

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Uusiovedet vihreän vedyn tuotannossa – Case Mikkel

Pro gradu- tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
6.7.2023
Riikka Turkki



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

TIIVISTELMÄ

Tässä *pro gradu*- tutkielmassa tarkastellaan eri menetelmillä tuotettujen uusiovesien mahdollisuuksia toimia vihreän vedyn tuotannossa. Vedyn tuotantoa jätevesistä on tutkittu laboratoriomittakaavassa, mutta aiempaa teoreettista tai kokeellista tutkimusta tässä tutkimuksessa tuotettujen uusiovesien soveltuvuudesta vedyn tuotannossa ei ole saatavilla. Tämä tutkielma käsittelee teoreettisesti vetytaloutta sekä laajalti erilaisia fossiilipohjaisia ja uusiutuviin lähteisiin pohjautuvia vedyn tuotantomenetelmiä. Näiden lisäksi tarkastellaan erilaisia vetyanalytiikan menetelmiä, kuten rotaatio-Raman-spektroskopiaa ja kaasukromatografiaa. Tutkielma käsittelee lyhyesti myös kunnallisen jäteveden käsittelytekniikoita uusiovesien tuotannossa, osittain pohjautuen Mikkelin jätevedenpuhdistamon pilot-mittakaavan prosessiin.

Kokeellinen osuus käsittelee tutkimuksessa tuotettujen uusiovesien: NF (Nanofiltration)-, RO (Reverse osmosis)- permeaatin ja AOP (Advanced oxidation process)- veden sekä MBR (Membrane bioreactor)- tekniikalla käsittelyn jäteveden eli MBR-permeaatin laatua ja puhtautta vesikemian näkökulmasta sekä näiden vesien testausta elektrolyytisessä vedyn tuotannossa laboratoriomittakaavassa. Uusiovesien rinnalla tutkitaan myös vertailuvesiksi valikoituja Mikkelin kantakaupungin talous- ja pohjavettä. Tutkielman tulostarkastelussa vertaillaan eri vesilaatujen soveltuvuutta ja toimivuutta vedyn tuotannossa testaamalla niitä alkalisessa elektrolyysissä. Tulostarkastelu pohjautuu vesianalyysien, induktiivisesti kytketty plasma- optinen emissio- spektroskopian (ICP-OES), rotaatio-Raman-spektroskopian sekä SEM-EDX:n tuloksiin.

Vedyn tuotannon testaus alkalisella elektrolyysillä osoitti, että kaikki tutkitut vesilaadut tuottivat vetyä, mutta parhaimmat vedyntuotantokapasiteetit olivat uusiovesien AOP-vedellä ja RO-permeaatilla. Tämän tutkimuksen tulosten perusteella voitiin todeta, että vedyn tuotantokapasiteetti ei riipu yksinomaan elektrolyysiveden epäpuhtauksien määrästä ja laadusta tai veden sähkökemiallisista ominaisuuksista, vaan tuotannon määrä ja tehokkuus ovat näistä kaikista tekijöistä riippuvaisia.

ESIPUHE

Tämä *pro gradu*- tutkielma on toteutettu syyskuun 2022 ja kesäkuun 2023 välisenä aikana Mikkelin jätevedenpuhdistamolla ja Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Työn tarkoituksena on testata erilaisten uusiovesien soveltuvuutta vihreän vedyn tuotantoon sekä pohtia mahdollisia vaihtoehtoja vihreän vedyn tuotannon raakavedelle. Tutkimusta ja sen tuloksia tarkastellaan vesi- ja vetyanalytiikan näkökulmista.

Haluan ensin kiittää työn ohjaajiani Teemu Koskista ja Manu Lahtista kannustavasta ohjauksesta, hyvästä yhteistyöstä, tuesta ja palautteesta koko tutkimusjakson aikana. Haluan erityisesti kiittää myös kokeellisessa tutkimuksessa mukana olleita henkilöitä: Ari Väisästä, Antti Marttista, Samu Forsblomia ja Mahya Asgharian Marzabadia erittäin hyvästä ja tehokkaasta yhteistyöstä sekä opetuksesta. Kiitän myös Mikkelin Vesilaitosta yhteistyöstä uusiovesien tuotannon mahdollistajana. Erityiskiitos tutkimuksen toteutumisesta kuuluu tämän tutkimuksen rahoittajille: Ramboll Finland Oy:lle, Suur-Savon Energiasäätiölle ja VVY:lle. Tämä tutkimus tarjosi minulle erittäin arvokkaan ja tärkeän opetuksen uusiovesien tarjoamista käyttömahdollisuuksista sekä ensiaskeleen kohti vihreän vedyn tulevaisuutta. Kiitos kaikille mukana olleille tämän toteutumisesta ja mahdollistamisesta.

Suuret kiitokset myös perheelleni ja läheisilleni kannustavasta ilmapiiristä, tuesta ja neuvoista tämän tutkimuksen ja koko opintovuosieni aikana.

Mikkelissä, 2.7.2023

Riikka Turkki

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	viii
1 Johdanto	1
2 Vety	3
2.1 Vetytalous	4
2.2 Vedyn luokittelu ja vihreä vety	7
2.3 Raaka-aineet	9
2.3.1 Fossiiliset polttoaineet	10
2.3.2 Uusiutuvat luonnonvarat	11
2.4 Tuotantomenetelmät	12
2.4.1 Hiilivetyreformointi	13
2.4.2 Pyrolyysi	16
2.4.3 Plasmareformointi	19
2.4.4 Vesifaasireformointi	20
2.4.5 Biomassan kaasutus	20
2.4.6 Biologinen vety	23
2.4.7 Termolyysi	24
2.4.8 Elektrolyysi	26
2.4.9 Fotoelektrolyysi	28
2.4.10 Fotokatalyysi	28
2.4.10.1 Fotokatalyyttinen materiaali	32
2.4.11 Fotoelektrokatalyysi	35
2.4.12 Alumiinin nanopartikkelit	36
2.5 Tuotetun vedyn puhtausaste	37
2.6 Vedyn käyttö ja varastointi	39
3 Menetelmät	42
3.1 Mittaustekniikan analysointi	42
3.1.1 Elektrolyysi	42
3.1.2 Fotokatalysoitu reaktio	43
3.1.3 Rotaatiospektroskopia	44

3.1.4 Rotaatio-Raman-spektroskopia	45
3.1.5 Vibraatiospektroskopia	46
3.1.6 Vibraatio-Raman-spektroskopia	48
3.1.7 Kaasukromatografia	49
4 Vesi raaka-aineena	51
4.1 Jätevedenpuhdistusprosessi	52
4.2 Puhdistetun jäteveden soveltuvuus vedyn tuotantoon	54
4.3 Kalvosuodatus ja AOP-tekniikka vedenpuhdistuksessa	55
4.3.1 Kalvosuodatus	56
4.3.1.1 Mikro-suodatus	58
4.3.1.2 Nanosuodatus	58
4.3.1.3 Käänteisosmoosi	59
4.3.2 Kehittyneet hapetusprosessit	61
5 Mikkelin jätevedenpuhdistamo, Mipu	64
5.1 Pääprosessikuvaus	65
5.2 Koelaitosprosessikuvaus	67
KOKEELLINEN OSA	69
6 Johdanto	70
7 Materiaalit ja menetelmät	71
7.1 Vesinäytteet	71
7.1.1 MBR-permeaatti ja uusiovedet	72
7.1.2 Vertailuvedet	73
7.2 Vesianalytiikka	74
7.3 Vetyanalytiikka	75
7.3.1 Elektrolyysi	75
8 Työn suoritus	76
8.1 TKI-luolan koelaitteiston esikäsittely	76
8.2 Vesianalytiikka	76
8.2.1 Mipun käyttölaboratoriotutkimukset	77
8.2.2 ICP-OES	78
8.3 Elektrolyysi	79
8.3.1 Näytteiden esikäsittely	79
8.3.2 Elektrolyysi ja rotaatio-Raman-spektroskopia	80
8.3.3 SEM-EDX	80

9 Tulosten tarkastelu	81
9.1 Vesianalyytiset tulokset	81
9.1.1 Mipun käyttölaboratorion tulokset	81
9.1.2 ICP-OES-tulokset	83
9.1.2.1 Sulfaatti- ja fosfaatti-ionin pitoisuudet	84
9.2 Vetyanalyytiset tulokset	86
9.2.1 Rotaatio-Raman-spektrit	86
9.2.1.1 Tuotetun vedyn tilavuus	88
9.2.2 Ylijännite	90
9.2.3 SEM-EDX	91
9.2.3.1 RO-permeaatin elektrodit	91
9.2.3.2 AOP-veden elektrodit	92
9.2.3.3 NF-permeaatin elektrodit	94
9.2.3.4 Talousveden elektrodit	96
9.2.3.5 MBR-permeaatin elektrodit	98
9.2.3.6 Pohjaveden elektrodit	100
10 Yhteenveto ja johtopäätökset	103
Kirjallisuusluettelo	107
Liitteet	125

KÄYTETYT LYHENTEET

AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i> , kehittynyt hapetusprosessi
APR	<i>Aqueous phase reforming</i> , vesifaasireformointi
AVL	asukasvastineluku
BOD	<i>Biological oxygen demand</i> , biologinen hapenkulutus
CARS	<i>Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy</i> , koherentti anti-Stokes Raman-spektroskopia
CB	<i>Conduction band</i> , johtavuusvyö
CCS	<i>Carbon Capture and Sequestration</i> , hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
CCUS	<i>Carbon capture, utilisation and storage</i> , hiilen talteenotto, käyttö ja varastointi
COD	<i>Chemical oxygen demand</i> , kemiallinen hapenkulutus
CSP	<i>Concentrated solar power</i> , keskitetty aurinkoenergia
DBP	<i>Disinfection by-product</i> , desinfioinnin sivutuote
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiadisersiivinen röntgenspektroskopia
GC	<i>Gas chromatography</i> , kaasukromatografia
GE	<i>Geothermal energy</i> , geoterminen energia
GLC	<i>Gas-liquid chromatography</i> , kaasu-nestekromatografia
GO	<i>Graphene oxide</i> , grafeenioksidi
GPP	<i>Geothermal power plant</i> , geoterminen voimalaitos
GSC	<i>Gas-solid chromatography</i> , kaasu-kiinteäkromatografia
HEPHP	<i>Heterogenous photocatalytic H₂ production</i> , heterogeeninen fotokatalyyttinen H ₂ tuotanto
IEA	<i>International Energy Agency</i> , kansainvälinen energiajärjestö

IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> , hallitustenvälinen ilmastomuutospaneeli
IR	<i>Infrared</i> , infrapuna
MBR	<i>Membrane bioreactor</i> , membraanibioreaktori
MFC	<i>Microbial fuel cell</i> , mikrobipolttokenno
MOF	<i>Metal-organic framework</i> , metalliorgaaninen verkkorakenne
MSW	<i>Municipal Solid Waste</i> , yhdyskuntajäte
NF	<i>Nanofiltration</i> , nanosuodatus
NIR	<i>Near-infrared</i> , lähi-infrapunasäteily
NP	<i>Nanoparticle</i> , nanopartikkeli
NPP	<i>Nuclear power plant</i> , ydinvoimalaitos
NSC	<i>Nanoscience Center</i> , Nanotiedeokeskus
NTU	<i>nephelometric turbidity unit</i> , nefelometrinen sameusyksikkö
P2X	<i>Power-to-X</i> , Power-to-X-teknologia
PEC	<i>Photoelectrocatalysis</i> , fotoelektrokatalyyssi
PEM	<i>Proton-exchange membrane</i> , protonin vaihtokalvo
PFOA	<i>Perfluorooctanoic acid</i> , perfluorioktaanihappo
PFOS	<i>Perfluorooctanesulfonic acid</i> , perfluorioktaanisulfonihappo
PGM	<i>Platinum group metals</i> , platinaryhmän metallit
ppm	<i>Parts per million</i> , miljoonasosa (10 000 ppm = 1 %)
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> , painenvaihtelu adsorptio
PV	<i>Photovoltaic-electrolysis</i> , aurinkosähköelektrolyysi
REE	<i>Rare Earth Elements</i> , harvinaiset maametallit
RO	<i>Reverse osmosis</i> , käänteisosmoosi
SCOD	<i>Soluble chemical oxygen demand</i> , liukoinen kemiallinen hapenkulutus
SCWG	<i>Supercritical Water Gasification</i> , ylikriittinen vesikaasutus

SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> , pyyhkäisyelektronimikroskopia
SFS	Suomen Standardisoimisliitto ry
SMR	<i>Steam methane reforming</i> , metaanin höyryreformointi
SOEC	<i>Solid oxide electrolyzer cell</i> , kiinteäoksidi elektrolyysikenno
TBD	<i>To be determined</i> , ”myöhemmin päätettävissä”
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> , lämmönjohtokykydetektori
TDM	<i>Thermal decomposition of methane</i> , metaanin terminen hajoaminen
TSS	<i>Total suspended solids</i> , suspendoitunut kiintoaine
TVS	<i>Total Volatile Solids</i> , haihtuva kiintoaine
TWh	<i>Terawatt-hour</i> , tervawattitunti (1 TWh = 1000 GWh = 1 000 000 MWh)
VB	<i>Valence band</i> , valenssivyö
VIS	<i>Visible</i> , näkyvä
VUV	<i>Vacuum UV</i> , tyhjiö-UV
WAO	<i>Wet Air Oxidation</i> , märkäilmahapetus
WGS	<i>Water-gas shift</i> , vesikaasu-siirtoreaktio

1 JOHDANTO

Energia on raaka-aine ja hyödyke, jonka käytössä tavoitellaan tehokkuutta. Elintason standardien lisääntyminen, talouskasvu, väestön kasvu ja kehittyvä teknologia ovat energiankulutuksen kannalta katsottuna kaikkein perustavanlaatuisimpia ja strategisimpia elementtejä.¹ Ympäristöystävälliset, turvalliset ja luotettavat energiansaannit ovat välttämättömiä yhteiskunnalle, kestäväälle kehitykselle ja korkealle elämänlaadulle, vaikka sosiaalisilla, ympäristöllisillä, poliittisilla ja taloudellisilla haasteilla voi olla keskeinen rooli näiden energiansaantien tarjoamisessa.

