\text{m N}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu$	kemiallinen potentiaali, $\text{J mol}^{-1}$

jossa esiintyvä kemiallinen potentiaali saadaan olettaen ideaalikaasufaasi:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p \quad (21)$$

$\mu_0$	kemiallisen potentiaalin standardiarvo, $\text{J mol}^{-1}$ .
---------	---

Yhtälöistä 19, 20 ja 21 saadaan esitys Fickin diffusiviteetille

$$D = BRT \frac{d \ln p}{d \ln q} = D_0 \frac{d \ln p}{d \ln q} \quad (22)$$

Tämä esitystapa ei kuitenkaan toimi zeoliiteissa, mikäli diffundoituvat molekyylit ovat niin suuria etteivät ne mahdu liikkumaan toistensa ohitse häkkirakenteessa (Ruthven 2006). Tällaisessa tapauksessa puhutaan huonosti tunnetusta

jonodiffuusiosta, sillä zeoliitin häkkirakenne pakottaa molekyylit liikkumaan ikään kuin helminauhassa (Kärger 2008).

### **3.3. Desorptio ja regenerointi**

Kyllästetyt adsorbentit voidaan regeneroida lämpötilamuutosten, painemuutosten tai konsentraatiomuutosten avulla. Desorboituva adsorbaatti on mahdollista kerätä talteen regeneroinnin aikana. Usein adsorbaatit irtoavat hyvin adsorbentista lämpötilaa nostamalla, painetta alentamalla tai konsentraatiota pienentämällä, mutta jotkut hiilipohjaiset adsorbentit saattavat vaatia uudelleen aktivoinnin ennen seuraavaa käyttökertaa. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

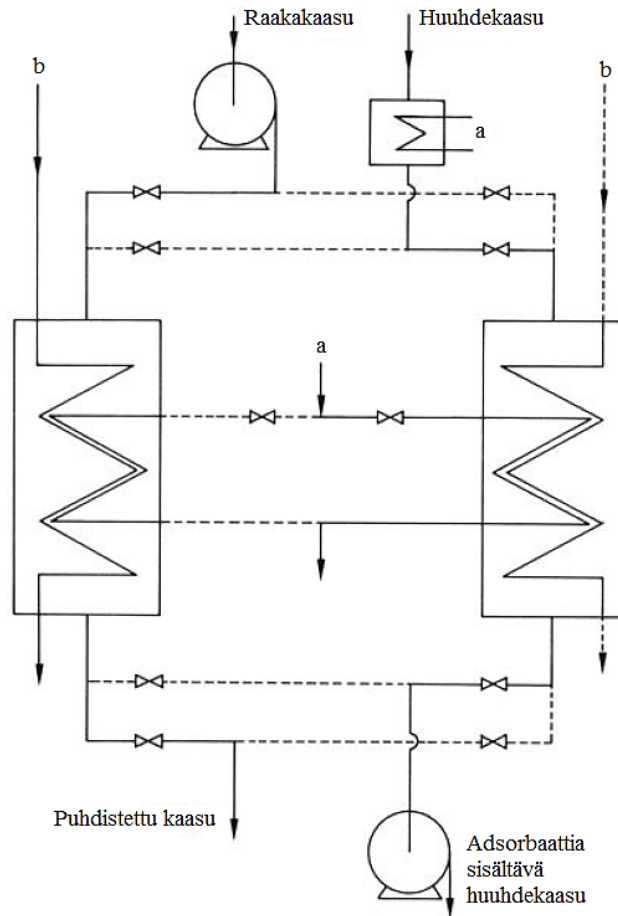
Eri adsorptioprosessit on nimetty niiden regenerointitavan mukaan: korkeisiin lämpötiloihin perustuva prosessi on nimeltään temperature swing adsorptio (TSA) kun taas paineen alentamiseen perustuvaa prosessia kutsutaan pressure swing adsorptioksi ja konsentraatiomuutoksiin perustuvaa composition swing adsorptioksi (CSA). Joskus regenerointi voi perustua useampaan samanaikaiseen tapahtumaan, kuten käytettäessä kuumaa höyryä regeneroinnissa. Tällöin höyry toimii sekä lämpötilaa nostavana että adsorbaattia konsentraatioeron avulla irrottavana elementtinä.

#### **3.3.1. Temperature Swing -Adsorptio, TSA**

Temperature Swing -adsorptiossa adsorptio tapahtuu matalassa ja desorptio korkeassa lämpötilassa. Adsorbentin adsorptiokapasiteetti on riippuvainen lämpötilasta adsorptiotasapainon mukaisesti. Lämpötilaa nostettaessa adsorbentin kapasiteetti pienenee ja adsorbaattia alkaa vapautua. Tarpeeksi suurella lämpötilannostolla on mahdollista saada käytännössä kaikki adsorbaatti irtoamaan. (Broach *et al.* 2012.)

Adsorbentin lämmitys tapahtuu joko epäsuorasti ulkoisen lämmitysvaijan ja sisäisten lämmityselementtien avulla tai suorasti kuuman kaasun avulla. Temperature swing prosessi on tehokas tapauksissa, joissa adsorbentin sitoutuminen laskee merkittävästi lämpötilan noustessa, kuten veden sitoutumisessa zeoliittimolekyyliseulaan.

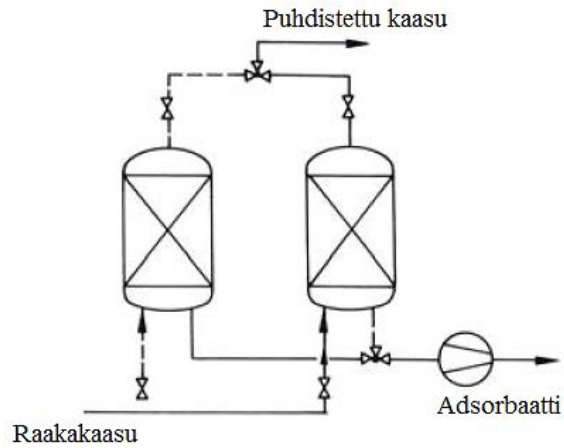
Kuvassa 7 on esitetty esimerkki adsorptioyksiköstä, jossa toisen adsorbentti-yksikön ollessa käytössä toinen regeneroituu. Regenerointi tapahtuu lämmittämällä yksikköä yksikön sisäisellä lämmönsiirtimellä sekä johtamalla yksikköön kuumennettua huuhtekaasua. Regeneroinnin jälkeen yksikkö jäädytetään ja raakakaasu linjataan regeneroidulle yksikölle, jolloin toisen yksikön regenerointi voi alkaa. (Bart ja von Gemmingen 2005.)



**Kuva 7.** Adsorptioyksikkö, jossa regenerointi tapahtuu temperature swing- adsorptiolla. a) Lämmitys; b) Jäähdytys. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

### 3.3.2. Pressure Swing -Adsorptio, PSA

Pressure swing -adsorptiossa lämpötila pidetään samana kuin adsorption aikana ja painetta alennetaan. Adsorptio on voinut tapahtua korotetussa paineessa, jolloin paineenalennus aikaansaadaan vapauttamalla ylipaine. Muissa tapauksissa paineenalennus täytyy toteuttaa vakuumpumpulla. Kuvassa 8 on esitetty pressure swing-prosessilla regeneroitava adsorptioyksikkö, jossa paineenalennus tapahtuu vakuumpumpulla.

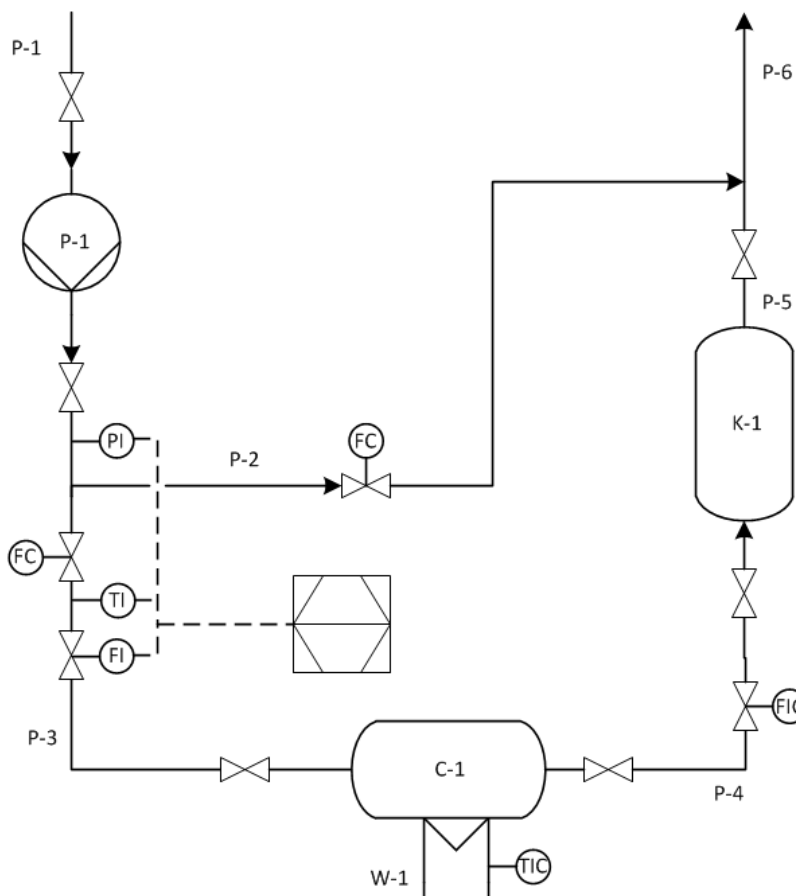


**Kuva 8.** Adsorptioyksikkö, jossa regenerointi tapahtuu pressure swing- adsorptiolla. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Pressure swing -adsorption käyttö on perusteltua silloin kun adsorbaatin sitoutuminen riippuu suuresti paineesta. Paineenlennus tapahtuu nopeasti ja täten regenerointikin on verrattain nopeaa. Lisäksi käyttökustannukset ovat usein TSA:ta alhaisemmat, sillä prosessi ei vaadi suurta määrää lämpöenergiaa. Kustannuksia syntyy kuitenkin pumpun käyttämästä sähköstä. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