Näkökulma maailman puhtaasta energiasta perustuu vetyyn ja se onkin yksi uusista, nousevista teknologioista. Vedyllä voi mahdollisesti tulevaisuudessa olla kriittinen rooli energian kantajana muun muassa sen turvallisuuden ja edullisuuden puitteissa. Vetyenergia nähdään myös yhtenä tärkeimpänä energialähteen vaihtoehtona sen ominaisuuksien, käyttömahdollisuuksien ja käyttöalueiden vuoksi. Lähitulevaisuudessa on odotettavissa kestävän energian tutkimus- ja kehitystyötä, jossa vety tulee olemaan aktiivisesti mukana energian kantajana.^{2,3} Vedyn tuotanto ja sen merkitys on odotettavasti kasvamassa lähitulevaisuudessa.¹ Vety on tunnustettu yhdeksi lupaavimmista vaihtoehtoisista polttoaineista tulevaisuuden energian täyttämiseksi tarjoamalla hiilidioksidittoman ratkaisun. Vetytuotannon osalta kiinnostus kehittää, innovoida ja kaupallistaa enemmän tehokkaita ja taloudellisia menetelmiä, järjestelmiä ja sovelluksia on kasvanut.⁴ Nykyään pyrittäessä vastaamaan maailmanlaajuisiin energiatarpeisiin, vedyn odotetaan olevan ratkaisevassa asemassa tulevaisuuden energiainfrastruktuurissa.⁵ Vetyä voidaan käyttää ja yhdistää eri energia-aloilla, kuten esimerkiksi lämpö-, kaasu-, sähkö- ja kuljetussektoreilla.¹

Vety tuotetaan tänä päivänä pääsääntöisesti muun muassa maakaasun höyryreformoinnilla tai kaasuttamalla fossiilista hiiltä. Tämänhetkinen teollisuuden ensisijainen ja yksinkertainen menetelmä puhtaan vedyn tuotantoon on elektrolyysi, jossa vety tuotetaan halkaisemalla vettä⁶. Veden elektrolyysi itsessään on päästötön, mutta sen käyttämä sähköenergia on pääsääntöisesti tuotettu fossiilisista polttoaineista. Vihreän vedyn eli uusiutuvalla energialla tuotetun vedyn tuotanto nähdään tulevaisuudessa rakentuvan elektrolyysin varaan, mutta vihreän vedyn tuotanto fotokatalyysin avulla on nousemassa elektrolyysin rinnalle päästöttömänä vihreän vedyn tuotannon menetelmänä. Vedenhalkaisureaktiot ovat tänä päivänä

vielä suhteellisen kalliitta toteuttaa, mutta tulevaisuudessa tämän kaltainen täysin uusiutuva vedyn tuotanto ja käyttö todennäköisesti johtavat fossiilisten energialähteiden käytön rajoittamiseen.

Tämän tutkimuksen kokeellisessa osassa tarkastellaan eri vesilaatuja: puhdistettua kunnallista jätevettä ja siitä tuotettuja uusiovesiä sekä lisäksi pohjavettä ja talousvettä, joista analysoidaan vesi- ja vetyanalytiikan avulla, miten nämä kyseiset vesilaadut soveltuvat vedyn tuotantoon alkalisissa elektrolyysissä. Lisäksi pohditaan myös mahdollista vaihtoehtoa talousveden käytölle vihreän vedyn tuotantolaitoksissa. Tutkimuksessa käytettävät vesilaadut ovat peräsin Mikkelin jätevedenpuhdistamolta (Mipu) ja siellä sijaitsevalta pilot-käsittelylaitokselta sekä Pursialan vedenottamolta ja vedenkäsittelylaitokselta.

Tämä tutkimus toteutetaan osana Blue Economy Mikkeli tutkimustoimintaa. Blue Economy Mikkelillä eli BEM:illä tarkoitetaan vesiosaamiseen ja erityisesti vesihuollon kiertotalouteen erikoistunutta osaamiskeskusta Mikkelissä. Mikkelin jäteveden puhdistamon yhteyteen on rakennettu tilat pilotoinnille ja testaukselle. BEM- osaamiskeskus tarjoaa palveluja vesien käsittelyn ja vesihuollon kiertotalouden ratkaisujen tutkimiseen, kehittämiseen ja testaukseen. Osaamiskeskus koostuu kahdesta osasta: jätevedenpuhdistamon tiloissa sijaitsevasta TKI- eli tutkimus-kehitys- ja innovaatioluolasta, jonne yritykset voivat sijoittaa omaa testauslaitteistoaan, sekä keskuksen viereen kaavoitetusta EcoSairilan teollisuusalueesta, jonne yritykset voivat sijoittua ja rakentaa omat tilansa.

2 VETY

Vety (*Hydrogen*, H) on maailmankaikkeuden runsain alkuaine ja kymmenenneksi yleisin alkuaine maapallolla. Maapallolla vetyä esiintyy valtamerissä, mineraaleissa ja kaikissa elämänmuodoissa.⁷ Vety on yksinkertaisin alkuaine jaksollisessa järjestelmässä, ja se on ominaisuuksiltaan väritön, hajuton, mauton ja palava epämetalli. Vety esiintyy maapallolla kaasumaisena molekyylinä H₂ johtuen sen alhaisesta kiehumis- (-252,77°C) ja sulamispisteestä (-259,20°C). Vetyä ei esiinny puhtaana luonnossa vaan se on sitoutuneena muihin aineisiin ja yhdisteisiin johtuen sen korkeasta reaktiivisuudesta. Vedyn palaessa eli reagoidessa hapen kanssa yli 300 °C lämpötilassa muodostuu vettä ja energiaa yhtälön (1) mukaisesti.⁸



Vetyatomilla, jonka peruskonfiguraatio on 1s¹, on vain yksi elektroni. Tästä huolimatta vedyllä on runsaasti erilaisia kemiallisia ominaisuuksia ja se pystyy muodostamaan yhdisteitä lähes kaikkien muiden alkuaineiden kanssa. Vedyn luonne vaihtelee vahvasta Lewis-emäksestä (hydridi-ioni, H⁻) vahvaan Lewis-happoon (vetykationi, protoni, H⁺). Tietyissä olosuhteissa vetyatomit voivat muodostaa sidoksia useampaan kuin yhteen atomiin samanaikaisesti. Vetysidos, joka muodostuu, kun vetyatomi muodostaa sillan kahden elektronegatiivisen atomin välille, on elämän perusta. Vetysidoksen ansiosta vesi esiintyy nesteinä eikä kaasuna.⁷ Orgaaniset yhdisteet koostuvat tyypillisesti hiiliatomien ryhmistä, jotka ovat sitoutuneet kovalenttisesti vetyyn, yleensä happeen, ja usein myös muihin alkuaineisiin. Useimpia biomolekyylejä voidaan pitää hiilivetyjen johdannaisina, joissa vetyatomit on korvattu erilaisilla funktionaalisilla ryhmillä, jotka antavat molekyylille erityisiä kemiallisia ominaisuuksia. Tyypillisiä näistä ovat alkoholit, amiinit, aldehydit, karboksyylihapot ja ketonit.⁹ Vetysidoksen takia proteiinit ja nukleiinihapot laskostuvat kolmiulotteiseksi kompleksiksi, joka määrittelee niiden toiminnot.⁷ Vetyä esiintyy muun muassa vedessä, maaöljyssä ja erilaisissa kudoksissa, kuten kasvi- ja eläinkudoksissa.⁸

Alkuainevedyn stabiili muoto normaaleissa olosuhteissa on divety, H₂, mutta siitä käytetään yleisesti nimitystä vety, jota esiintyy maapallon alemmassa ilmakehässä ja se on olennaisesti ohuen ulkoilmakehän ainoa komponentti. Vedyllä on monia käyttötarkoituksia. Sitä tuotetaan

luonnollisesti käymistuotteena ja ammoniakkin biosynteesin sivutuotteena. Vedyn saatavuus täysin uusiutuvista luonnonvaroista (vesi, auringonvalo) sekä sen puhdas ja erittäin eksoterminen reaktio O_2 :n kanssa ovat syitä siihen, miksi vetyä puhutellaan ”tulevaisuuden polttoaineena”. Vedyn alhainen tilavuusenergiatiheys ja haihtuvuus asettavat haasteita sen suorahyödyntämiselle ajoneuvojen polttoaineena. Sitä voidaan kuitenkin käyttää hiilivety-polttoaineiden valmistamiseen. Vedyllä on myös merkittävä rooli ammoniakkin teollisen tuotannon raaka-aineena.⁷

2.1 Vetytalous

Nykyään yhä useammat ihmiset tiedostavat sen, että ympäristönsuojelu on etusijalla. Ympäristö vaatii yhä enemmän puhtaita ja uusiutuvia energianlähteitä, sillä energian kysynnällä on maailmanlaajuisesti jatkuva kasvu ja käytössä olevat fossiiliset polttoaineet aiheuttavat merkittäviä haittavaikutuksia ympäristölle. Tavoitteena on tuottaa energiaa uusilla menetelmillä, mahdollisesti hyödyntäen vihreitä lähteitä kiertotalouden puitteissa.¹⁰ Vety puhtaana, luotettavana ja potentiaalisena kestäväenä energiavektorina on herättänyt kasvavaa kiinnostusta edistää kestäväää kehitystä maailmanlaajuisesti niin teollisuudessa kuin yhteiskunnassakin. Vety nähdään mahdollistajana monialaiselle siirtymiselle kohti vähähiilistä taloutta, joka pohjautuu uusiutuvaan energiaan.¹¹ Hiilineutraalisti tuotettu vety on lupaava potentiaali kansainvälisillä markkinoilla etenkin liikenteessä ja teollisuudessa.¹² Vetyenergia on puhdas energianlähde, jolla on merkittävä rooli tulevaisuuden energiatarpeiden tyydyttämisessä ympäristöystävällisellä tavalla. Kirjallisuustutkimusten tulosten perusteella on selvää, että kaikki uusiutuvaan energiaan perustuvat lähestymistavat ovat ympäristöystävällisempiä kuin fossiilisiin polttoaineisiin perustuvat vedyn tuotantomenetelmät. On huomioitava, että uusiutuvaa energiaa käyttävän vedyn tuotantokustannusten on vähennyttävä merkittävästi, jotta sitä voidaan soveltaa suuremmissa mittakaavassa.¹³ Vetytalouden peruslähtökohta on kyky tuottaa vetyä uusiutuvasti, puhtaasti ja tehokkaasti.¹⁴

Vedyn rooli Euroopan Unionin energia- ja kasvihuonepäästöjen torjuntatoimissa lisääntyy nopeasti. Vuonna 2019 Euroopassa käytettiin 339 TWh vetyä vuodessa.¹⁵ Blanco *et al.*¹⁶ ovat ennustaneet vedyn käytön lisääntyvän 667–4000 TWh:iin vuoteen 2050 mennessä. Vedyn suosio johtuu siitä, että sillä on korkein gravimetrinen palamislämpö, noin 286 kJ/mol ja sen

palaminen johtaa veden muodostumiseen. Gravimetrisella palamislämmöllä tarkoitetaan lämpö määrää, joka vapautuu, kun tietty määrä ainetta palaa täydellisesti.^{17, 18} Vedyn palamisen aikana vapautuvan energian määrä on korkeampi kuin yhdenkään muun polttoaineen massasta vapautuvan energian määrä. Vedystä vapautuvan energian määrä suhteessa esimerkiksi kivihiileen on nelinkertainen sekä bensiinin 2,8- kertainen ja metaaniin 2,4-kertainen.¹⁹ Energiasaanto kuvaa energialähteestä tosiasiallisesti kerättyä energiaa ottaen huomioon ulkoiset tekijät, kuten esimerkiksi sääolosuhteet.²⁰ Vedyn energiasaanto on noin 122 kJ/g, mikä on noin 2,75 kertaa suurempi kuin hiilivety polttoaineilla. Vety on puhdasta polttoainetta ilman myrkyllisiä päästöjä ja sitä voidaan käyttää helposti polttokennoissa sähköntuotannossa.²¹ Vetyä käytetään pääasiassa öljynjalostuksessa sekä ammoniakkin ja metaanin tuotannossa. Vedyn tärkein rooli polttoaineena on sen suorat ja välilliset vaikutukset hiilidioksidipäästöihin sekä samalla myös muihin epäpuhtauspäästöihin (NO_x).¹⁹ Vetyä voidaan sen palaessa käyttää polttoaineena sähkön, lämmön ja mekaanisen energian tuotantoon. Tällöin käyttötarve päästöllisille tuotantomuodoille, kuten maakaasulle, dieselille ja bensiinille vähenee.²²

Fossiilisten polttoaineiden rajallinen saatavuus sekä ilmaston lämpeneminen ovat olleet tutkijoille inspiraation lähteenä ryhtyä etsimään vaihtoehtoisia energialähteitä, jotka ovat samanaikaisesti vihreitä, kestäviä ja uusiutuvia. Veden halkaisemisesta muodostuvaa vetyä pidetään yhtenä lupaavimpana tapana korvata perinteisiä polttoaineita.²³ Vety on energiasiirtymän peruspilari ja sitä tarvitaan ratkaisevasti perinteisiin energijärjestelmiin liittyvien ongelmien torjumiseksi.²⁴ Vetyjärjestelmillä voi mahdollisesti olla useampi merkittävä rooli energiamuutoksen aikana. Tulevaisuuden vetyjärjestelmät muun muassa takaavat kaikille saatavilla olevaa luotettavaa, turvallista, puhdasta ja edullista energiaa sekä erittäin joustavia energijärjestelmiä. Tämän myötä laajamittainen uusiutuvan energian integrointi olemassa olevaan energiainfrastruktuuriin tarjoaa monia arvokkaita tuotteita minimaalisilla häviöillä.²⁵

Tällä hetkellä Suomeen on suunnitteilla noin parikymmentä vetytehdasta.²⁶ Suomen suurin vihreän vedyn hanke on suunnitteilla Kokkolaan, jossa Flexens:n suunnittelemassa, vedyn tuotantokapasiteetiltaan 300 megawatin tehtaassa, tullaan tuottamaan vihreää vetyä elektrolyysin avulla.^{26,27} Suomen ilmasto- ja energiastrategiassa asetetusta kotimaisesta 1000 megawatin tuotantokapasiteetista Kokkolan vetylaitos täyttäisi jo kolmanneksen.²⁸ Tehdas on tuotantokykyinen arviolta vuosina 2026–2027. Ennusteiden mukaan tuulivoimalla saadaan tuotettua vetyä erittäin kilpailukykyiseen hintaan jo lähivuosina. Tuotetusta vedystä

valmistetaan vihreää ammoniakkaa, jolle on maailmalla suuri kysyntä muun muassa lannoiteteollisuudessa, kemianteollisuudessa ja myöhemmin meriliikenteen polttoaineena. Suunnitteilla on myös koko Suomen kattava vetyverkosto, jonka kehityksen takana on Gasgrid Finland. Toimivan infrastruktuurin ja markkinan arvioidaan olevan valmiina vuonna 2030. Suomessa voitaisiin tuottaa jopa 45 % koko Euroopan puhtaasta vedystä. Suomessa ainoa, jo rakenteilla oleva vetyhanke on Power2X Solutions:n rakentama 20 megawatin vetylaitos Harjavallassa.²⁶ Taulukossa 1 on esitetty eri yhtiöiden vihreän vedyn hankkeet Suomessa paikkakunnittain ja arvioituine valmistusvuosineen.