## 4 HIILIDIOKSIDIN EROTUS LAITOKSEN PÄÄSTÖ-ILMASTA MOLEKYYLISEULALLA

Loviisan voimalaitoksella alettiin vuonna 1989 kerätä hiilidioksidi ja vesi laitoksen poistoilman näytevirtauksesta 5A-tyyppin zeoliittiin. Menetelmä validoitiin käyttämällä standardisoitua  $^{14}\text{CO}_2$ -kaasua ja purkusaalis oli lähes 100 %. Näytteenkeräysmenettelyt ovat pysyneet melko muuttumattomina 14 vuoden aikana, mutta desorptioon ja regenerointiin liittyvät menettelyt ovat vaihdelleet. Ennen kaksoisputkikeräyksen aloittamista käytetyn näytteenkeräyslaitteiston yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty kuvassa 9.



**Kuva 9.** Käytössä olleen ilmanäytteenkeräyslaitteiston virtauskaavio.

Näyteilma pumpataan laitteistolle ilmanvaihtopiipun näytteenkeräimeltä putkilinjaa P-1 pitkin. Pumpun jälkeen putkessa on kammio, jossa on paineanturi. Tämän jälkeen putki haarautuu ohivirtaukseen (putkilinja P-2) ja varsinaiseen näytevirtaukseen (putkilinja P-3). Ohivirtausta ja näytevirtausta säädetään

neulaventtiilein ja putkilinjassa P-3 on lämpötila- ja kosteusanturi sekä virtausmittari. Näytevirtaus ohjautuu reaktorille (C-1), joka on putkiuunilla lämmitetty, katalyytillä tiiviisti täytetty putki. Katalyyttinä putken molemmissa päissä on kuparioksidikatalyyttiä ja putken keskellä palladiumoksidi- ja platinaoksidikatalyyttiä. Putken lämpötila pidetään putkiuunin avulla 600 °C:ssa. Reaktorissa ilmavirran sisältämät häkä, vety ja hiilivedyt poltetaan hiilidioksidiksi ja vedeksi.

Reaktorin jälkeen linjassa on rotametri, jolla voidaan tarkistaa virtauksen tasaisuus reaktorin läpi. Rotametrin jälkeen ilma jatkaa zeoliitilla täytettyyn putkeen, joka on kuvassa 5 merkitty tunnuksella K-1. Ilman sisältämä hiilidioksidi ja vesi adsorboituvat putken sisältämään zeoliittiin ja jäännösilma sekoittuu putkilinjan P-5 jälkeen ohivirtaukseen ja tämän jälkeen ilma poistuu takaisin ilmastointipiippuun putkilinjaa P-6 pitkin. Laitteistolta kerätään virtaus-, lämpötila-, kosteus- ja painetiedot tietokoneelle, joka laskee keräyksen aikana laitteiston läpi menneen ilmamäärän sekä zeoliittiputkeen kertyneen vesimäärän. Zeoliittiputki vaihdetaan uuteen siten, että putkeen kertynyt vesimäärä pysyy välillä 2-10 g. Yleensä tämä vaihtoväli on ollut yksi viikko. Vanha putki viedään laboratorioon desorboitavaksi ja regeneroitavaksi.

Uudessa koejärjestelyssä olemassa olevaan näytteenkeräyslaitteistoon lisättiin zeoliittiputki myös ennen reaktoria, jolloin tavoitteena on kerätä ilmasta ainoastaan hiilidioksidi tähän ensimmäiseen putkeen. Häkä ja hiilivedyt jatkavat matkaa reaktorille ja adsorboituvat reaktorin jälkeiseen zeoliittiputkeen. Näin ensimmäisestä putkesta puretusta hiilidioksidista saataisiin analysoitua  $^{14}\text{C}$ -muodossa olevan  $^{14}\text{C}$ :n määrä ja jälkimmäisestä putkesta muissa muodoissa olevan  $^{14}\text{C}$ :n määrä. Uutta koejärjestelyä käsitellään tarkemmin kokeellisessa osuudessa (kappale 7.1.).

#### **4.1. Zeoliittien 4A, 5A ja 13X käyttö $\text{CO}_2$ :n ja $\text{CH}_4$ :n erotuksessa**

$\text{CO}_2$ :n keräämiseen on Loviisan voimalaitoksella käytetty 5A-tyypin zeoliittia. Uutta, hiilidioksidin ja hiilivedyt erittelevää keräysjärjestelyä varten tuli kuitenkin selvittää eri zeoliittityyppien ominaisuudet  $\text{CO}_2$ :n ja  $\text{CH}_4$ :n sekä muiden hiilivetyjen erotuksessa. Ihanteellinen zeoliittityyppi ensimmäiseen keräysputkeen adsorboisi hiilidioksidin ilmasta mahdollisimman täydellisesti ja jättäisi metaanin

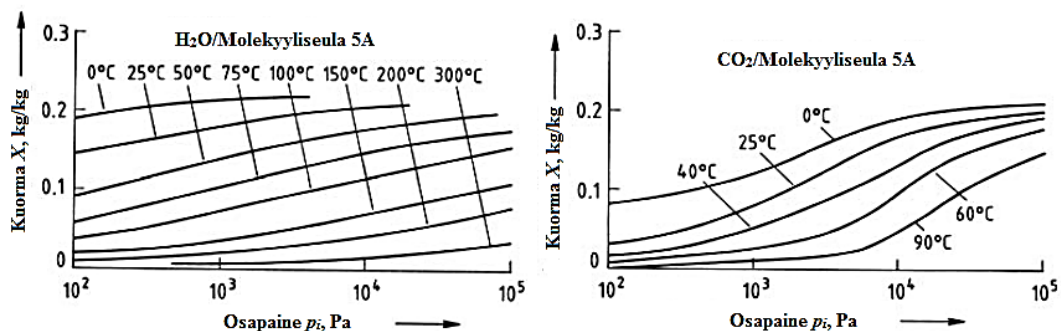
ja muut hiilivedyt seulan ulkopuolelle. Jälkimmäisen putken kohdalla valintaperusteena olisi ainoastaan zeoliitin kyky sitoa hiilidioksidia.

Hiilidioksidin adsorptiosta eri zeoliittityyppeihin on tehty paljon tuloksiltaan eriäviä tutkimuksia. Sahan *et al.* (2010) tutkimuksessa 5A oli yleisesti todettu hyväksi vaihtoehdoksi hiilidioksidin adsorptioon ilmasta ja Merelin *et al.* (2008) tutkimuksessa vertailtaessa 13X-tyypin ja 5A-tyypin zeoliittia, 5A antoi parempia tuloksia hiilidioksidin adsorptiosuhteen osalta. Siriwardanen *et al.* (2001) tutkimuksessa vastaavasti oli vertailtu 4A- ja 13X-tyypin zeoliitteja ja 13X:n kapasiteetti oli osoittautunut paremmaksi. Näiden tulosten perusteella 5A olisi paras valinta hiilidioksidin adsorptioon. Kuitenkin Hardien *et al.* (2005) tutkimuksessa oli vertailtu sekä 4A-, 5A- että 13X-tyypin zeoliitteja hiilidioksidin adsorptiossa ja parhaat tulokset oli saavutettu 13X-zeoliitilla. Eri tutkimuksissa saadut tulokset eivät ole kuitenkaan täysin vertailukelpoisia keskenään, sillä koejärjestelyt ovat eronneet toisistaan huomattavasti esimerkiksi adsorptioolosuhteiden (paine, lämpötila) osalta.