Taulukko 1. Suomeen suunniteltuja vetyhankkeita. Muokattu lähteestä²⁹.

Yhtiö	Paikkakunta	Arvioitu valmistumisvuosi
Solar Foods	Vantaa	2023
EPV Energia	Vaasa	2024
Helen	Helsinki	2024
P2X Solutions	Harjavalta	2024
Neste	Porvoo	2025
STR Tecoil	Hamina	2025
Vantaan Energia	Vantaa	2025
Westenergy	Mustasaari	2025
Blastr Green Steel	Inkoo	2026
CPC Finland	Kristiinankaupunki	2026
Green North Energy	Naantali	2026
Keravan Energia	Kerava	2026
P2X Solutions	Joensuu	2026
Ren-Gas	Kotka	2026
Ren-Gas	Lahti	2026
Ren-Gas	Mikkeli	2026
Ren-Gas	Pori	2026
Ren-Gas	Tampere	2026
St1	Lappeenranta	2026
Flexens	Kokkola	2027
Solvay Chemicals	Kouvola	2028
SSAB	Raahe	2030
ET Fuels	Ranua	-

Kotimainen vetyteollisuus on voimakkaasti sidoksissa elektrolyysilaitoksiin ja sitä kautta myös veteen ja uusiutuvaan energiaan. Vesiteollisuuden rooli on oltava vetytalouden kannalta katsottuna hyvin muotoiltu ja ymmärrettävä. Vesiteollisuus on vakiintunut toimija, jolla on merkittävä kokemus vesihuollosta. Vesiteollisuus auttaa muokkaamaan vetytalouteen

siirtymistä vedenkäytön ympärille sekä edistää vetyteollisuuden mekanismeja ”vastuulliseksi” eli kestäväksi, sosiaalisesti vastuulliseksi, kiertokulkuseksi. Samanaikaisesti vesiteollisuus ehkäisee vesistressin lisääntymistä ja kilpailua. Vesiteollisuuden tuottamat jätevesivirrat ovat mahdollisesti kestäviä lähteitä vedyn tuotannolle ja samalla myös suositeltu vaihtoehto suolattomaan veteen ja juomaveteen verrattuna. Vesilaitoksilla on kriittinen rooli vesivarojen hallinnassa, jotka ovat ”ilmastosta riippumattomia” ja mahdollistavat ”vastuullisen” vetyteollisuuden. Vesilaitosten tulee samanaikaisesti hallita vedentarpeensa siten, että se ei kilpaile nykyisen juomaveden tarpeen kanssa.³⁰

Suomessa syntyy jätevettä vuositasolla noin 550 Mm³/a. Jos oletetaan, että tulevaisuudessa Suomen vihreän vedyn tuotantokapasiteetti on kokonaisuudessaan 1000 MW, näin ollen voidaan suhteuttaa tarvittava veden määrä suhteessa tuotantolaitoksien tarpeeseen. Lisäksi voidaan suhteuttaa tarvittavan veden kokonaismäärä jäteveden määrään vuositasolla 1000 MW laitosta kohden. Harjavallan 20 MW:n vihreän vedyn tuotantolaitoksen tarvitsema veden määrä on noin 40 000 m³/a³¹. Näin ollen Suomeen kaavailtu 1000 MW laitoskapasiteetti tarvitsee vettä yhteensä noin 2 000 000 m³/a. Tämä on noin 0,37 % Suomen vuotuisesta jätevesien määrästä.

2.2 Vedyn luokittelu ja vihreä vety

Vedyn luokittelu ilmastopolitiikan näkökulmasta perustuu siihen, kuinka paljon ilmastonmuutosta edistäviä päästöjä aiheutuu vedyn tuotannon yhteydessä. EU:n laajuinen vedyn luokitusjärjestelmä on tekeillä Euroopan unionissa, jonka perusteella erilaiset vedyn tuotantotavat tullaan erottelemaan toisistaan.³² Nykyään käytössä oleva vedyn epävirallinen luokitus pohjautuu vedyn tuotantomenetelmiin, mutta ei välttämättä tarkastele riittävässä määrin prosessin raaka-aineiden tai prosessissa käytetyn energian alkuperää. Vedyn luokittelu on sinänsä tärkeää, sillä se on sekä kaupallisten toimijoiden sekä laajemman yleisön käytettävissä. Tällä hetkellä epävirallisella ”väriin” perustuvalla vetyluokittelulla on rajallinen arvo kansainvälisessä kaupassa johtuen siitä, että nykymallissa tietyn vedyn tuotantoreitin elinkaaripäästöt voivat vaihdella suuresti esimerkiksi alkupään päästöjen ja hiilen kaappauksen osalta. Luokittelu määrittelee vedylle tietyn värin riippuen vedyn tuotantotavasta sekä lähteestä.³³

Yhdistyneiden kansakuntien Euroopan talouskomissio (UN/ECE) luokittelee vedyn seitsemään vetyväriin perustuen vedyn tuotantotapaan sekä lähteeseen. ”Musta vety” tai ”ruskea vety” on vetyä, joka on tuotettu kaasuttamalla hiiltä. ”Harmaa vety” tarkoittaa vetyä, joka on tuotettu fossiilisista polttoaineista, kuten esimerkiksi maakaasusta höyryreformoinnin (SMR) avulla tai elektrolyysillä, uusiutumattomista energialähteistä. Tällä hetkellä yli 90 % vedyn maailmanlaajuisesta vuosituotannosta perustuu ”harmaan vedyn” tuotantotekniikoihin. ”Sininen vety” tai ”turkoosi vety” viittaa vetyyn, joka on tuotettu fossiilisista polttoaineista, joiden hiilidioksidipäästöt vähenevät CCUS:n (Carbon capture, utilisation and storage) avulla. Turkoosi vety tuotetaan pyrolyysillä metaanista. Sininen vety tuotetaan metaanista tai hiilestä joko metaanin höyryreformoinnilla tai kaasutuksella. Sininen vety ei välttämättä huomioi alkupään metaanipäästöjä.³³ Vaikka hiilidioksidipäästöt ovat pienemmät sinisessä vedyssä kuin harmaassa vedyssä, sinisen vedyn metaanipäästöt ovat korkeammat kuin harmaan vedyn johtuen lisääntyneestä maakaasun kulutuksesta hiilidioksidin talteenoton tehostamiseksi.³⁴ Ydinvoimaloista (NPP) saatua vetyä kutsutaan ”keltaiseksi vedyksi”, kun vety on tuotettu käyttämällä ydinvoimaloiden lämpöä erilaisissa termodynaamisissa prosesseissa (rikki-jodisykli). ”Vaaleanpunainen vety” sen sijaan tarkoittaa vetyä, joka on tuotettu elektrolyysillä käyttämällä ydinvoimalaitoksilta saatavaa sähköä. ”Vihreä vety” viittaa vetyyn, joka on tuotettu elektrolyysillä käyttämällä uusiutuvan energian lähdettä, kuten tuuli-, vesi- tai aurinkovoimaa, tai biomassaa.³³ Kuvassa 1 on esitetty eri vetyvärien luokittelu.

Väri	Musta vety	Harmaa vety	Sininen vety	Turkoosi vety	Keltainen vety	Vaaleanpunainen vety	Vihreä vety
Prosessi	Kaasutus	Höyryreformointi	Höyryreformointi tai kaasutus (CO ₂ talteenotto 85-95%)	Pyrolyysi	Rikki-jodisykli	Elektrolyysi	Elektrolyysi
Lähde	Kivihiili	Metaani	Metaani tai kivihiili	Metaani	Ydinvoima	Ydinvoima	Uusiutuva energia

Kuva 1. Vetyvärien yksinkertainen luokittelu (ECE). Muokattu lähteestä.³³

Vihreän vedyn on määrä tulla energiavektoriksi, joka mahdollistaa yhteiskunnan dekarbonisaation sekä vesipohjaisen energiakierron.³⁰ Vetykaasu on erittäin haluttu energiavektori, joka sopii täydellisesti yhteen vihreän kemian vaatimukseen. Vetyä voidaan saada lähitulevaisuudessa suurella mittakaavalla hyödyntämällä ehtymättömiä vihreitä lähteitä,

kuten jätevettä ja biomassajohdannaisia toisen eheyttämättömän luonnonvaran, auringonvalon avulla. Tämän toteutumisen edellytyksenä on suunnitella tehokkaita, kierrätettäviä ja turvallisia fotokatalyyttejä.¹⁰

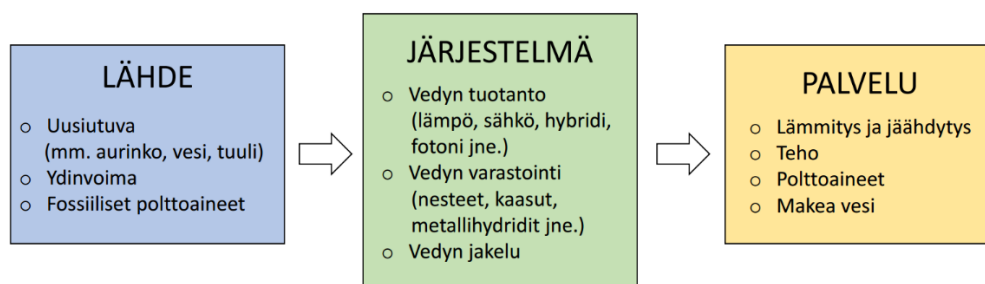
Vihreä vety tulee yhdistämään vesi-energia-suhteen ennennäkemättömällä tavalla, koska energia ja vesi ovat ensimmäistä kertaa suoraan riippuvaisia toisistaan. Tästä seuraa se, että vedyn kysyntä kilpailee suoraan olemassa olevien vesisektorien kanssa, jos kysyntää ei integroida paremmin sietokyvyn ja kestävyuden näkökulmista. Energia- ja vesiturvallisuuden kestävyuden varmistamiseksi tarvitaan uudenlaisia arviointimekanismeja ja puitteita. Esimerkki tästä on luoda tarkka käsitys nykyisestä ja tulevasta energia- ja vesiturvallisuudesta alueilla, joilla vetyä tuotetaan sekä mahdollistaa strategioita vedyn tuotannon sopeuttamiseksi ja irrottamiseksi nykyisestä vedenkäytöstä.³⁰ Vihreän vetytalouden tavoite on saada energiaa kokonaan uusiutuvista lähteistä, jotka eivät käytä vettä jäähdytykseen tai fossiilisten polttoaineiden prosesseihin. Näin ollen on tärkeää sisällyttää vain vesi, jota käytetään suoraan veden elektrolyysiin, kun otetaan huomioon vedyn tuotannon vaikutus maailmanlaajuisilla vesivaroilla.³⁵

2.3 Raaka-aineet

Vedyn tuotantopolku ja teknologiset ratkaisut riippuvat käytettävissä olevan energian ja raaka-aineen tyypistä sekä loppukäytön edellyttämästä vedyn puhtausasteesta.³⁶ Käytettävät resurssit voivat olla fossiilisia polttoaineita, kuten maakaasua ja hiiltä. Resurssit voivat myös olla uusiutuvia, kuten ei-elintarvikekasveista kasvatettua biomassaa tai ydinenergian ja uusiutuvien energialähteiden (tuuli-, aurinko-, geoterminen- ja vesivoima) käyttöä. Resurssien monimuotisuus onkin ollut tärkeä lähtökohta sille, miksi vety nähdään lupaavana energian kantajana.³⁷

Aidosti kestävä lähestymistapa ilmaston lämpenemisen torjuntaan on se, että vetyenergiajärjestelmät otetaan energia- ja materiaalilähteistä, mukaan lukien vedyn tuotanto-, varastointi- ja jakelujärjestelmät ja lopuksi palvelut erilaisine loppukäyttövaihtoehtoineen, kuten polttokennot ja polttomoottorit.³⁸ Vetyenergiajärjestelmiä pidetään kestävyuden

avaimena. Ennen kaikkea vetyä pidetään monipuolisena polttoaineena, jolla on käytännön etuja laajalle skaalalle erilaisia loppukäyttösovelluksia, kuten esimerkiksi kuljetukseen, teollisuuden prosesseihin, rakennuksiin ja makean veden tuotantoon. Siirtyminen fossiilisista polttoaineista uusiutuvaan vetyyn voi olla ratkaisevassa roolissa ilmaston lämpenemisen liittyvien ongelmien ratkaisemisessa.³⁹ Kuva 2 havainnollistaa vetyenergiajärjestelmää.



Kuva 2. Vetyenergiajärjestelmä. Muokattu lähteestä.³⁹

2.3.1 Fossiiliset polttoaineet

Tällä hetkellä suurin osa vedystä tuotetaan fossiilisista polttoaineista, erityisesti maakaasusta höyryreformoinnilla.⁴⁰ Vuoden 2015 tiedon mukaan noin 48 % vedystä saadaan maakaasusta, 18 % kivihiilestä ja 30 % teollisuusbensiinistä ja raskasöljyistä. Näin ollen erilaisilla fossiilisilla tuotantotekniikoilla pystytään kattamaan lähes kokonaan (~96 %) vedyn vuosittainen käyttötarve.³⁹ Fossiiliset polttoaineet ovat edelleen hallitsevassa asemassa maailmanlaajuisessa vedyn tarjonnassa, koska tuotantokustannukset korreloivat vahvasti polttoaineiden hintojen kanssa, jotka pidetään edelleen hyväksyttävällä tasolla, eikä koko tuotantoketjun aiheuttamia päästöjä, kuten CO₂ ja metaania sanktioida riittävästi.

Vedyn tuotanto maakaasusta ja hiilestä ovat samankaltaisia, joissa fossiilisia polttoaineita käytetään vetylähteenä sekä energianlähteenä prosessien ohjaamiseen.⁴¹ Maakaasu on riittoisa ja edullinen resurssi. Maakaasu on luonnostaan kaasumainen hiilivetyseos, joka muodostuu maan pinnan alla. Maakaasua pidetään puhtaimpana fossiilisena polttoaineena ja se on turvallinen energialähde varastoinnissa, kuljetuksessa ja käytössä. Maakaasun pääainesosa on metaani ja se voi sisältää alkuperänsä mukaan myös muita yhdisteitä kuten N₂, CO₂, He, H₂S

ja jalokaasuja.⁴² Maakaasun reformointi on edistynyt ja pitkälle kehitetty vedyn tuotantoprosessi, joka perustuu olemassa olevaan maakaasuinfrastruktuuriin.⁴⁰ Hiilen polttaminen suoraan fossiilisten polttoaineiden lähteenä vapauttaa valtavan määrän hiilidioksidia ja muita epäpuhtauksia ilmakehään. Tämän lisäksi hiilikaivostoiminnassa nähdään negatiivisina asioina sekä ekologiset että topologiset muutokset.⁴³ Hiilellä on lähes kaksi kertaa enemmän vaikutuksia ilmaston lämpenemispotentiaaliin ja ihmisten terveyteen maakaasuun verrattuna.⁴⁴

2.3.2 Uusiutuvat luonnonvarat

Puun biomassassa on vanhin ihmisen käyttämä energiamuoto. Perinteistä puun biomassan suorapolttoa käytetään laajalti eri puolilla maailmaa. Tärkeimpiä biomassan lähteitä ovat muun muassa puu, maatalouskasvit, eläinjätteet, kiinteät yhdyskuntajätteet (MSW) ja vesikasvit. Biomassa on tunnustettu maailman suurimmaksi uusiutuvaksi ja kestäväksi energianlähteeksi, jolla fossiilisia energialähteitä voidaan korvata.⁴⁵ On arvioitu, että biomassan käytöllä voitaisiin kattaa yli 25 % vallitsevasta energiatarpeesta vuoteen 2050 mennessä.⁴³ Biomassa on runsas uusiutuva luonnonvara, jota voidaan tuottaa niin maailmanlaajuisesti kuin kansallisestikin ja se voidaan muuttaa vedyksi useilla eri menetelmillä. Biomassan kasvattaminen poistaa myös hiilidioksidia ilmakehästä, joten näiden menetelmien nettohiilipäästöt voivat olla alhaiset.⁴⁰ Keskeiset biomassan käyttöön vaikuttavat tekijät ovat monipuolisia ja liittyvät tuotantoon (bioenergia, sato ja ihmisravinto), kulutukseen (eläinperäisen ruoan kulutus), toimitusketjuihin (häviöt ja ruokahävikki) ja politiikkaan (maankäyttöpoliittika ja raaka-aineiden edistäminen). Biomassan tehokkaan käytön kannalta ratkaisujen painopiste on tuotantopuolella. Painotuksen tulee olla tehty systemaattisemmalla lähestymistavalla tehokkaampaan biomassan käyttöön, joka muokkaa tuotannon säätämistä.⁴⁶

Vihreän vedyn elektrolyyttiseen tuotantoon veden halkaisureaktiossa käytetään sähköä, joka on tuotettu fossiilisten energialähteiden sijasta uusiutuvilla lähteillä, kuten tuuli-, vesi- ja aurinkovoima tai geoterminen lämpö. Sähkön tuotannon kannalta katsottuna tuuli on runsas, mutta saatavuudeltaan vaihteleva voimavara. Auringonvaloa voidaan hyödyntää joko suoraan tai epäsuorasti, mutta samankaltaisesti tuulen kanssa sen saatavuudessa on sääolosuhteiden, sijainnin ja ajankohdan asettamia rajoitteita.⁴⁰ Geoterminen voimalaitos (GPP) voi toimittaa

sähköä elektrolyysiprosessin aktivoimiseksi, kun taas voimalaitoksesta poistuvaa geotermistä nestettä voidaan käyttää veden esilämmittämiseen. Näin ollen geoterminen energia (GE) ja vedyn tuotanto ovat potentiaalinen yhdistelmä niin taloudellisesti, ympäristöystävällisesti kuin termodynaamisestikin.⁴⁷ Vesivoima ottaa talteen virtaavan veden liike-energiaa, joka muutetaan sähköksi ja on siten hyödynnettävissä sähköverkosta. Yleisesti ottaen vedyn tuotannossa vesiteknologialla on potentiaalia saavuttaa korkeita vetysaantoja, kun taas energiatehokkuus on erittäin alhainen ollakseen taloudellisesti kilpailukykyinen muiden teknologioiden kanssa. Näin ollen energiatarpeen vähentämiseksi tutkijat keskittävät huomionsa teknologioiden yhdistämiseen uusiutuviin energialähteisiin, energiatarpeen vähentämiseen ja sopivien katalyyttien kehittämiseen, jotta ne ovat taloudellisesti kilpailukykyisiä.

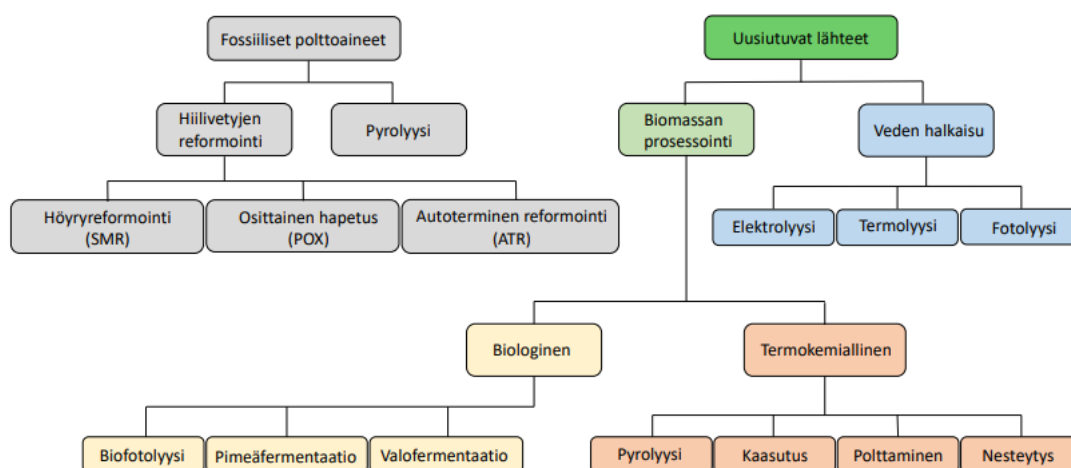
2.4 Tuotantomenetelmät

Kuten aiemmin on todettu, vedyn tuotantomenetelmät jakautuvat joko kokonaan tai osittain fossiilisia tai uusiutuvia raaka-aineita sekä energialähteitä hyödyntäväksi menetelmäksi. Tuotannon kokoluokka voi vaihdella tuotantomenetelmästä ja sen sijainnista riippuen aina suurista keskitetyistä tuotantolaitoksista pieniin hajautettuihin tuotantoyksikköihin, jotka voivat sijaita lähellä loppukäyttöä, kuten esimerkiksi tankkausasemilla tai kiinteillä voimalaitoksilla.³⁷ Hajautetut pienyksiköt voivat tulevaisuudessa olla merkittävässä roolissa, sillä perinteisen kemianteollisuuden vetytarpeiden lisäksi vihreän vedyn potentiaali liikenteen polttoaineena tulevaisuudessa tulee olemaan suuri.⁴³ Seuraavissa kappaleissa käydään läpi seikkaperäisemmin sekä fossiilisia että uusiutuviin energialähteisiin pohjautuvia tuotantomenetelmiä. Fossiilisista menetelmistä läpi käydään muun muassa hiilivetyreformointiin ja pyrolyysiin perustuvia menetelmiä. Muita polttoaineen käsittelymenetelmiä ovat rikinpoisto, plasmareformointi, vesifaasin reformointi ja ammoniakkin reformointi.

Reformoimattoman vedyn tuotantomenetelmät voidaan jakaa biomassasta saatavaan vetyyn, kuten biomassan kaasutukseen ja biologiseen vedyntuotantoon sekä vedestä saatavaan vetyyn, kuten elektrolyysiin, termokemialliseen veden halkaisuun, valoelektrolyysiin.⁴³ Vedenhalkaisuprosessi vedyn tuotantoreittiä varten voidaan luokitella viiteen pääluokkaan

käytetyn energian perusteella, mukaan lukien sähköpohjainen elektrolyysi, lämpöenergiaan perustuva termolyysi, fotoniikkaan perustuva fotolyysi, mekaaninen, sonokemiallinen ja biokemiapohjaiset mikro-organismit.⁴⁸

Kemian- ja biokemianteollisuudessa vedyn tuottamiseen perinteisistä polttoaineista hyödynnetään kalvoreaktoreita. Kalvokehys mahdollistaa massan siirron paineen, sähköpotentiaalın, pitoisuuden, lämpötilan ja muiden käyttövoimien vaikutuksesta.⁴⁹ Myös muita uusia menetelmiä vedyn tuotantoon on kehitteillä, kuten esimerkiksi Ga-Al-komposiitti veden halkaisemiseen. Kuvassa 3 on havainnollistettu erilaisia vedyn tuotantomenetelmiä.



Kuva 3. Vedyn tuotantomenetelmiä. Muokattu lähteestä.⁴⁹

2.4.1 Hiilivetyreformointi

Hiilivedyn reformointi on prosessitekniikka, jolla hiilivetyinen polttoaine, esimerkiksi maakaasu muunnetaan vedyksi korkeassa paineessa kuuman vesihöyryn avulla (Steam methane reforming, SMR). Vesihöyryn sijasta, sopivan katalyytin ja olosuhteiden läsnä ollessa metaania voidaan reformoida vedyksi myös suoraan hiilidioksidin avulla. Tällaista järjestelmää kutsutaan hiilidioksidireformoinniksi tai kuivareformoinniksi. Edellä mainitut reformointiprosessit ovat endotermisiä, eli energiaa kuluttavia kemiallisia prosesseja.

Hiilivedyn reformointi voi olla myös eksoterminen, jolloin kyseessä on niin sanottu osittaishapetusprosessi (Partial oxidation, POX), jossa metaania hapetetaan hapen avulla. Yhdistämällä höyry- ja osittaishapetusreaktiot saadaan tuotantomenetelmä, jota kutsutaan autotermiseksi reformoimiseksi (Autothermal reforming, ATR).⁵⁰

Höyryreformointi on prosessi, jossa hiilivedyn katalyyttinen muuntaminen vedyksi ja hiilimonoksidiksi suoritetaan syötteenä olevalla vesihöyryllä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Kokonaisprosessi koostuu eri vaiheista, joita ovat muun muassa syöttökaasun puhdistus, reformireaktio, vesi-kaasusiirtoreaktio sekä tuotekaasun separointi.⁵¹ Endotermiset reformointiprosessit tuottavat kaasuvirran, joka koostuu pääosin vedystä, hiilimonoksidista sekä hiilidioksidista. Vedyn tuotanto endotermisellä höyryreformoinnilla tuottaa reformaattia korkealla H₂/CO-suhteella (3:1), joka nähdään hyödyllisenä vedyn tuotannon kannalta.⁵² Valtaosa raaka-aineista sisältää maakaasua, metaania ja kevyiden hiilivetyjen seosta sekä vähäisiä epäpuhtauksia, kuten erilaisia rikkiyhdisteitä, jotka tulee prosessia häiritsevinä yhdisteinä poistaa ennen varsinaista reformointia (ns. rikinpoistovaihe).⁵¹ Metaanin reformoinnin konversioteho vaihtelee menetelmäkohtaisesti 74–85 % välillä.⁵³ Ensisijainen kemiallinen reaktio höyryreformoinnin ensimmäisessä vaiheessa (höyry-metaani reaktio) on esitetty alla olevassa yhtälössä (2).⁵⁴



Reformerin jälkeen kaasuseos siirtyy lämmöntalteenottoon, jonka jälkeen vesikaasun vaihtoreaktorissa höyryn ja hiilimonoksidin välisessä reaktiossa syntyy lisää vetyä yhtälön (3) mukaisesti.⁵⁵



Lopuksi kaasuseos käy läpi joko painenvaihteluadsorption (Pressure swing adsorption, PSA) tai CO₂-poiston.⁵⁵ SMR:ien tuottamien synteetikaasujen koostumukset riippuvat reaktioolosuhteista. Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto synteetikaasun fraktioista.⁵⁶

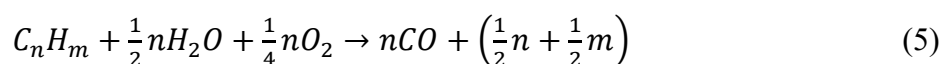
Taulukko 2. Kirjallisuusarvot SMR-synteesikaasukoostumukselle.⁵⁶

Molekyyli	SMR-synteesikaasun osuus (kuiva mol-%)
H ₂	63–66
CO	8–16
CO ₂	7–14
CH ₂	3–8
N ₂	0–3