Maakaasun puhdistusprosesseista saadun kokemuksen mukaan zeoliitit sopivat hyvin hiilidioksidin poistoon maakaasusta. Hiilidioksidin ja metaanin molekyylikoot eivät eroa toisistaan adsorption kannalta merkittävästi ja erotus perustuukin pääosin tasapainoisotermin ja kinetiikan eroihin. Ruffordin *et al.* (2012) keräämän taulukkotiedon mukaan 13X-tyypin zeoliitin sekä kineettinen että tasapainotilan selektiivisyys ovat 5A-tyypin zeoliittia parempia. Näiden tietojen perusteella 13X-zeoliitti olisi hyvä valinta ensimmäisen putken täyttömateriaaliksi. Koekeräyksiä suoritettiin kuitenkin kolmella eri zeoliittityypillä (4A, 5A ja 13X), jotta löydettäisiin ideaalisin adsorbentti ilmanäytteenkeräysjärjestelmän olosuhteisiin.

#### **4.2. Adsorptiota häiritsevät tekijät**

Näytteenkeräyslaitteisto sijaitsee voimalaitoksella huonetilassa, jonka lämpötila saattaa kesäisin nousta normaalista huonelämpötilasta lähemmäs 30 °C:ta. Kesän helleaallot aiheuttavat lämpötilan nousua myös laitoksen muihin tiloihin ja laitteistolle tulevan näyteilmankin lämpötila voi olla paikoin korkea. Toimintaylipaine laitteistossa on vain 0,1-0,2 bar. Kuvasta 10 nähdään paineen ja lämpötilan vaikuttavan suuresti adsorptiokapasiteettiin.



**Kuva 10.** Paineen ja lämpötilan vaikutus veden ja hiilidioksidin sitoutumiseen 5A-molekyyliseulassa. (Bart ja von Gemmingen 2005.)

Näytteenkeräyslaitteistossa kerätään myös ilmassa oleva vesihöyry molekyyliseulaan. Tämän vaikutusta adsorptiokapasiteettiin käsiteltiin jo aiemmin (kappale 3.2.3.). Veden adsorption takia keräysjakson aikana tulee huolehtia siitä, ettei veden määrä näyteputkessa nouse liian korkeaksi.

Lisäksi keräys on mitoitettava siten, ettei adsorptiokapasiteetti täyty liian suuren hiilidioksidimäärän takia. Ilmassa on ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden vuoksi hiilidioksidia noin 390 ppm (Dlugokency ja Tans 2013). Tämän perusteella näytteenkeräysputkeen adsorboituu suurimmillaan noin 0,76 grammaa ilman luonnollista hiilidioksidia, mikäli näytemäärä on yksi kuutio ilmaa. Lisäksi putkeen adsorboituu radioaktiivinen hiilidioksidi, jonka massa saadaan  $^{14}\text{C}$ -massan avulla seuraavasti

$$m_{CO_2} = \frac{m_{C-14}}{M_{C-14}} M_{CO_2} \quad (23)$$

$m_{CO_2}$  hiilidioksidin massa, g

$M_{CO_2}$  hiilidioksidin moolimassa, g mol<sup>-1</sup>

$m_{C-14}$   $^{14}\text{C}$ :n massa, g

$M_{C-14}$   $^{14}\text{C}$ :n moolimassa, g mol<sup>-1</sup>.

$^{14}\text{C}$ -massa saadaan mitatuista aktiivisuustuloksista seuraavalla yhtälöllä (Sandberg ja Paltemaa 2002)

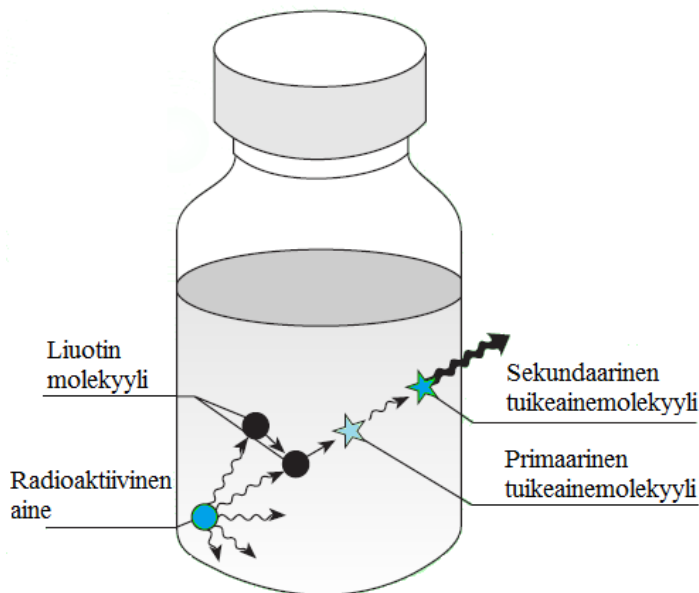
$$m_{C-14} = \frac{A M_{C-14}}{\frac{\ln 2}{T_{1/2}} N_A} \quad (24)$$

$A$	aktiivisuus, Bq
$N_A$	Avogadron luku, mol <sup>-1</sup>
$T_{1/2}$	<sup>14</sup> C:n puoliintumisaika, s.

Mikäli mitattu <sup>14</sup>C-aktiivisuus yhdessä kuutiossa ilmaa olisi 200 Bq, radioaktiivista hiilidioksidia adsorboituisi t noin 4 µg. Näytteenkeräysputkessa on zeoliittia yli 100 g, jolloin tavallisen ja radioaktiivisen hiilidioksidin yhteenlaskettu kuorma putkessa yhden kuution ilmamäärällä olisi alle 0,01 grammaa hiilidioksidia per gramma zeoliittia.

## 5 $^{14}\text{C}:\text{N}$ MÄÄRITYS NESTETUIKELASKURILLA

$^{14}\text{C}$  on matalaenerginen beetasäteilijä ja sen mittaamiseen käytetään usein nestetuikelaskuria. Näyte liuotetaan nestetuikeliuokseen, joka säteilyenergian vaikutuksesta emittoi fotoneita. Näyte ja tuikeaine sekoitetaan homogeeniseksi seokseksi, johon ei saa jäädä saostumia eikä väriä. Näytteelle on oikean nestetuikeaineseoksen lisäksi valittava oikeanlainen pullo. Näyte mitataan joko muovisessa tai lasisessa nestetuikepullossa, joista muovinen pullo aiheuttaa pienemmän taustan mittaukselle. Lasiset pulloet sisältävät aina jonkin verran luonnon nuklidia  $^{40}\text{K}$ , joka aiheuttaa mittaukseen lievästi kohonneen taustan. Kuitenkin herkästi haihtuvat aineet voivat päästä karkaamaan muovipullon seinämien läpi, jolloin lasipullon käyttö on perusteltua. Tuikeaineseokset sisältävät yleensä kahta erilaista orgaanista liuotinta, joista ensimmäinen siirtää tehokkaasti elektroneja ja toinen on tuikahtava liuotin, joka vapauttaa viritysenenergiansa valona. Tämä prosessi on kuvattu kuvassa 11. (Ikäheimonen *et al.* 2002.)



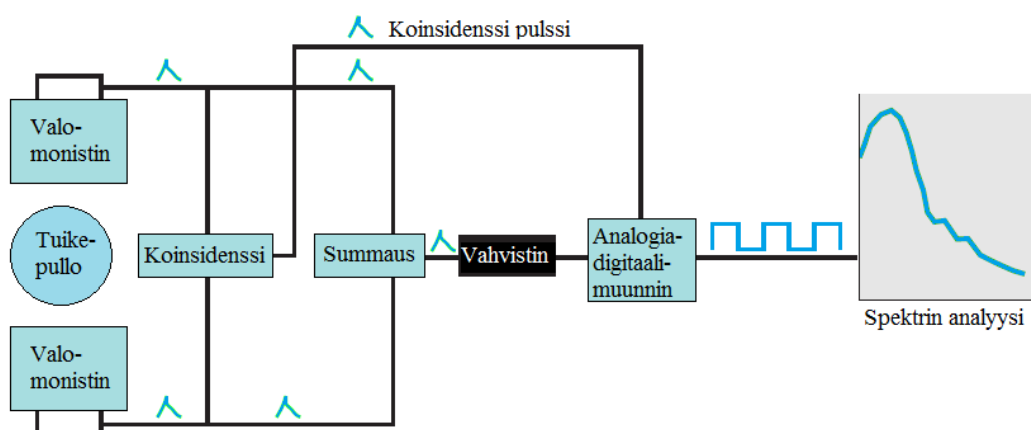
**Kuva 11.** Radioaktiivisen aineen lähettämä säteilyenergia (esim. beetahiukkanen) virittää liuotinmolekyylin, jolta energia siirtyy tuikeainemolekyylille. Tämä molekyyli vapauttaa viritystilansa valona ja toinen tuikeaineen molekyyli muuntaa aallonpituuden sopivaksi. (Ikäheimonen *et al.* 2002.)