Osittainen hapetus (POX) on tekniikka, jonka ensimmäisessä vaiheessa metaani hapetetaan ei-stoikiometrisesti happiköyhällä kaasulla, jolloin muodostuu hiilimonoksidia ja vetyä sisältävä niin kutsuttu synteesikaasu, joka jatkoreagoi reformointiprosessin tavoin (4), kun prosessiin tuodaan vesihöyryä. Katalyyttisissä järjestelmissä raaka-aineena toimivat kaikki metaanista teollisuusbensiniin eli muun muassa myös raskaammat raaka-aineet, kuten kivihili ja raskasöljyjäämät sopivat vedyn tuotantoon POX-tekniikalla.^{49,57} Prosessissa ensimmäisenä poistetaan syötteestä rikki, jonka jälkeen hiilivetyraaka-aineen epätäydelliseen hapettamiseen käytetään puhdasta, esimerkiksi tyypellä laimennettua happea tai ilmaa. Muodostunut kaasuseos puhdistetaan ja erotellaan samalla tavalla kuin höyryreformointimenetelmän ulostulokaasu. Osittainen hapetus muuntaa hiilivedyt vedyksi, kun hiilivetyjä hapetetaan hapella. Osittaisen hapetuksen tuottama H₂/CO-suhde (1:1 – 2:1) on suotuisa keinotekoisien polttoaineiden valmistuksessa, kuten esimerkiksi Fischer-Tropsch-synteesissä.⁵⁸ Tässäkin prosessissa jatkoreaktiona oleva vesikaasureaktio tuottaa vedyn ohella hiilidioksidia. Prosessin kustannuksia lisäävät merkittävästi sekä hapen valmistuksen kalleus ja rikinpoiston aiheuttamat kustannukset⁴⁹. POX-reaktion ensimmäinen vaihe on esitetty yhtälössä (4) seuraavasti:



Autotermisen reformointitekniikan (ATR) prosessi tuottaa vetyä yhdistetyllä endotermisellä höyryreformoinnilla ja eksotermisellä osittaishapetuksella. Prosessissa höyryä, ilmaa ja happea syötetään reformaattoriin, jolloin hapetusreaktiot ja reformointi alkavat tapahtua samanaikaisesti. Reaktiota kuvaa seuraava yhtälö (5):⁵³



ATR-synteesikaasukoostumusten fraktioita sekä ilmalla että hapella on esitetty taulukossa 3.⁵⁶

Taulukko 3. ATR-synteesikaasukoostumuksia ilmalla ja hapella.⁵⁶

Molekyyli/ laji	ATR (happi)- synteesikaasun osuus (kuiva mol-%)	ATR (ilma)- synteesikaasun osuus (kuiva mol-%)
H ₂	63–66	35–60
CO	17–30	13
CO ₂	5–6	8–10
CH ₄	0,3–1,4	0,4
N ₂	0,7*	21–41
Ar	0,61	0,39–0,45**

* Arvo koskee synteesikaasua hiilen talteenoton jälkeen.

** Arvot koskevat synteesikaasua vesikaasu-siirtoreaktion jälkeen.

2.4.2 Pyrolyysi

Pyrolyysissä hiilivetyjä kuumennetaan hapettomissa olosuhteissa hiilivetyksidoksin hajottamista varten. Pyrolyysillä voidaan valmistaa vetyä joko uusiutuvista tai uusiutumattomista energialähteistä, kuten esimerkiksi metaanista ja biomassasta. Pyrolyysissä aine hajoaa palaviksi kaasuiksi lämpöenergian vaikutuksesta. Näistä kaasuista osa voidaan tiivistää nesteeksi ja hiileksi.⁵⁹

Metaanin terminen hajoaminen (Thermal decomposition of methane, TDM) eli metaanin pyrolyysi on yksi vedyn tuotantomenetelmistä. Tässä menetelmässä metaani hajoaa 1227 °C lämpötilassa hiileksi sekä kaasumaiseksi vedyksi yhtälön (6) mukaan.⁶⁰ Pyrolyysissä on tavoitteena valmistaa vetykaasua ja kiinteää hiiltä hapettomassa tilassa.⁶¹ Metaanin pyrolyysin etuna suhteessa esimerkiksi höyryreformointiin on se, että pyrolyysin aikana ei synny lainkaan

hiilidioksidia. Pyrolyysissä päästään vielä vähäisempiin päästöihin, kun prosessissa syntynyt hiili hyödynnetään esimerkiksi rakennusmateriaalina, elektroniikka- ja akkuteollisuudelle soveltuvan johtavan hiilen valmistuksessa tai maantäyttöaineena.⁶² Jos syntynyt hiili sen sijaan hyödynnetään sellaisenaan uudestaan, on vaarana hiilidioksidipäästöjen muodostuminen. Metaanin pyrolyysiin voidaan soveltaa niin kutsuttuja kaasutusprosesseja, jolloin vedyn muodostuminen lisääntyy entisestään, mutta samanaikaisesti muodostuu myös hiilidioksidipäästöjä.⁶⁰

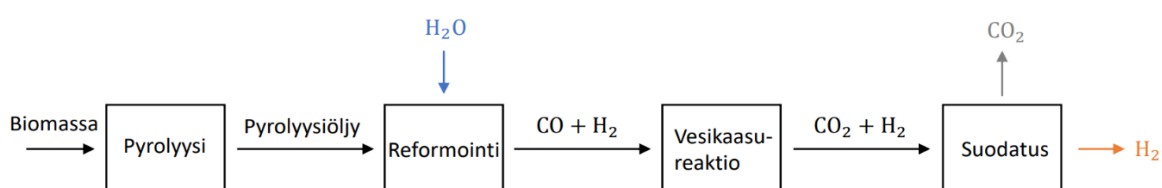


Vedyn tuotanto pyrolysoimalla biomassaa on prosessi, jossa biomassaa kuumennetaan olosuhteissa, jossa samalla eristetään ilmaa tai happea vetyrikkaan kaasun tuottamiseksi. Tuloksena oleva kaasu sisältää vedyn ohella hiilimonoksidia, hiilidioksidia, metaania ja muita hiilivetyjä. Pyrolyysi voidaan jakaa pyrolyysilämpötilan perusteella matalan lämpötilan hitaaseen pyrolyysiin, keskilämpötilan nopeaan pyrolyysiin ja korkean lämpötilan flash-pyrolyysiin.⁶³ Biomassan pyrolyysissä erilaiset hiilivetyjä sisältävät molekyylit, erityisesti hiilivedyt, hajoavat vedyksi ja hiileksi joko hapettomissa tai rajoitetussa happiolosuhteissa ilman veden läsnäoloa yhtälön (7) mukaisesti. Pyrolyysireaktioiden edetessä biomassan hiilivety molekyylit hajoavat yksinkertaisemmiksi neste- ja kaasufaasissa oleviin molekyyleihin sekä hiileksi. Reaktiot tapahtuvat yleisesti suhteellisen matalissa lämpötiloissa, noin 300–650 °C:ssa. Reaktioissa kondensoituvat kaasufaasit pilkkoutuvat edelleen pienemmiksi jakeiksi muodostaen lopulta muun muassa vetyä, hiilidioksidia ja metaania.⁶⁴



Biopohjaisten raaka-aineiden osalta vedyn tuotannossa potentiaalisena vaihtoehtona on nähtävissä pyrolyysiprosessissa syntyvän pyrolyysiöljyn höyryreformointi, sen sijaan, että vedyn tuoton kokonaisreaktio perustuu ainoastaan loppuun asti vietyyn pyrolyysiprosessiin. Tämä johtuu pääosin siitä, että pyrolyysiöljyllä on suurempi energiatiheys verrattuna esimerkiksi pyrolyysikaasuun ja biohiileen. Sinänsä biopohjaiset vaihtoehdot vedyn pyrolyytisessä tuotannossa ovat monipuolisia, sillä prosessiin soveltuvat maatalouden sekä metsäteollisuuden ylijäämät ja jätteet. Raaka-aineen vaihtelevuuden vuoksi esikäsittelevaihe,

kuten esimerkiksi kuivaus, jauhatus, biologinen ja kemiallinen käsittely ovat tärkeä osa pyrolyysiä, koska sen avulla pystytään vaikuttamaan pyrolyysin tehokkuuteen, poistamalla epäpuhtauksia ja vettä sekä yhtenäistämällä partikkelikokoa. Esikäsittelyn seurauksena lopputuotteiden saanto kasvaa ja niiden laatu on parempi. Pyrolyysissä yhdisteet eroavat hiileen jäävistä epäpuhtauksista muodostaen puhtaamman raaka-aineen reformointi prosessia varten. Kuvassa 4 on esitetty vedyn valmistus pyrolyysillä biomassasta.⁵⁹



Kuva 4. Vedyn valmistus biomassasta käyttäen yhdistettyä pyrolyysi-höyryreformointi prosessia. Muokattu lähteestä.⁵⁹

Biomassan pyrolysoinnin haasteina ovat vedyn vaihteleva saanto hajautetun raaka-aine hankinnan, ja siitä aiheutuvan raaka-aineiden laadullinen vaihtelu ja sen seurauksena tuotetun vedyn laadulliset ongelmat. Vedyn saannon kannalta katsottuna reaktoreita ja reformointimenetelmiä tulisi kehittää, koska pyrolyysiöljyn reformointi inaktivoi reaktiossa käytettäviä katalyyttejä ja vaikuttaa siten merkittävästi niiden käyttöikään ja toimivuuteen. Lisäksi pyrolyysiöljyn koostumuksen muuttuessa faasit erottuvat toisistaan ja viskositeetti kasvaa, mikä vähentää vedyn saantoa. Toisaalta pyrolyysin etuina ovat raaka-aineen edullisuus ja monipuolisuus sekä menetelmän alhainen hiilidioksidin tuotto. Lisäksi pyrolyysin tuotteena muodostuvaa hiiltä ja synteetikaasua voidaan käyttää pyrolyysin lämpöenergian tuottamiseen.⁶⁵ Taulukossa 4 on esitetty pyrolyysin synteetikaasun koostumus.

Taulukko 4. Pyrolyysin synteesikaasun koostumus.⁶⁶

Molekyyli	vol%
CH ₄	21
CO	29
CO ₂	38
H ₂	7
N ₂	5

2.4.3 Plasmareformointi

Plasmareformoinnissa reformointireaktiot ovat samat kuin perinteisessä höyryreformoinnissa. Erona on kuitenkin se, että reaktiossa käytetty energia ja radikaalit ovat peräisin plasmasta.⁶⁷ Plasmalaitteet voivat tuottaa erittäin korkeita lämpötiloja (>2000 °C). Vetyrikas kaasu voidaan tuottaa tehokkaasti plasmareformaattoreissa erilaisilla hiilivety-polttoaineilla, kuten bensiinillä, dieselillä, maakaasulla ja öljyllä.⁶¹ Kun vettä tai höyryä injektoidaan polttoaineen mukana, H-, OH- ja O-radikaalien lisäksi muodostuu elektroneja, mikä luo olosuhteet sekä pelkistäville että hapettaville reaktioille.⁶⁸ Tyypillinen reformeri käyttää höyryä lämmityselementtinä polttoaineen sumuttamiseksi ja polttoaineen erottamiseksi vedyksi prosessin aikana. Reformerin sisällä on kaksi kemiallista reittiä vetykaasun tuottamiseksi: polttoaineen dissosiaatio ja veden elektrolyysi.⁴

Plasmareformointitekniikoita on kehitetty helpottamaan SMR-, POX-, ATR-prosesseja.⁶⁹ Metaanin plasmareformointi ja erityisesti plasmakatalyyysi ovat osoittautuneet alhaisella energiankulutuksella ja korkeilla vetytuotoilla olevan taloudellisesti kiinnostava energiasovellusten kannalta katsottuna. Plasmareformointi voi tarjota useita etuja kuten esimerkiksi minimaaliset kustannukset (metalli- tai hiilielektrodit, virtalähteet), kompakti koko sekä käyttökyky monenlaisilla polttoaineilla, kuten esimerkiksi raskailta hiilivedyillä. Plasmareformoinnin heikkouksia ovat muun muassa sen riippuvuus sähköenergiasta ja korkeapainekäytön vaikeus.⁶⁷

2.4.4 Vesifaasireformointi

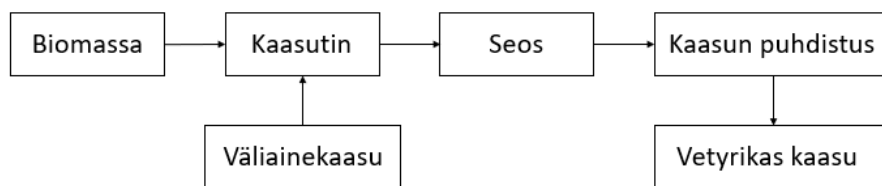
Vesifaasireformointi (Aqueous phase reforming, APR) prosessissa hapetettuja hiilivetyjä ja -hydraatteja reformoidaan vedyksi.⁷⁰ Prosessissa käytetään tyypillisesti noin 25–30 MPa:n painetta ja 220–270°C:een lämpötilaa.⁷¹ Korkean paineen ja kohotetun lämpötilan lisäksi prosessissa on käytettävä erilaisia katalyyttejä, joiden kemiallinen koostumus riippuu muun muassa raaka-aineesta, reaktorin tyypistä ja käyttöolosuhteista.⁷² APR tapahtuu matalissa lämpötiloissa, mikä suosii samalla myös vesikaasu-siirtoreaktiota, joka osaltaan lisää APR-prosessin vetysaantoa, kuluttaen reformointireaktiossa muodostuvan hiilimonoksidin. Reaktio-olosuhteet vedyn tuottamiseksi hiilivedyistä määräytyy termodynamiikan mukaan alkaalien höyryreformoinnista CO:n ja H₂:n muodostamiseksi (5) sekä vesikaasu-siirtymäreaktiosta, jolloin CO:sta muodostuu CO₂ ja H₂ (3).⁷⁰ Hiilihydraattien vesifaasireformoinnilla on useita etuja perinteiseen höyryreformointiin verrattuna, muun muassa sen energiatarve on pienempi, hapetetut hiilihydraatit ovat käytöltään turvallisempia (myrkyttömiä, syttymättömiä) ja vetyä voidaan tuottaa vähäisemmällä CO-pitoisuuksilla.⁷⁰

2.4.5 Biomassan kaasutus

Biomassan kaasutus on yleisesti käytössä oleva tekniikka biomassan ja hiilen prosessoinnissa ja se on kaupallisessa käytössä monissa prosesseissa. Kaasutus on pyrolyysin variaatio ja se perustuu materiaalin osittaiseen hapettumiseen. Pyrolyysireaktio tuottaa hiiltä, tervamaista nestettä ja kaasumaisia pienmolekyylejä. Lisättäessä prosessiin ilmaa, kaasutusreaktion tuloksena on vedyn, hiilimonoksidin, hiilidioksidin, metaanin ja typen seosvirta. Tätä virtaa voidaan prosessoida saattamalla se reagoimaan vesihöyryn kanssa, jolloin reaktiossa muodostuu lisää vetyä hiilimonoksidista yhtälön (3) mukaisesti.⁷³ Vedyn ja hiilimonoksidin synteetikaasuvirta voidaan käyttää syötteenä Fischer-Tropschin-reaktoriin korkeampien hiilivetyjen valmistamiseksi tai se voidaan käyttää vesikaasu-siirtoreaktioon (WGS, Water-Gas-Shift) vedyn tuotantoa varten.^{74, 75}

Vedyn tuotanto biomassan kaasutuksella sisältää ensisijaisesti kolme prosessia: biomassan kaasutus, synteetikaasun katalyyttinen reformointi ja vedyn erotus ja puhdistus.¹³

Kaasutusprosessi voidaan toteuttaa katalyytin kanssa tai ilman.⁷⁴ Lisäksi prosessi voidaan tehdä joko kiinteäpeti- tai leijukerrosreaktorissa.^{74, 76} Tyypillisesti kaasutusprosessi kärsii alhaisesta lämpötehokkuudesta, koska biomassan sisältämän kosteuden tulee myös höyrystyä prosessin aikana.⁷⁷ Tällä hetkellä biomassan kaasutus toteutetaan käyttämällä katalyyttejä, jotka nopeuttavat kaasutusta ja alentavat prosessin käyttölämpötilaa.¹³ Kuva 5 havainnollistaa vedyn tuotantoprosessia biomassan kaasutuksella.