Beetahajoamisen energia jakautuu neutronille ja beetahiukkaselle, joista vain beetahiukkanen havaitaan. Beetaspektri on jatkuva alkaen nollost ja päättyen

kunkin isotoopin maksimienergiaan ( $E_{\max}$ ). Nestetuikelaskennassa yli 100 keV:n energian omaavien beetahiukkasten laskentatehokkuus on välillä 90-100 % (Kellerin (2007) mukaan  $^{14}\text{C}$ :n  $E_{\max} = 156,5$  keV), kun matalammille energioille tehokkuus on vain 10-60 %. Laskentatehokkuuden laskun aiheuttaa vaimentuminen: valontuikahdus voi adsorboitua esimerkiksi liuottimeen ja jäädä havaitsematta. (Ikäheimonen *et al.* 2002.)

### 5.1. Nestetuikelaskurin (LSC liquid scintillation counter) toimintaperiaate

Nestetuikelaskurissa näytepullo siirtyy valomonistinputkien (2-3 kappaletta) eteen ja pullosta emittoituu fotoneita näkyvän valon aallonpituudella (kuva 11). Fotonit ohjataan heijastavien pintojen avulla valomonistinputkien katodeille. Katodi emittoi elektrodeja fotonien osuessa siihen ja elektronit kiihdytetään elektrodisarjalla, joka voi koostua 10–14 elektrodista. Jokaisesta elektrodista emittoituu aina enemmän elektroneja kuin siihen osuu, eli elektronien lukumäärä moninkertaistuu noin miljoonakertaiseksi ennen anodille osumistaan (Klemola 2002). Signaali kultaakin valomonistinputkelta syötetään koinsidenssipiiriin, joka tuottaa pulssin eteenpäin. Koinsidenssipulssi siirtyy pulssiohjattua piiriä (kohina poistetaan) pitkin analogia-digitaali-muuntimelle. Kultaakin valomonistinputkelta tulevat signaalit myös summataan verrannollisen kokonaisintensiteetin määrittämiseksi (Keller 2007). Kaksi valomonistinputkea sisältävän nestetuikelaskurin toimintaperiaate on kuvattu kuvassa 12.



**Kuva 12.** Nestetuikelaskurin toimintaperiaate. (Klemola 2002.)

## II KOKEELLINEN OSA

### 6 KOKEELLISEN OSAN TARKOITUS

Kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää mahdollisuuksia  $^{14}\text{C}$ :n kemiallisten muotojen eriyttämiseen ( $^{14}\text{CO}_2$  erilleen  $^{14}\text{CH}_4$ :sta sekä muista hiilivedyistä) käyttäen olemassa olevaa näytteenkeräyslaitteistoa. Lisäksi selvitettiin parhaiten tähän käyttötarkoitukseen soveltuvaa zeoliittityyppiä tyypeistä 4A, 5A ja 13X. Kemiallisten muotojen eriyttämisen avulla Loviisan voimalaitoksen päästöraportointia saataisiin tarkennettua ja tätä kautta väestölle laskennallisesti määritetty efektiivinen annos pienenesi.

### 7 MITTAUSLAITTEISTOT JA MITTAUSTEN SUORITUS

$^{14}\text{C}$ - näytteiden keräys voimalaitoksen poistoilmasta zeoliittiin suoritettiin erityisellä, laitoksen omaa suunnittelua olevalla näytteenkeräyslaitteistolla. Kerätty  $^{14}\text{C}$  purettiin zeoliitista laboratorio-oloissa TSA-adsorptiolla ja saatettiin nestetuikenäytteeksi, joka mitattiin kahdella eri nestetuikelaskurilla.

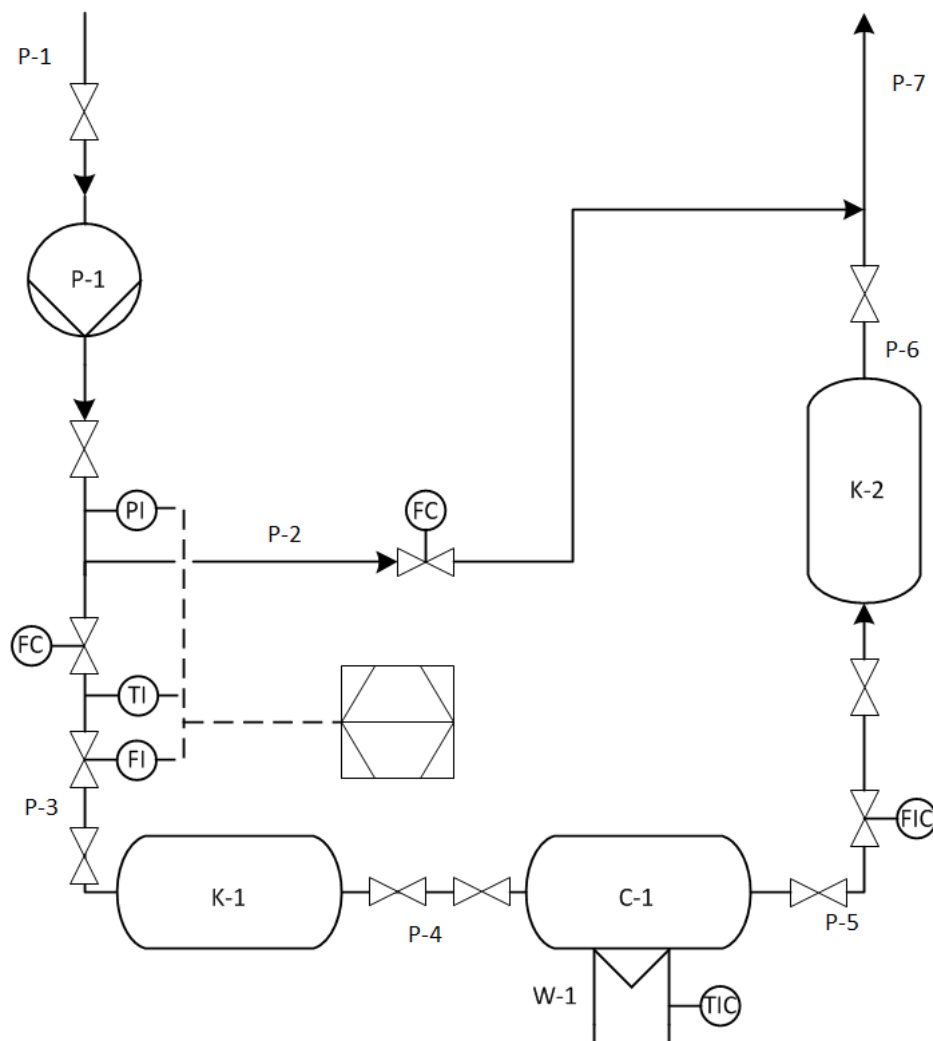
#### 7.1. Näytteenkeräyslaitteisto

Aiemmin käytössä olleeseen (katso luku 4) näytteenkeräyslaitteistoon lisättiin paikka toiselle näytteenkeräysputkelle. Tämä toinen putki sijoitettiin laitteistoon ennen reaktoria C-1, jolloin tavoitteena oli ilmassa olevan hiilidioksidin sitoutuminen tähän putkeen. Putkesta käytetään nimitystä OX-putki (oxidized, hapettunut muoto, kuvassa 13 merkitty K-1), ja vastaavasti reaktorin jälkeen olevaa putkea kutsutaan RED-putkeksi (reduced, pelkistynyt muoto, kuvassa 13 merkitty K-2). Ihannetilanteessa näyteilmassa olevat hiilivedyt ohittavat OX-putken ja jatkavat reaktorille, jossa ne palavat hiilidioksidiksi ja sitoutuvat RED-putkeen. Kahdelle näytteenkeräysputkelle muokatun näytteenkeräyslaitteiston yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty kuvassa 13.

Kahden näytteenkeräysputken järjestelyä varten haluttiin löytää parhaiten tähän tarkoitukseen sopiva zeoliittityyppi. Laitoksella oli valmiina 5A-zeoliitilla täytettyjä näytteenkeräysputkia ja koejärjestelyjä varten valmistettiin uudet näytteenkeräysputket, joista toinen täytettiin 4A-zeoliitilla ja toinen

13X-zeoliitilla. Näytteenkeräysputket pakattiin tiiviisti zeoliittipelleteillä ja putkille tehtiin tiiveyskoe. Yhteen putkeen mahtui noin 150 grammaa zeoliittia.

Keräysmenettelyssä edellinen näytekeraus pysäytettiin pysäyttämällä pumppu P-1 ja irrottamalla näytteenkeräysputket K-1 ja K-2 laitteistosta. Näiden tilalle vaihdettiin uudet näytteenkeräysputket ja pumppu käynnistettiin. Ennen edellisen keräyksen pysäyttämistä tietokoneen tiedonkeruuhjelmasta kirjattiin ylös virtaus, lämpötila, paine, keräysaika, ilman suhteellinen kosteus, laitteiston läpi kulkenut ilmamäärä sekä laskennallisesti ensimmäiseen putkeen kerääntynyt vesimäärä. Uutta keräystä varten tiedonkeruuhjelma nollattiin ja seuraavaa keräystä varten kirjattiin ylös tiedot alkuvirtauksesta, -lämpötilasta, -paineesta ja suhteellisesta kosteudesta. Näytteenkeräysjakson pituus oli useimmiten yksi viikko, mutta muutamia keräyksiä suoritettiin puolen viikon (keräykset maanantaista torstaihin tai torstaista maanantaihin) keräysajalla.

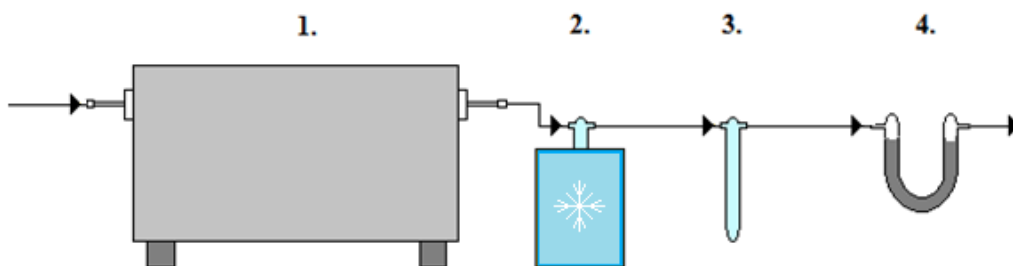


**Kuva 13.** Kahdelle näytteenkeräysputkelle muokatun näytteenkeräyslaitteiston virtauskaavio.

## 7.2. Desorptio- ja regenerointilaitteisto

Desorptio aikaansaatiin TSA-adsorptiolla. Zeoliittiputki asetettiin putkiuuniin keräyssuunnan vastaisesti ja putken toinen pää kytkettiin kuvan 14 mukaisesti kylmähauteessa olevaan kaasunpesupulloon, joka taas oli kytkettynä CarboSorb E-liuosta sisältävään kaasunpesupulloon. Desorption alkuvaiheessa zeoliittiputken toinen pää pidettiin suljettuna, jolloin irtoava adsorbaatti kulkeutui kylmähauteelle. Desorptio aloitettiin nostamalla uunin lämpötila 40 minuutin aikaportaalla vähitellen 420 °C:een. Lämpötilannoston aikana vapautuva ilmaseos näkyi toisessa kaasunpesupullossa (merkitty kuvaan 14 numerolla 3) kuplimisena. Kuplimisen hiivuttua (yleensä kymmenen minuutin sisällä 420 °C:n saavuttamisesta) zeoliittiputken toinen pää kytkettiin typpivirtaan ja typpivirta

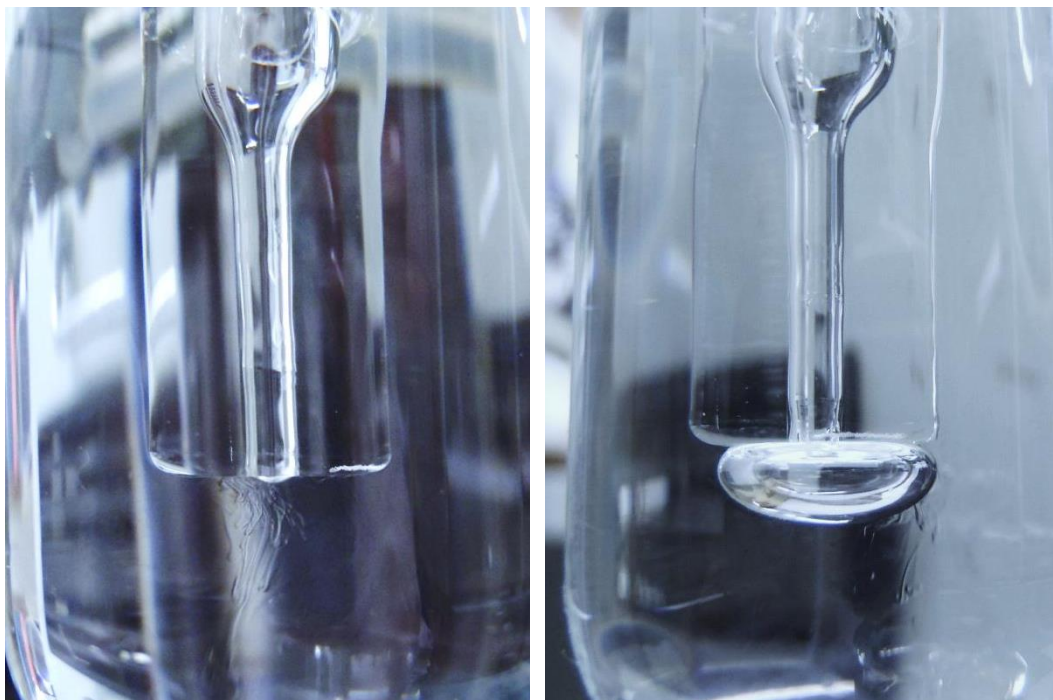
säädettiin sellaiseksi, että kaasunpesupullossa havaittava kupliminen tapahtui nopeudella yksi kupla/s. Lämpötila pidettiin 420 °C:ssa kolme tuntia, jonka jälkeen uunin vastukset kytkeytyivät pois päältä ja uuni aloitti luonnollisen jäähtymisen laboratorion huonelämpötilaan (21 °C).



**Kuva 14.** Desorptio- ja regenerointilaitteiston periaatepiirros: 1. Putkiuuni, jonka sisälle desorboitava ja regeneroitava näytteenkeräysputki asetetaan, 2. kylmähaude, jossa kaasunpesupullo, 3. kapillaaripäällä varustettu kaasunpesupullo, jossa CarboSorb E-liuosta, 4. aktiivihiilellä täytetty U-putki.

Zeoliitista vapautuva ilma kuivattiin kylmähauteessa (lämpötila -25 °C) ja johdettiin kaupallista CarboSorb E -liuosta sisältävään kaasunpesupulloon. CarboSorb E on PerkinElmerin tuottama amiiniliuos, joka absorboi hiilidioksidia perustuen amiinin ja hiilidioksidin karbamaattia tuottavaan reaktioon. Desorption oltua käynnissä noin 40 minuuttia (ennen typpivirran avaamista) oli vapautuvan ilman hiilidioksidipitoisuus niin suuri, että CarboSorb E:hen muodostuva karbamaatti oli silmin havaittavissa (kuva 15). Kaasunpesupullon jälkeen ilmavirta johdettiin aktiivihiilellä täytetyn U-putken kautta kohdepoistoon.

Uunin jäähtyttyä noin 150 °C:een, molemmat kaasunpesupullot irrotettiin laitteistosta näytteiden valmistusta varten. Typpivirta zeoliittiputken läpi sammutettiin kuitenkin vasta uunin täysin jäähtyttyä ja tällöin zeoliittiputki irrotettiin. Putken molemmat päät jäivät suljetuiksi ja putki oli näin valmis seuraavaa näytteenkeräystä varten.



**Kuva 15.** Karbamaatin muodostumista CarboSorb E -liuokseen kapillaaripäällä varustetussa kaasunpesupullossa.

### **7.3. Analyysin suoritus nestetuikelaskurilla**

Kaasunpesupullon sisältämästä 16 millilitrasta CarboSorb E -liuosta valmistettiin kaksi näytettä nestetuikelaskuria varten. Tuikeaineena käytettiin PerkinElmerin Permafluor E+ -liuosta, joka on suunniteltu CarboSorb E:n kanssa käytettäväksi. Näytteet valmistettiin lasisiin nestetuikepulloihin, joihin kumpaakin pipetoitiin 8 ml CarboSorb E -liuosta ja 12 ml PermaFluor E+ -liuosta. Näytettä sekoitettiin varovasti kunnes homogeenisyys saavutettiin. Ennen mittausta näytteitä säilytettiin pimeässä ja pullot pyyhittiin etanoliin kostutetulla nukkaamattomalla liinalla. Näytteet mitattiin ensin Wallac 1415 -nestetuikelaskurilla (kaksi valomonistinputkea) ja myöhemmin Hidex SL300 -nestetuikelaskurilla (kolme valomonistinputkea). Mittaustuloksina saatiin kunkin näytteen aktiivisuus yksikössä Bq/näyte. Nestetuikelaskureiden antamat tulokset eivät eronneet toisistaan merkittävästi ja työssä päädyttiin käyttämään Hidex SL300:n antamia tuloksia.

## 8 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA TULOKSET

Mittaustulosten avulla laskettiin kokonaispäästö sekä eriytetyt hiilidioksidi- ja hiilivetymuotoiset päästöt kullekin keräysjaksolle. Lisäksi laskettiin eri muotojen prosentuaaliset osuudet kullakin keräysjaksolla ja näiden avulla vertailtiin eri zeoliittityyppejä.