Kuva 5. Vedyn tuotanto biomassan kaasutuksella. Muokattu lähteestä.¹³

Kaasutus on monivaiheinen lämpökemiallinen konversioprosessi, joka tuottaa H₂:n, CO:n ja CH₄:n kaasuseoksen, jonka seossuhdetta voidaan kontrolloida käyttämällä hapettimena ilmaa, happea tai höyryä sekä muuttamalla prosessin lämpötilaa. Biopohjaisen raaka-aineen takia kaasutuksessa muodostuneen kaasuvirran joukossa on usein epäpuhtautena erilaisia pienhiukkaisia, alkalimetalleja, typpeä, tervaa, rikkiä ja klooripitoisia yhdisteitä. Epäpuhtauksien pitoisuus vaihtelee suuresti sen mukaan, minkälainen itse kaasutusprosessi on ja minkälaista raaka-ainetta prosessissa käytetään. Tuote, ympäristö- ja prosessiteknisten vaatimusten seurauksena edellä mainitut epäpuhtaudet on poistettava lopputuotteesta.⁷⁸

Vanhimmassa ja yksinkertaisimmassa ylösvirtauskaasuttimessa alaspäin liikkuva biomassa kuivataan ylöspäin virtaavan kuumen tuotekaasun avulla. Kuivauksen jälkeen kiinteä polttoaine pyrolysoidaan muodostaen hiiltä, joka jatkaa liikkumista alaspäin kaasutettavaksi. Pyrolyysihöyryjä kuljetetaan ylöspäin ylös virtaavana tuotekaasuna. Höyryssä olevat tervat joko tiivistyvät viileään laskeutuvaan polttoaineeseen tai ne poistuvat reaktorista tuotekaasun mukana. Vastaavasti alas-virtauskaasuttimessa tuotantokaasu poistetaan laitteen pohjalta, jolloin polttoaine ja kaasu liikkuvat samaan suuntaan. Polttoaineesta peräisin olevat happamat ja tervamaiset tislauustuotteet kulkevat alaspäin hehkuvan hiilen läpi samalla muuntuen kaasumaisiksi komponenteiksi: vedyksi, hiilidioksidiksi, hiilimonoksidiksi ja metaaniksi.

Tämän kaasuttimen etuna on tuottaa tervatonta kaasua, joka soveltuu esimerkiksi moottorien käyttöön. Kuplivat leijupetikaasuttimet koostuvat astiasta, jonka pohjassa on arina ja jonka läpi johdetaan ilmaa. Biomassa syötetään liikkuvalla arinalle, jonka lämpötila on 700–900°C. Biomassa pyrolysoituu kuumassa pedissä muodostaen hiiltä kaasumaisten yhdisteiden kanssa, jolloin korkeamolekyylipainoiset yhdisteet pilkkoutuvat joutuessaan kosketuksiin kuuman arinan kanssa, toisin sanoen muodostaen tuotekaasua.⁷⁸ Taulukossa 5 on esitetty kolmen reaktorityypin: kupliva leijupeti, ylösvirtaus- ja alavirtaus-tyyppi, synteesikaasun koostumus. Voidaan havaita, että vedyn osuus synteesikaasussa vaihtelee reaktorityypin mukaan ja sen määrä liki kaksinkertaistuu 9 %:sta 17 %:iin.

Taulukko 5. Tyypilliset synteesikaasukoostumukset reaktorityypeittäin. Muokattu lähteestä.⁷⁹

Reaktori	Kaasun koostumus (til.-%, kuiva)				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Kupliva leijupeti	9	14	20	7	50
Ylösvirtaus	11	24	9	3	53
Alavirtaus	17	21	13	1	48

Prosessissa käytettävän hapettimen ja reaktorityypin kombinaatiolla on merkittäviä vaikutuksia vedyn saantoon. Kun hapettimena käytetään ilmaa ylösvirtaus- ja alavirtaus- reaktorissa, havaitaan, että vedyn osuus alavirtauksen synteesikaasussa on aavistuksen suurempi kuin ylösvirtauksessa. Hapen käyttö hapettimena alavirtaus-reaktorissa saavuttaa suuremman vedyn tuotto-osuuden suhteessa tyypeen, mutta toisaalta hiilimonoksidin osuus on suurempi käytettäessä happea kuin ilmaa alavirtaus-reaktorissa. Kuplivassa leijupetireaktorissa vedyn osuus synteesikaasussa on toiseksi alhaisin suhteessa muihin kaasussa esiintyviin molekyyleihin nähden. Hapettimen vaikutus joissakin reaktorityypeissä on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Hapettimen vaikutus synteesikaasun koostumukseen. Muokattu lähteestä.⁷⁹

Reaktori	Kaasun koostumus (til.-%, kuiva)				
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Ilma (alavirtaus)	17	21	13	1	48
Ilma (ylösvirtaus)	11	24	9	3	53
Ilma (kupliva leijupeti)	9	14	20	7	50
O ₂ (alavirtaus)	32	48	15	2	3

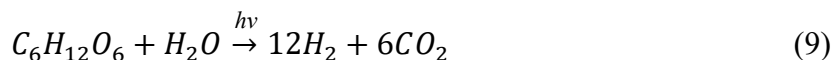
Ylikriittisen veden kaasutuksessa (Supercritical water gasification, SCWG) biomassa muunnetaan monimutkaisten termokemiallisten aineiden sarjan kautta, kuten esimerkiksi pyrolyysin, hydrolyysin, kondensaation ja dehydruuksen avulla vedyn, hiilimonoksidin, hiilidioksidin, metaanin ja muiden kaasujen tuottamiseksi. Tämä tekniikka ei vaadi esikäsittelyä kuivausta, mikä osaltaan vähentää prosessin energiankulutusta.¹³

2.4.6 Biologinen vety

Huomio jätteiden vähentämisessä ja kestäväen kehityksen kasvussa on lisännyt huomattavasti myös biovedyn tutkimusta.⁸⁰ Biovedyn tuotannossa käytettäviä tekniikoita ovat esimerkiksi fotolyttinen vedyn tuotanto vedestä (suora fotolyysi) sekä valo- ja pimeäfermentaatio.^{81, 82} Vetyä voidaan tuottaa vedestä biologisilla prosesseilla, jos vedessä on korkea orgaanisen aineen pitoisuus. Tämän pitoisuuden ansiosta esimerkiksi jätevesi on hyvä ehdokas fermentointiin pohjautuvissa vedyntuotantoprosesseissa.⁸² Jätevesistä saatavaa energiaa voidaan myös hyödyntää mikrobipolttokeinoissa (MFC) vedyn ja sähkön tuottamiseen.⁸³

Vedyn fotosyntetttinen tuotanto vedestä on biologinen prosessi, jossa auringonvalo muutetaan varastoiduksi kemialliseksi energiaksi yhtälön (8) mukaisesti. Valofermentaatioprosesseihin käytetään syötteenä biomassaa, jossa orgaanisen substraatin muunnos valoenergialla tapahtuu fotosyntetttisten bakteerien toimesta yhtälön (9) mukaisesti.⁸¹ Auringonvaloa hyödyntävät fotosyntetttiset bakteerit muuttavat orgaanisia yhdisteitä vedyksi ja hiilidioksidiksi. Pimeäfermentaatio on edellistä monimutkaisempi prosessi, jossa useat bakteeriryhmät osallistuvat biokemiallisten reaktioiden sarjaan orgaanisten substraattien muuntamiseksi

biovedyksi. Usein pimeäfermentaatio yhdistetään valofermentaatioon. Yhdistelmäprosessissa pimeäfermentaation sivutuotteet eli orgaaniset hapot muunnetaan vedyksi valofermentaatiolla fotosynteettisten bakteerien avulla.⁸³



Vaihtoehtoinen biopohjainen teknologia sähkön ja vedyn tuotantoon esimerkiksi jätevesistä, on mikrobipolttokennot. Mikrobipolttokennot käyttävät anodilla olevia bakteereja veden orgaanisen aineksen hapettamiseen ja injektoidaan elektroneja, joita voidaan käyttää sähkön tai vedyn tuottamiseen katodilla. MFC:tä pidetään lupaavana teknologiana muun muassa jäteveden käsittelyssä sekä energian talteenotossa. Sen haittapuolena on kuitenkin elektronien hidas siirto, alhainen tehontuotanto, kalvon likaantuminen sekä alhainen mikrobien määrän kasvu, joka haittaa MFC:n nopeaa skaalaamista.^{84,85}

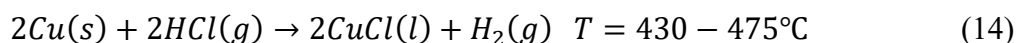
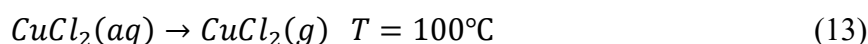
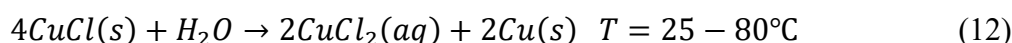
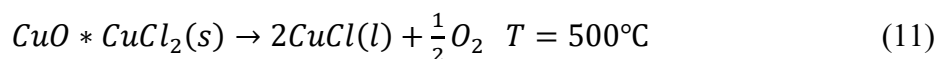
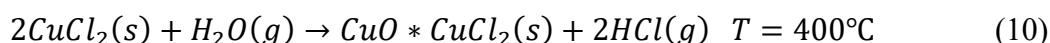
2.4.7 Termolyysi

Termokemiallinen veden jakaminen eli termolyysi on prosessi, jossa vesi hajotetaan vedyksi ja hapeksi lämpöenergian avulla.⁸⁶ Termokemialliset syklit koostuvat kemiallisten reaktioiden sarjasta eri lämpötiloissa. Termokemialliset syklit ovat yksi lupaavimmista prosesseista, joissa lämpö muuttuu kemialliseksi energiaksi vedyn muodossa.⁸⁷ Vettä jakavat termokemialliset prosessisyklit perustuvat veden hajoamiseen kemiallisten reaktioiden sarjassa. Näihin sykleihin käytetään välireaktioita ja aineita, jotka kaikki kierrätetään prosessissa siten, että kokonaisreaktiot vastaavat vesimolekyylin dissosiaatiota vedyksi ja hapeksi. Termokemiallinen vedenjakosykli (TWSC) on tarkoitettu vedyn tuotantoon käyttämällä lämpöenergiaa ja kierrättämällä materiaaleja uudelleen käyttöön.⁸⁸

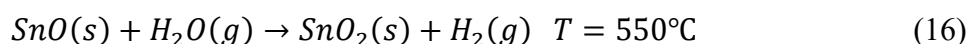
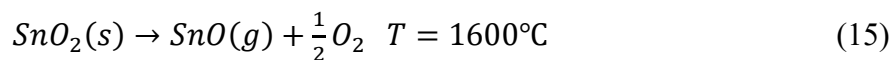
Termolyysissä vedyn erottaminen vedestä tapahtuu 2500°C:een lämpötilassa. Kemiallisten reaktioiden sarja käynnistyy lämpöenergian avulla ja lopputuloksena muodostuu vetyä. Vetyä voidaan valmistaa termolyytisesti myös alhaisemmissa lämpötiloissa sopivan katalyytin läsnä

ollessa. Vetyä muodostuu esimerkiksi kuparikloridin (CuCl) lämpökemiallisessa kierrossa noin 550°C :ssa. Toinen esimerkkikierto on tinaoksidisykli, jossa reaktiovaiheita on vähemmän, mutta kemiallisten reaktioiden pienemmän määrän takia käytettävän lämpöenergian tarve on korkeampi.⁵⁹ Alla on esitetty yhtälöissä (10–14) kuparikloridikierron reaktiovaiheet sekä yhtälöissä (15–16) tinaoksidikierron vaiheet, vastaavasti.