### 8.1. Mittaustulosten käsittely

Mittaustulosten sekä tietokoneen tiedonkeruuhjelman ilmamäärätietojen avulla laskettiin kullekin mittausjaksolle kokonaispäästö

$$R_{tot} = \frac{A_{OX1} + A_{OX2} + A_{RED1} + A_{RED2}}{V} \quad (25)$$

$A_{OX}$	aktiivisuus OX- putken näytteessä 1 tai 2, Bq
$A_{RED}$	aktiivisuus RED- putken näytteessä 1 tai 2, Bq
$R_{tot}$	kokonaispäästö, Bq m <sup>-3</sup>
$V$	keräyksen ilmamäärä, m <sup>3</sup>

sekä hiilidioksidimuodossa ollut päästö

$$R_{OX} = \frac{A_{OX1} + A_{OX2}}{V} \quad (26)$$

$R_{OX}$	hiilidioksidimuotoinen päästö, Bq m <sup>-3</sup>
----------	---

ja hiilivetymuotoinen päästö

$$R_{RED} = \frac{A_{RED1} + A_{RED2}}{V} \quad (27)$$

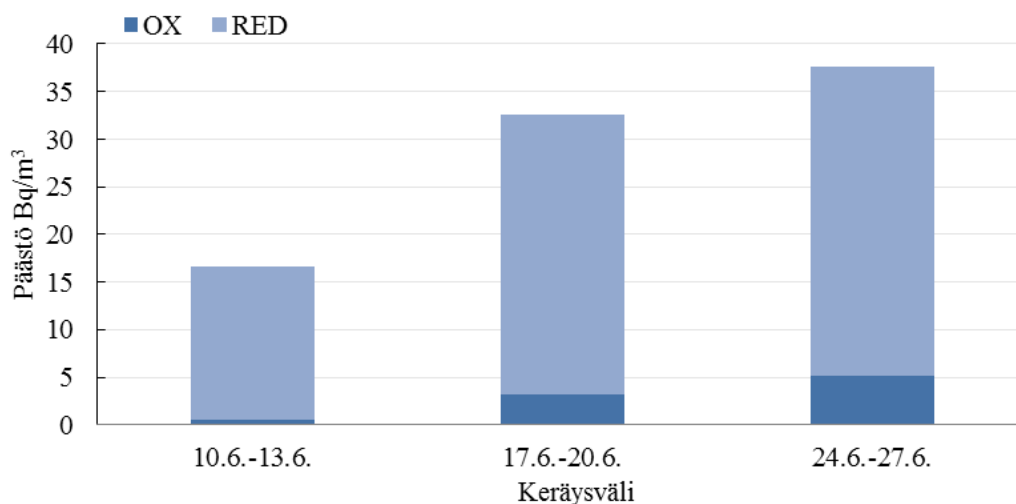
$R_{RED}$	hiilivetymuotoinen päästö, Bq m <sup>-3</sup> .
-----------	---

Erityyppisten zeoliittiputkien vertailua varten hiilidioksidi- ja hiilivetymuotoiset päästöt muutettiin prosentiosuuksiksi

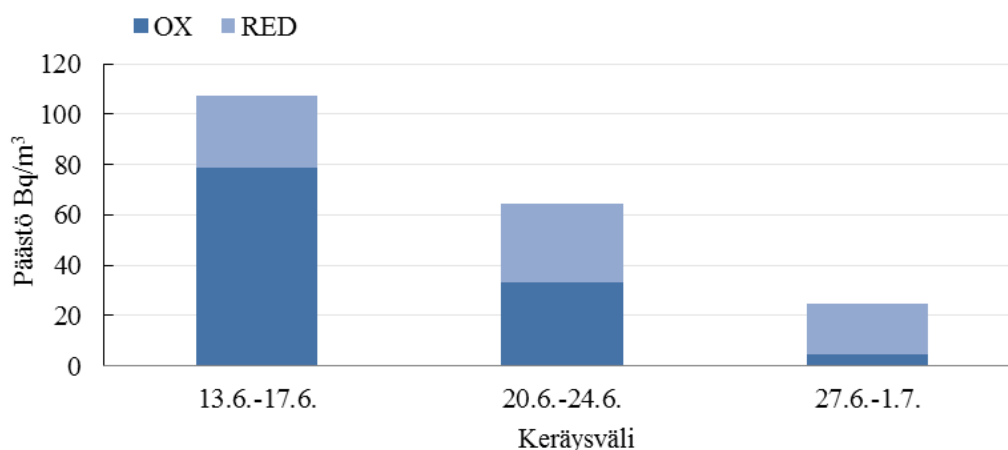
$$R_{OX/RED-\%} = \frac{R_{OX/RED}}{R_{tot}} \cdot 100\% \quad (28)$$

## 8.2. Tulokset

Ensimmäisissä kuudessa keräyksessä keräysaika oli puoli viikkoa, jossa alkuviikon keräys ajoittui maanantaiaamusta torstai-iltapäivään ja loppuviikon keräys torstai-iltapäivästä maanantaiaamuun. OX-putkena keräyksissä käytettiin vaihdellen 4A- 5A- ja 13X-zeoliitilla täytettyjä molekyyliseulaputkia. RED-putkena oli jokaisessa keräyksessä 5A-zeoliitilla täytetty putki. Keräykset toteutettiin vuoden 2013 kesäkuun aikana ja keräysten tulokset on esitetty kuvissa 16 ja 17. Kuvassa 16 on esitetty alkuviikkoon sijoittuneen keräyksen tulokset ja kuvassa 17 loppuviikkoon sijoittuneen keräyksen tulokset. Näytteenkeräyslaitteiston läpi kulkenut ilmamäärä oli näissä keräyksissä alle  $0,5 \text{ m}^3$ .

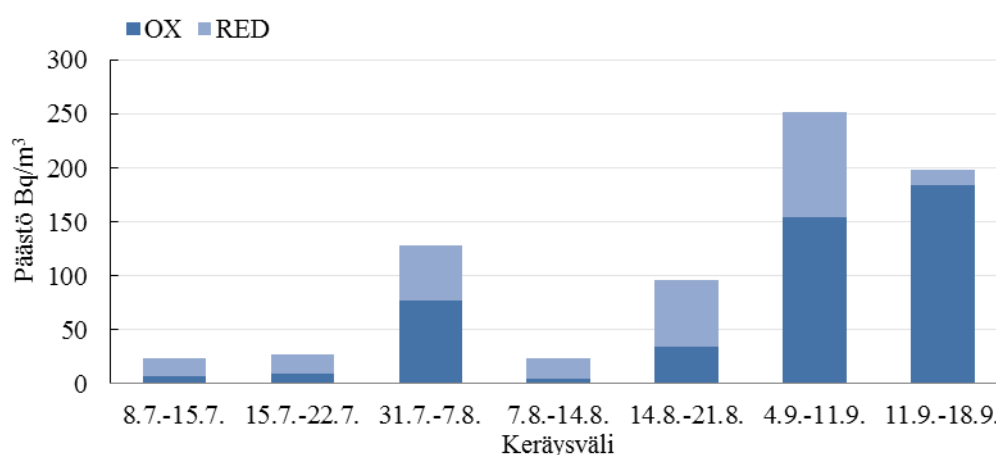


**Kuva 16.** Alkuviikon (maanantaista torstaihin) aikana kerättyjen näytteiden kokonaispäästöt, väreillä eriytetty päästön jakautuminen OX- ja RED-putkiin.



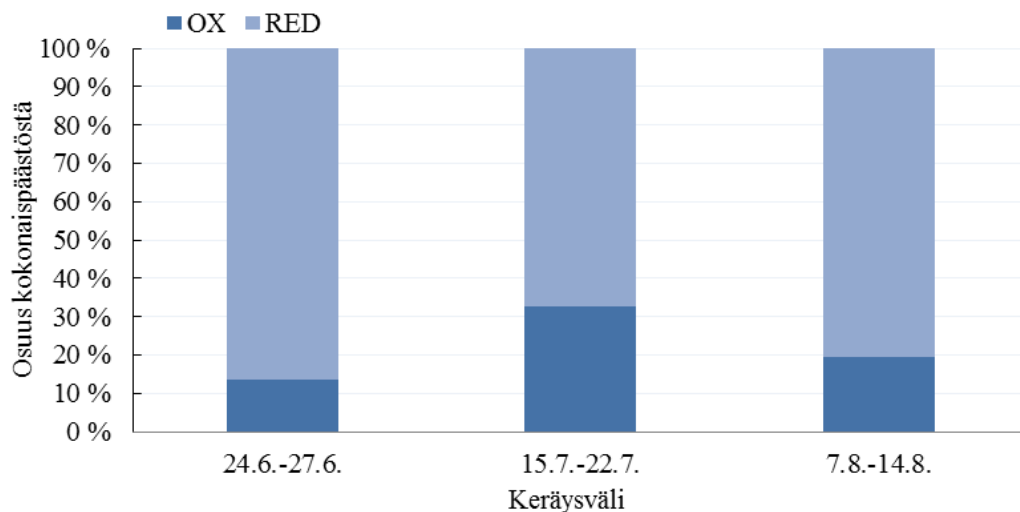
**Kuva 17.** Loppuviikon (torstaista maanantaihin) aikana kerättyjen näytteiden kokonaispäästöt, väreillä eriytetty päästön jakautuminen OX- ja RED-putkiin.

Puolen viikon keräysten ideana oli minimoida veden kertyminen zeoliittiin. Puolen viikon keräyksissä oli kuitenkin liian suurta vaihtelua alku- ja loppuviikon tulosten välillä ja tulosten vertailukelpoisuus kärsi. Tämän vuoksi siirryttiin käyttämään laitoksen normaalia viikon mittaista näytteenkeräysväliä, jota jatkettiin syyskuulle 2013 asti. Viikon näytteenkeräysajalla kerättyjen näytteiden tulokset on esitetty kuvassa 18. Kuvasta puuttuu ajallisesti viikot, jolloin suoritettiin normaali, vanhan keräysmenettelyn mukainen näytteenkeräys laitoksen päästöraportointia varten.

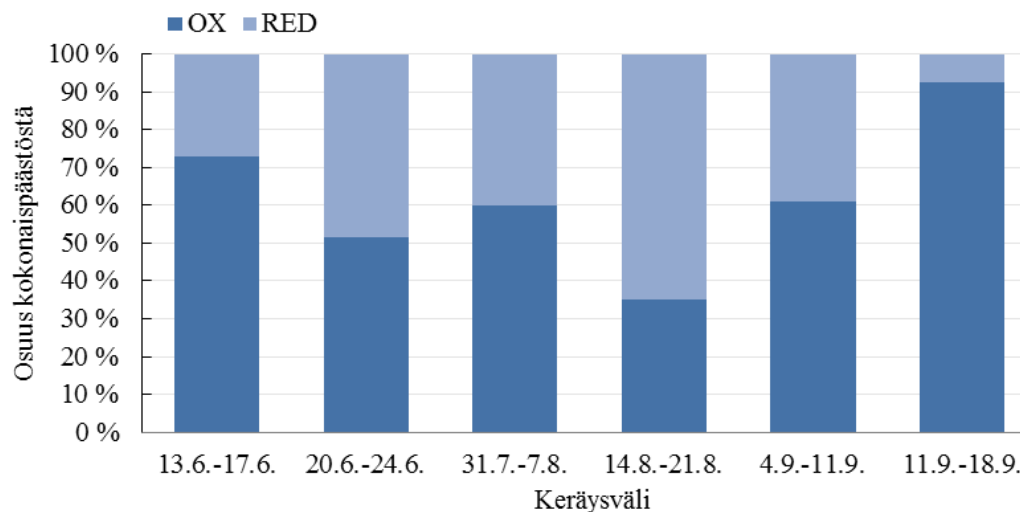


**Kuva 18.** Viikon keräysjakson aikana kerättyjen näytteiden kokonaispäästöt, väreillä eriytetty päästön jakautuminen OX- ja RED-putkiin. Aikavälillä 4.9.-11.9. voimalaitosyksikkö on ajettu huoltoseisokkiin ja aikavälillä 11.9.-18.9. reaktori- sekä latausaltaat ovat olleet avoimina polttoainelatauksen ajan.

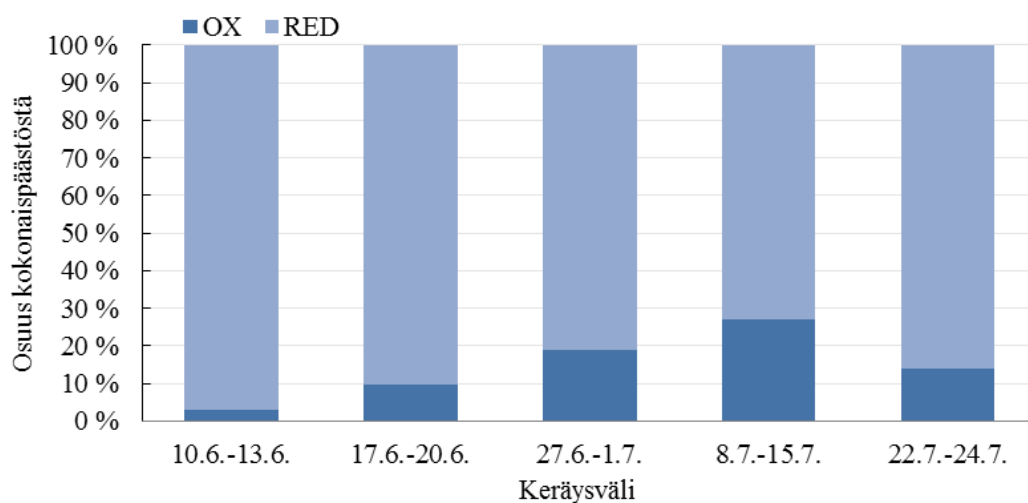
Kuvissa 19, 20 ja 21 on esitetty kaikkien suoritettujen keräysten kokonaispäästön jakautuminen hiilidioksidi- ja hiilivetymuotoon kunkin käytetyn OX-putken kohdalla. Jokaisessa keräyksessä RED-putkenä toimi 5A-zeoliitilla täytetty putki.



**Kuva 19.** Päästön jakautuminen hiilidioksidi- (OX) ja hiilivetymuotoiseen (RED) päästöön keräyksissä, joissa OX-putkenä oli 4A-tyypin zeoliitilla täytetty putki.



**Kuva 20.** Päästön jakautuminen hiilidioksidi- (OX) ja hiilivetymuotoiseen (RED) päästöön keräyksissä, joissa OX-putkenä oli 5A-tyypin zeoliitilla täytetty putki. 13.6.-17.6. ja 20.6.-24.6. keräykset ovat olleet loppuviikon keräyksiä ja keräykset 4.9.-11.9. ja 11.9.-18.9. ovat ajoittuneen laitoksen huoltoseisokkiin.



**Kuva 21.** Päästön jakautuminen hiilidioksidi- (OX) ja hiilivetymuotoiseen (RED) päästöön keräyksissä, joissa OX-putkena oli 13X-tyyppin zeoliitilla täytetty putki.

## 9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli selvittää mahdollisuuksia  $^{14}\text{CO}_2$ :n eriyttämiseen  $^{14}\text{CH}_4$ :sta sekä muista hiilivedyistä käyttäen olemassa olevaa näytteenkeräyslaitteistoa. Lisäksi selvitettiin parhaiten tähän käyttötarkoitukseen soveltuvaa zeoliittityyppiä tyypeistä 4A, 5A ja 13X. Eriyttämisen avulla Loviisan voimalaitoksen päästöraportointia saataisiin tarkennettua ja tätä kautta voimalaitoksen lähialueen väestölle laskennallisesti määritetty efektiivinen säteilyannos pienenesi.

Näytteenkeräys aloitettiin puolen viikon keräysajalla, jotta vältettäisiin adsorptiokapasiteetin täytyminen. Puolen viikon keräysten tuloksia voidaankin pitää sen osalta luotettavina, että vettä kertyi jokaisessa keräyksessä OX-putkeen alle viisi grammaa, joka ei häiritse hiilidioksidin adsorboitumista (katso kappale 3.2.3. kuva 6). Kuitenkin tuloksista oli pian huomattavissa päästön täysin erilainen jakautuminen alku- ja loppuviikkoon. Aiemmin on todettu, että päästö vapautuu erilaisissa prosessitapahtumissa, mutta tätä ei ole tutkittu tarkemmin. Kuvien 16 ja 17 perusteella hiilidioksidimuotoisia päästöjä näyttäisi vapautuvan lähinnä loppuviikolla ja hiilivetymuotoisia päästöjä alkuviikosta. Prosessitapahtumat vaihtelevat kuitenkin viikoittain ja tarkempia johtopäätöksiä varten tarvittaisiin pidempiaikaista seuranta. Koska työn tarkoituksena ei ollut päästöjä vapauttavien prosessitapahtumien selvittäminen, siirryttiin keräysjaksona käyttämään viikon aikaväliä, jolloin alku- ja loppuviikon eroavaisuudet tasoittuisivat.

Kuvasta 18 havaitaan, että päästömäärät vaihtelevat viikoittain merkittävästi. Näyttäisi siltä, että pienet päästöt koostuvat pääosin hiilivetymuotoisesta päästöstä, kun taas suurempien päästömäärien kohdalla päästö sisältää enemmän hiilidioksidimuotoista päästöä. Kuvassa 18 näkyy myös laitoksen alasajo huoltoseisokkiin sekä polttoaineen lataus reaktoriin, jolloin järjestelmiä on avattu ja tämä on vapauttanut  $^{14}\text{C}$ :a aiempia keräysjaksoja enemmän. Tulokset kuvissa 16, 17 ja 18 todistavat, että jokainen päästö sisältää  $^{14}\text{CO}_2$ -muodon lisäksi  $^{14}\text{CH}_4$ - ja muita hiilivetymuotoja. Tuloksia ei kuitenkaan voi pitää aktiivisuuspitoisuuksiltaan täysin edustavina, sillä joissain viikon mittaisissa keräyksissä OX-putkeen kerääntyi vettä yli 10 grammaa ja lämpötila keräyshuoneessa oli heinäkuun aikana paikoin korkea. Tämä on saattanut aiheuttaa hiilidioksidin vuotamista RED-putkesta. Lisäksi näytteenkeräyslaitteistoa ei ole suunniteltu kahdelle molekyyliseulaputkelle. Työn aikana heräsi epäily, että OX-putki aiheuttaisi virtaukseen painehäviötä, jonka vuoksi adsorptio RED-putkeen ei olisi ihanteellista. Tämä näkyi verratessa kokonaispäästötuloksia aiempina vuosina yhden molekyyliseulaputken keräysmenetelmällä kerättyihin tuloksiin. Yhdellä putkella kerätyt tulokset olivat hieman kahden putken menetelmää korkeampia.