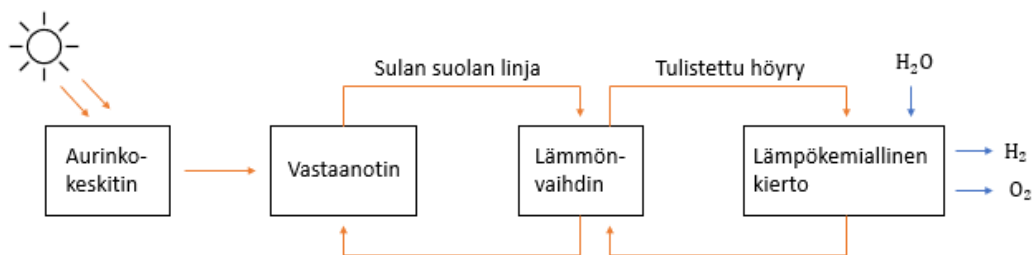
Kuparikloridisykli:⁸⁹



Tinaoksidisykli:⁹⁰



Termolyysissä käytettävä lämpöenergia voidaan ottaa esimerkiksi ydinvoimalan hukkalämmöstä tai aurinkopeileihin perustuvaan keskitettyyn aurinkoenergiaan (concentrated solar power, CSP), jossa auringonvaloa keskitetään vastaanottimeen. Lämpöenergia kulkee vastaanottimesta lämmönvaihtimeen, jossa höyry tulistetaan. Tästä käynnistyy termolyysi, jonka hyötysuhde on 20–45 %.⁵⁹ Tähän lähestymistapaan liittyy joitakin keskeisiä ongelmia. Ensisijaiset ongelmat ovat korkean lämpötilan saavuttaminen käyttämällä aurinkokeskitintä sekä tehokas vedyn ja hapen erotus korkeassa lämpötilassa. Näiden ongelmien ratkaisemiseksi voidaan vedessä käyttää katalyyttiä, joka mahdollistaa veden hajoamisen useammassa vaiheessa ja samalla vähentäen huomattavasti lämmitykseen käytettävää lämpötilaa.⁹¹ Järjestelmän haasteena on kemikaalien ja materiaalien lämmön kestokyky. Tämän takia myös korkeat kustannukset ovat nousseet keskeiseksi ongelmaksi. Kuitenkin termolyysin potentiaalina nähdään sen päästötön ja kestävä vedyn tuotanto.⁵⁹ Kuvassa 6 on esitetty vuokaavio aurinkopohjaisesta termolyysistä.



Kuva 6. Vuokaavio aurinkopohjaisesta termolyysistä. Muokattu lähteestä.⁵⁹

2.4.8 Elektrolyysi

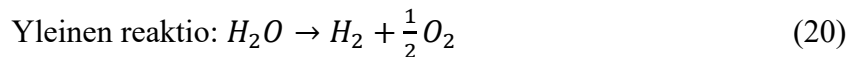
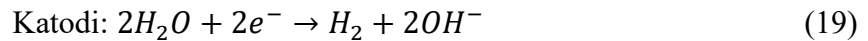
Veden jakaminen yksinkertaisimmalla tavalla eli elektrolyysillä, hyödyntää sähkövirtaa, joka kulkee kahden elektrodin läpi veden hajottamiseksi vedyksi ja hapeksi. Elektrolyysi on pohjimmiltaan sähköenergian muuntamista kemialliseksi energiaksi vedyn muodossa, hapen muodostaessa hyödyllisen sivutuotteen. Yleisin elektrolyysitekniikka on alkalipohjainen, mutta kehitystyötä tehdään myös yhä enemmän erilaisten kiinteäoksidi-elektrolyysikennojen (SOEC) sekä protoninvaihtokalvoihin (PEM) perustuvien elektrolyysitekniikoiden kanssa.⁹²⁻⁹⁴ Teoreettisesti veden hajottamiseen elektrolyytisesti, tarvitaan 1,23V jännite, mutta todellisuudessa tähän tarvitaan teoriaa korkeampia jännitteitä (ns. ylijännite) ja ylijännitettä alentavia sähkökatalyyttejä.¹⁸ Veden hapettumista kuvaa yhtälö (17):



Alkaliset elektrolysaattorit koostuvat tyypillisesti mikrohuokoisista elektrodeista sekä vesipitoisesta alkalisesta elektrolyytistä, joka sisältää noin 30 massa-% kaliumhydroksidia (KOH) tai natriumhydroksidia (NaOH).^{95,96} Yleisin katodimateriaali on nikkeli, jossa on katalyyttinen pinnoite, kuten esimerkiksi platinapinnoite. Anodimateriaali on yleensä nikkeliä tai kuparia, joka on päällystetty metallioksidilla, kuten esimerkiksi mangaanilla, volframilla tai ruteenilla. Alkalikennossa vesi johdetaan katodiin, jossa se hajoaa vedyksi ja OH:ksi. OH kulkee elektrolyyttisen materiaalin läpi anodille, jossa O₂ muodostuu. Vety jää alkaliseen liuokseen. Vety erotetaan vedestä kaasu-neste-erotusyksikössä elektrolyysilaitteen

ulkopuolella.⁹⁷ Alkalielektrolysaattoreissa tyypillinen virrantiheys on 100–300 mA/cm² ja hyötysuhde 50–60 %.⁹⁶

Alkalipohjaisen elektrolyysin anodi- ja katodireaktiot ovat seuraavat (18–20):



Kiinteäoksidielektrolyysikennot ovat kiinteitä oksidipolttookennoja, jotka toimivat veden elektrolyysin saavuttamiseksi regeneratiivisessa tilassa.⁹⁸ SOEC toimii periaatteellisesti samalla tavalla kuin alkalinen järjestelmä, jossa happi-ioni kulkee elektrolyytin läpi jättäen vedyn reagoimattomaan höyryvirtaan.⁹⁷

SOEC-elektrolysaattorit ovat sähköisesti tehokkaampia, mutta ne ovat vähiten kehittyneitä teknologioita. Tekniikan haasteina ovat edelleen muun muassa erilaiset korroosioon ja lämpökiertoon liittyvät ongelmat. PEM (Proton-exchange membrane) -elektrolysaattorit ovat tehokkaampia kuin alkalipohjaiset, eikä niillä ole SOEC:n kaltaisia ongelmia, mutta ne ovat kalliimpia kuin alkaliset järjestelmät. Alkalipohjainen järjestelmä on kehittynein ja pääomakustannuksiltaan alhaisin. Sen sijaan energiakustannukset ovat alkalisissa järjestelmissä korkeimmat, sillä niillä on alhaisin toimintatehokkuus.⁷¹

Vedyn tuotannon perusongelma veden elektrolyysillä on prosessin käynnissä pitämiseen tarvittava sähkö, jota ensisijaisesti tuotetaan fossiilisilla polttoaineilla.¹⁴ Lisäksi vedyn tuotanto elektrolyysillä vaatii suuremman sähköenergian määrän kuin pelkkä uusiutuvan energian suorakäyttö edellyttäisi.⁹⁹

2.4.9 Fotoelektrolyysi

Fotoelektrolyysi on yksivaiheinen prosessi, jossa puolijohde absorboi auringonvaloa, jolloin valolla luotu elektroniaukkopari jakaa veden vedyksi ja hapeksi.¹⁴ Fotoelektrolyysi sisältää heterogeenisten fotokatalyyttien soveltamisen yhdellä elektrodilla PV-elektrolyysikennossa, joka on alttiina auringonsäteilylle. Kennon fotoanodi imee auringonvaloa, koska puolijohde tuottaa elektroneja anodilla. Nämä muodostuneet elektronit siirretään ulkoisen virtajohtimen kautta katodille, mikä johtaa H₂:n muodostumiseen.¹⁰⁰ Verrattuna esimerkiksi höyryreformointiin, veden fotoelektrolyysi ei aiheuta CO₂- päästöjä. Auringonvaloa ja vettä voidaan pitää ehtymättöminä luonnonvaroina sekä lisäksi vedyn ja aurinkoenergian välisen hyötysuhteen kasvaessa, voidaan olettaa, että luontaiset kustannukset laskevat entisestään. Nanoteknologian kehitys mahdollistaa erilaisten nanorakenteisten puolijohdemateriaalien ominaisuuksien suunnittelun ja syntetisoinnin. Valoelektrolyysi tarjoaa pysyvää energiaratkaisua, joka on sekä kestävää että saastumatonta.¹⁴ Fotoelektrolyysi ei ole vielä kaupallisessa tuotannossa, mutta pienen mittakaavan testilaitteistoja on kehitteillä.

2.4.10 Fotokatalyyysi

Termi fotokatalyytti viittaa sanoihin foto ja katalyytti eli toisin sanoen fotonin ja aineeseen, joka muuttaa läsnäollessaan reaktionopeutta. Tämän vuoksi fotokatalyytit ovat materiaaleja, jotka muuttavat kemiallisen reaktion nopeutta altistuessaan valolle. Fotokatalyytti on valoa absorboiva ja kemiallisten reaktioiden katalysaattorina toimiva substraatti. Tämä ilmiö tunnetaan nimellä fotokatalyyysi, jossa puolijohtavan materiaalin altistuessa valolle, muodostuu elektroniaukkopari.¹⁰¹ Fotokatalyyysi on nouseva tekniikka, joka mahdollistaa laajan valikoiman erilaisia sovelluksia, kuten esimerkiksi antibakteerisen vaikutuksen, väriaineiden ja orgaanisten aineiden hajottamisen ja polttoaineen tuotanto veden halkaisemisen kautta.¹⁰² Fotokatalyyysin pääasiallinen käyttötarkoitus on puhdistaa kaasuja ja nesteitä orgaanisista ja epäorgaanisista yhdisteistä.¹⁰³

Fotokatalyyysi sisältää reaktioita, jotka tapahtuvat käyttämällä puolijohdetta ja valoa. Kaikki fotokatalyytit ovat puolijohteita.¹⁰¹ Fotokatalyyysi on fotoaktivoitu kemiallinen reaktio. Se

tapahtuu, kun vapaiden radikaalien mekanismit käynnistyvät yhdisteen ja fotonien kontaktin välityksellä ja riittävän korkealla energiatasolla.¹⁰⁴ Fotokatalyyysi on siis spontaani kemiallinen reaktio, joka tapahtuu, kun valo absorboituu fotokatalyyttiseen materiaaliin.¹⁰⁵ Tämä reaktio tapahtuu materiaalin pinnalla tai sen välittömässä läheisyydessä joko katalyytillä tai ilman.^{105,104} Fotokatalyyttinen reaktio ei tapahdu ilman valokvantin absorboitumista fotokatalyyttiin. Valokvantti voi vaihtoehtoisesti virittää fotoherkän kompleksin, jonka fotokatalyytti on muodostanut lähtöaineen kanssa.¹⁰⁵ Vaikka fotokatalyyysi vaihtelee reaktioiden ja mekanismien yksityiskohtien suhteen, voidaan reaktiota kuitenkin kuvata neljällä päävaiheella: 1) valon absorptio elektroni-reikäparien muodostumiseksi, 2) virittyneiden varausten erottaminen, 3) elektronien ja aukkojen siirto fotokatalyyttien pinnalle ja 4) pinnalla olevien varausten hyödyntäminen redox-reaktioihin.¹⁰⁶ Fotokatalyyysi-reaktion kulkua nopeutetaan fotokatalyytin avulla. Muuttamalla reaktiokulkua, reaktiotuotteiden muodostumisen selektiivisyys muuttuu.¹⁰⁷ Tyypillinen fotokatalyyysi-reaktio on esitetty yhtälössä (21):



missä A ja B kuvaavat lähtöaineita, P_1 ja P_2 tuotteita, $h\nu$ valokvanttia ja Fo fotokatalyyttia.¹⁰⁵

Fotokatalyyttisen reaktion oleellisin ja tärkein vaihe on hydroksyyli- ja happiradikaalien muodostuminen. Radikaalien tehtävä on hajottaa yhdisteitä hapetusreaktioissa ja niiden reaktiivisuuden vuoksi ne pystyvät hajottamaan yhdisteitä ainoastaan, jos ne ovat absorboituneena puolijohteen pinnalle tai ne ovat puolijohteen välittömässä läheisyydessä.¹⁰⁸ Fotokatalyyttiseen reaktioon ja reaktionopeuteen vaikuttaa moni eri tekijä. pH-arvo vaikuttaa muun muassa sähkönjohtavuuteen, valenssivyöhön ja puolijohteen pintavaraukseen. Korkea lämpötila nopeuttaa reaktiota, koska lähtöaineiden ja puolijohteen väliset törmäykset kasvavat.¹⁰⁹ Puolijohteen raekoko vaikuttaa reaktion tehokkuuteen eli mitä pienempiä partikkeleita käytetään, sitä suurempi on kokonaisreaktiopinta-ala ja saavutetaan tehokkaampi fotokatalyyysi-reaktio.¹¹⁰ Jotkin metalli-ionit ja epämetallianionit on havaittu häiritsevän fotokemiallista reaktiota. Muun muassa fosfaatti-, kloridi- ja sulfaatti- ionit tukkivat puolijohteen fotoaktiiviset kohdat ja heikentävät fotokatalyytin tehokkuutta, mikäli niiden esiintyvyys liuoksessa on yli 0,01M.^{108,110} Reaktion nopeuteen vaikuttaa merkittävästi hapen absorboituminen fotokatalyytin pinnalle. Happiatomiin siirtyy elektroni, joten reaktiossa happi

vähentää rekombinaatiota.¹¹¹ Fotokatalyysiin vaikuttaa myös kvanttisaanto ja näin ollen valopulssia ja pimeää vaihetta vuorottelemalla happi ehtii absorboitumaan fotokatalyytin pinnalle pimeässä vaiheessa ja fotokatalyyttinen reaktio tapahtuu valopulssin aikana. Mikäli valopulssi on jatkuvaa, fotokatalyyttisen aktiivisuuden merkittävä vaikuttava tekijä eli happi ei ennästä sitoutua valokatalyytin pinnalle yhtä nopeasti kuin reaktio sitä kuluttaa.¹¹²

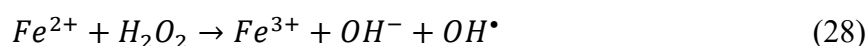
Fotokatalyyttiset reaktiot voidaan luokitella heterogeeniseen ja homogeeniseen reaktioon perustuen lähtöaineiden fysikaalisen tilan perusteella. Heterogeenisessä fotokatalyysissä puolijohde ja lähtöaine ovat eri faasissa.¹⁰¹ Heterogeeninen fotokatalyytti on tutkitumpi ja siinä poistetaan kiinteällä fotokatalyytillä epäpuhtauksia nesteistä ja kaasuista.¹⁰⁵ Tutkimuksissa on käytetty heterogeenisina fotokatalyytteina puolijohdemateriaaleja, koska ne ovat edullisia sekä kemiallisesti inerttejä. Puolijohdeet ovat tunnetusti fotoaktiivisia ja ne hyödyntävät sekä näkyvää- että UV-valoa. Lisäksi ne ovat ei-selektiivisiä, sillä ne hajottavat kaikki läsnä olevat epäpuhtaudet.¹¹³