Kuvissa 19, 20 ja 21 on kuvattu eri päästömuotojen jakautuminen 4A-, 5A- ja 13X-tyypin zeoliitilla täytetyissä molekyyliseulaputkissa. Tulokset eivät ole vertailukelpoisia keskenään, sillä 5A-zeoliitille sattui enemmän loppuviikkoon ajoittuvia keräyksiä ja tämän lisäksi kaksi vuosihuollon aikaista keräystä. Lisäksi mikäli adsorptiokapasiteetti on täytetty (mahdollista viikon keräysjakson keräyksissä), on hiilidioksidi vuotanut OX-putkesta ja analysoitunut RED-putkesta hiilivetymuotoisena päästönä. Lisäksi aiemmin esitetyn mukaisesti on mahdollista, että osa RED-putkelle tulevasta päästöstä ei ole adsorboitunut alentuneesta paineesta johtuen ja näyte ei ole ollut edustava. Edellä mainittujen seikkojen vuoksi tutkimuksessa ei pystytty erottamaan keräykseen parhaiten sopivaa zeoliittityyppiä, vaan ne kaikki vaikuttivat toimivilta. Johtopäätöksenä voidaan kuitenkin todeta, että aikaisemminkin käytössä ollut 5A-zeoliitti toimii hyvin käyttötarkoituksessaan hiilidioksidin sitomisessa. On kuitenkin mahdollista, että 5A-zeoliittiin sitoutuu myös hiilivetyjä, jotka jäävät OX-putkesta

analysoitumatta. Parempia johtopäätöksiä varten tarvittaisiin useampia mittauksia sekä mahdollisesti standardikaasun käyttämistä.

Työn aikana todistettiin päästön koostuvan nykyisen raportoinnin vastaisesti muustakin kuin  $^{14}\text{CO}_2$ -muotoisesta  $^{14}\text{C}$ :sta, mutta tarkkaa tietoa jakautumisesta eri muotoihin ei voida tulosten perusteella antaa. Jakautumisen tarkaksi selvittämiseksi näytteenkeräyslaitteistoa tulisi muokata kahdelle molekyyliaseulaputkelle paremmin sopivaksi siten, että molempien putkien läpi virtaava näyteilma olisi mahdollisimman samassa paineessa ja lämpötilassa. Viilennysjärjestelmän asentaminen keräyshuoneeseen ei ole mahdollista, mutta keräyslaitteistoon on mahdollista liittää painemittareita sekä venttiileitä, joilla paineolot saataisiin putkien kesken samoiksi. Lisäksi joko näytevirtaus tai näytteenkeräysväli tulisi optimoida sellaiseksi, ettei adsorptiokapasiteetin täyttymistä pääsisi tapahtumaan OX-putkessa. Talvella tämä on todennäköisesti helpompaa, kun ilman kosteuspitoisuus sekä lämpötila ovat matalampia kuin kesällä. Työssä ei myöskään tarkasteltu OX-putkeen mahdollisesti hiilidioksidin lisäksi adsorboituvia hiilivetyjä. Käytetyssä desorptiomenettelyssä OX-putkeen mahdollisesti adsorboituneet hiilivedyt menetettiin. Tarkkoja tuloksia varten tulisi kuitenkin selvittää tapahtuuko hiilivetyjen adsorptiota OX-putkeen merkittävässä määrin vai ei. Parhaiten olosuhteisiin sopivan zeoliittityypin selvittämisessä tulisi käyttää standardikaasua, sillä prosessiolosuhteissa tehtyjen mittausten vertailukelpoisuus keskenään ei ole ihanteellinen, johtuen päästöjen määrän sekä koostumuksen suuresta vaihtelusta näytteenkeräysajankohtien välillä.

## LÄHTEET

- Bart. H.-J., von Gemmingen U., Adsorption, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Online, 2005.
- Broach R., Jan D.-Y., Lesch D., Kulprathipanja S., Roland E., Kleinschmit P., Zeolites, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Online, 2012.
- Dlugokencky E., Tans P., Trends in Atmospheric Carbon Dioxide; Recent Global CO<sub>2</sub>, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, 21.10.2013
- Eurasto T., Hyvärinen J., Järvinen M.-L. Sandberg J. Sjöblom K.-L., Ydinvoimalaitostekniikan perusteita, in Sandberg J. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 5, Karisto, Hämeenlinna, 2004.
- Guerfi R., *LO1, LO2 Ympäristön säteilyturvallisuusraportti V. 2012*, Fortum Power ad Heat Oy, Espoo, 2013.
- Hardie S., Garnett M., Fallick A., Rowland A., Ostle N., Carbon Dioxide Capture Using a Zeolite Molecular Sieve Sampling System for Isotopic Studies, *Radiocarbon*, **47**(2005), 3, 441–451.
- Ikäheimonen T., Klemola S., Vesterbacka P., Rahola T., Aktiivisuuden määrittäminen, in Ikäheimonen T. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 1, Karisto, Hämeenlinna, 2002.
- Keller J., Applied Radiation Measurements, in Kahn B. ed. *Radioanalytical Chemistry*, Springer Science+Business Media, New York, 2007.
- Klemola S., Säteilyn ilmaisimet, in Ikäheimonen T. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 1, Karisto, Hämeenlinna, 2002.
- Kysela J., Riess R., Odar S., Nordmann F., Technical Basis and Recent Discussions, in Nordmann F. ed. *PWR/VVER Primary Side Coolant Chemistry*, Vol 1, A.N.T. International, Mölnlycke, 2011.

- Kärger J., Single-File Diffusion in Zeolites, in Karge H., Weitkamp J. ed. *Molecular Sieves*, Vol 7, Springer, Online , 2008.
- Merel J., Clause M., Meunier F., Experimental Investigation on CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites, *Ind Eng Chem Res*, **47**(2008), 1, 209-215.
- Petit L., Bachet M., Schneider H., Study of the speciation of carbon-14 in the primary circuit of pressurized-water reactors, *J Radioanal Nucl Chem*, **295**(2013), 1, 755-765.
- Rufford T., Smart S., Watson G., Graham B., Boxall J., Diniz da Costa J., May E., The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **94-95**(2012), 123-154.
- Ruthven D., Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids, in Karge H., Weitkamp J. ed. *Molecular Sieves*, Vol 7, Springer, Online, 2006.
- Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S., Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A, *Environ. Sci. Technol*, **44**(2010), 5, 1820-1826.
- Sandberg J., Paltemaa R., Ydin- ja säteilyfysiikan perusteet, in Ikäheimonen T. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 1, Karisto, Hämeenlinna, 2002.
- Saxén R., Hänninen R., Ilus E., Sjöblom K.-L., Rantavaara A., Rissanen K., Radioaktiiviset aineet ja ravinto, in Pöllänen R. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 2, Karisto, Hämeenlinna, 2003.
- Schmidt G., Methane: A Scientific Journey from Obscurity to Climate Super-Stardom,  
[http://www.giss.nasa.gov/research/features/200409\\_methane/](http://www.giss.nasa.gov/research/features/200409_methane/), 25.8.2013
- Siriwardane R., Shen M.-S., Fisher E., Poston J., Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy & Fuel*, **15**(2001), 279-284.

- Snellman M., *Sampling and monitoring of carbon-14 in gaseous effluents from nuclear facilities, Literature survey*, Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Espoo, 1989.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, *Sources and effects of ionizing radiation*, UNSCEAR 2000 Report, New York, 2000.
- Valmari T., Pöllänen R., Radioaktiiviset aineet ulkoilmassa, in Pöllänen R. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 2, Karisto, Hämeenlinna, 2003.
- Vartiainen J., Kosminen säteily, in Pöllänen R. ed. *Säteily- ja ydinturvallisuus-kirjasarja*, Vol 2, Karisto, Hämeenlinna, 2003.
- Veres M., Hertelendi E., Uchrin G., Csaba E., Barnabás I., Ormai P., Volent G., Futó I., Concentration of Radiocarbon and Its Chemical Forms in Gaseous Effluents, Environmental Air, Nuclear Waste and Primary Water of a Pressurized Water Reactor Power Plant in Hungary, *Radiocarbon*, **37**(1995), 2, 497-504.