Puolijohdemateriaaleilla on kullakin oma energiaaukkonsa eli valenssi (VB)- ja johtavuusvyön (CB) välinen energiaero, joka fotokvantin tulee ylittää, jotta materiaali virittyy. Näin ollen vyöenergian suuruus kertoo, millä aallonpituudella puolijohde virittyy.¹¹⁰ Kun puolijohdeeseen vaikuttava valokvantti ylittää elektronivyöenergia, muodostuu valenssivyölle reikä ja johtavuusvyölle elektroni. Molemmat elektroniaukkoparin eli varauksenkantajan osapuolet voivat toimia varauksen kuljettajina.¹⁰⁹ Varauksenkantajat voivat yhdistyä puolijohdeeseen massassa haihduttamalla energiaa tai valoa tai ne voivat siirtyä puolijohdeeseen pinnalle. Puolijohdeeseen pinnalla varauksenkantajat voivat kohdata varauksensiirtoprosesseja, jotka johtavat redox-reaktioihin kemiallisten aineiden kanssa, jotka adsorboituvat fotokatalyytin pintaan.¹¹⁴ Fotokatalyyttinen reaktio, joka tapahtuu puolijohdeissa, voidaan esittää seuraavien yhtälöiden (22–25) avulla seuraavasti:¹⁰⁹



missä P_j kuvaa puolijohdetta, johon vaikuttaa valokvantti $h\nu$. Valokvantin energia ylittää elektronivyöenergian E_g ja syntyy aukko h^+ valenssivyölle ja elektroni e^- johtavuusvyölle. e_{cb}^- kuvaa johtavuuskaistan elektronia ja h_{vb}^+ valenssivyön aukkoa.⁵⁴

Homogeenisessa fotokatalyysissä sekä puolijohde että lähtöaine ovat samassa faasissa eli kaasu-, neste- tai kiinteäfaasissa.¹⁰¹ Tämä toiminta perustuu hydroksyyli-radikaalien muodostumiseen, joka voi tapahtua vetyperoksidin fotokatalyyttisellä hajoamisella yhtälön (26) mukaisesti tai foto-fenton reaktion avulla yhtälön (27) mukaisesti. Foto-fenton reaktiossa reagenssina käytetään joko ferri-ioneja (Fe^{3+}) tai ferroioneja (Fe^{2+}).¹¹³ Fentonin kaltaisissa reaktioissa on kuitenkin mahdollista käyttää myös muita metalli-ioneja raudan sijaan, kuten esimerkiksi kuparia (Cu^{2+}) tai kromia (Cr^{2+}).¹⁰⁹ Hydroksyyli-radikaaleja on myös mahdollista muodostaa ilman fotokatalyysiä, jolloin ferroioni ja vetyperoksidi reagoivat keskenään yhtälön (28) mukaisesti.¹¹³



Hydroksyyli-radikaalit, jotka muodostuvat Fenton-reaktiossa, reagoivat liuoksessa olevien liuenneissa muodossa olevien orgaanisten yhdisteiden kanssa. Tätä reaktiota kuvaa yhtälö (29).¹¹⁰

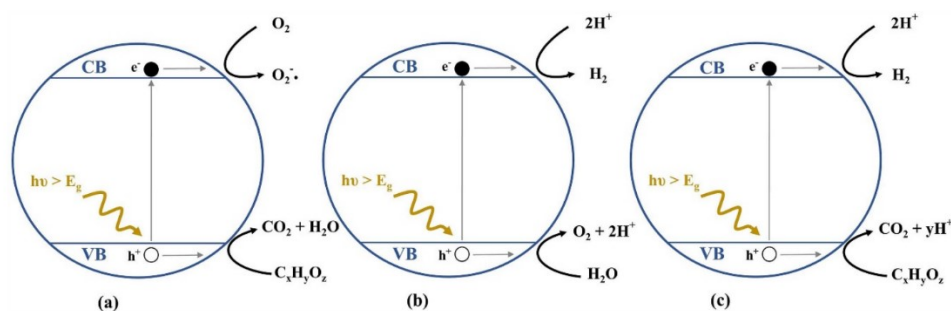


missä R kuvaa orgaanista yhdistettä ja R^\bullet radikaalista orgaanista yhdistettä. On myös mahdollista, että muodostuneet orgaaniset radikaalit edelleen jatkavat reagoimista liuoksessa yhtälöiden (30) ja (31) mukaan seuraavasti:¹¹⁰



Vedyn fotokatalyyttinen tuotanto vettä pilkkomalla tai orgaanisten aineiden vesifaasireformoinnilla, on ollut tutkimuksen kohteena viimeisen muutaman vuoden ajan.¹⁰ Aurinkovoimalla tuotettua vetyä vedestä fotokatalyyttien avulla, harkitaan tehokkaimmaksi ja taloudellisimmaksi tavaksi tuottaa vetypolttoainetta ympäristöä kunnioittaen.¹¹⁵

Valogeneroituja aukkoja käytetään hapettamaan vesimolekyylit hapen kehittämiseksi, kun taas valon synnyttämien elektronit johtavuusvyöllä pelkistävät protoneja ja kehittävät vetyä. Fotokatalyyttinen vedyn tuotanto veden elektrolyysillä on kuitenkin haastava prosessi, koska siihen liittyvät reaktiot ovat termodynaamisesti epäsuotuisia ($\Delta G = +237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ja vaativat paljon energiaa. Kuvassa 7 on esitetty kaavio fotokatalyyttisestä prosessista.¹¹⁶



Kuva 7. Kaavamainen esitys fotokatalyyysistä. (a) Orgaanisten epäpuhtauksien fotokatalyyttinen hajottaminen hapella, joka toimii elektronin vastaanottajana. (b) Fotokatalyyttinen veden jakaminen. (c) Epäpuhtauksien fotokatalyyttinen hapetus H_2 :n kehittyessä pelkistysreaktiossa.¹¹⁶

2.4.10.1 Fotokatalyyttinen materiaali

Veden elektrolyysiin soveltuvien fotokatalyyttisten nanopartikkelien kehitystyö on samalla ensiarvoisen tärkeää, mutta myös ongelmallista. Nanohiukkaisille on asetettu useampi tietty

vaatimus, sillä vedyn tuottoreaktioissa toimivalta nanopartikkelilta vaaditaan useita erilaisia ominaisuuksia. Aktiivisilla partikkeleilla tulee olla riittävän suuri aktiivinen pinta-ala ja -energia. Suuri pinta-ala osaltaan mahdollistaa paremman varauksensiirron materiaalissa. Partikkelien tulee olla myös pysyviä vesifaasissa UV ja näkyvän valon alueella. Fotokatalyyttisessä vedyn tuottoreaktiossa nanopartikkelit (NP) absorboivat valoa, mikä johtaa elektronien virittymiseen valenssikaistalta johtavuuskaistalle ja aukkojen muodostumiseen valenssikaistalla. Aukot ja virittyneet elektronit kulkevat nanopartikkelin pinnalle ja vesi hapetetaan ja pelkistetään hapeksi ja vedyksi.⁴⁸

1970-luvulta alkaen lukuisia erilaisia epäorgaanisia puolijohdemateriaaleja ja niiden soveltuvuutta veden elektrolyysiin on tutkittu, joista tunnetuimpia ja eniten tutkittuja ovat titaanidioksidi (TiO_2) ja ZnO ja niiden doupatut johdannaiset.^{113,117} Muita viime vuosina tutkittuja fotokatalyyttisiä materiaaleja ovat olleet metalliorgaaniset huokosrakenteet (MOF), erilaiset hybridimateriaalit sekä plasmonit. Edellä mainituista titaani- ja sinkkioksidgeja on käytetty veden elektrolyysin ohella ympäristön epäpuhtauksien poistamiseen sekä hiilidioksidin talteenottoon. Kaikille materiaaleille yhteistä on, että niiden katalyyttinen aktiivisuus on riippuvainen valon absorptiokyvystä, varausten rekombinaationopeudesta sekä materiaalipinnan aktiivisuudesta.¹¹⁸

Kuten jo mainittiin, titaanidioksidi on tutkituin fotokatalyytti, mutta kaikesta intensiivisestä kehitystyöstä huolimatta sen tehokkuutta ei ole saatu lisättyä riittävästi, jotta se olisi ihanteellinen veden elektrolyysiin soveltuva fotokatalyytti, jonka vuoksi myös uusia fotokatalyyttisiä materiaaleja pyritään jatkuvasti kehittämään.¹¹⁹ Titaanidioksidi ja siihen perustuvat johdannaiset ovat pääsääntöisesti edullisia ja myrkyttömiä, ja ne ovat kemiallisesti erittäin inerttejä, uudelleenkäytettäviä ja helposti saatavilla olevia materiaaleja.¹²⁰ Titaanidioksidin kolmesta kidemuodosta anataasi on fotokatalyyttisesti aktiivisempi kuin rutiili. Kolmannen kidemuodon, brokiitin, fotokatalyyttisiä ominaisuuksia ei ole tutkittu, koska sen valmistaminen on haasteellista.¹¹³ Kaupallisesti valmistetuista titaanioksidgeista saksalaisen yhtiön, Degusan valmistama P-25 on todettu kaikista toimivimmaksi. P-25 sisältää yli 70 % anataasia ja loppuosa on suurimmaksi osaksi rutiilia ja se valmistetaan yli 1200 °C:een lämpötilassa titaanitetrakloridista (TiCl_4) liekkihydrolyysissä hapen ja vedyn läsnä ollessa.¹²¹

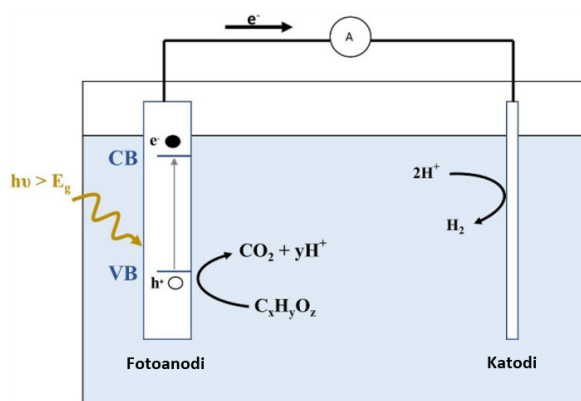
Grafeeni, grafeenioksidin (GO) muodossa, on useasti yhdistetty TiO_2 :iin fotokatalyyttisten ominaisuuksien tehostamiseksi. Grafeenin läsnäolo TiO_2 :n fotokatalyyttisessä reaktiossa voi olla hyödyllinen sen kokonaisreaktionopeuden kannalta, joka voi olla seurausta aktiivipinnan paremmasta varauksen kuljetuksesta ja TiO_2 :n lähellä olevien funktionaalisten ryhmien esiadsorptiosta. Toisaalta riippuen oksidoidun grafeenin pinnalla olevien orgaanisten funktionaalisten ryhmien luonteesta, ryhmät voivat vaikuttaa myös negatiivisesti materiaalin fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen, jolloin grafeeni ei itseasiassa enää lisää materiaalin fotokatalyyttistä aktiivisuutta.¹²²

Vismuttivolframaatti (Bi_2WO_6) on multikomponenttioksidiksi, jolla on sekä katalyyttisiä, että luminoivia ominaisuuksia, lisäksi se voi muodostaa happiradikaaleja.¹²³ Vismuttivolframaatti toimii fotokatalyyttinä UV- ja näkyvän valon aallonpituuksilla toisin kuin titaanidioksidi, joka toimii vain UV-aallonpituuksilla. Kiinnostus Bi-wolframaattien tutkimiseen on kasvanut ja sen on todettu olevan uuden sukupolven vedenhajottaja, jolla vesimolekyylit hajotetaan vedyksi ja hapeksi pelkän aktiivisen pintakerroksen avulla, ilman että materiaaalilta edellytetään suurta huokoisuutta.¹²⁴ Niitä on tutkittu sekä mikro- ja nanokokoisina partikkeleina ja molemmissa tapauksissa niille on todettu olevan hyvät fotokatalyyttiset ominaisuudet.¹²⁵ Bi-wolframaatin yleisimmäksi ongelmaksi on raportoitu sen suuri rekombinaatioalttius, jotka on pyritty vähentämään muuttamalla sen fysikaalisia ominaisuuksia tai kemiallista koostumusta douppaamalla siihen erilaisia puolijohteita, alkuaineita tai metallinanopartikkeleja.¹²⁴

Yhä useammat metalliorganiset verkkorakenteet (MOFs) nähdään nousevina uuden sukupolven huokoisina fotokatalyytteinä fotokatalyysissä sekä fotoelektrolyysissä, mukaan lukien fotokatalyyttinen vedyn tuotanto.^{126, 127} MOF:t ovat kiteisiä materiaaleja, jotka koostuvat metallikationeista tai -klustereista ja niitä toisiinsa yhdistävistä orgaanisista ligandeista, muodostaen verkkomaisen kiteisen rakenteen.¹²⁸ MOF:ien rakenneosien muuntelu lisää materiaalien suunnittelun joustavuutta.¹²⁶ Toistaiseksi raportoidut MOF-yhdisteet ovat kuitenkin osoittaneet alhaisen tuotantotehokkuuden vedyn fotokatalyyttisessä reaktiossa, johtuen muun muassa niiden alhaisesta aktiivisuudesta tai niiden kemiallisesta kestävydestä vesifaasissa.

2.4.11 Fotoelektrokatalyyysi

Fotoelektrokatalyyysi (Photoelectrocatalysis, PEC) on lupaava tekniikka tavanomaisen fotokatalyyysin rinnalle. Fotoelektrokatalyyysissä fotokatalyytti immobilisoidaan johtavalle alustalle, jota käytetään myös elektrodina.¹²⁹ Fotoelektrokatalyyttinen vedyn tuotanto lupaa tehokkaan reitin aurinkoenergian muuntamiseen ja sen varastointiin kemiallisena energiana vedyn muodossa, koska se vaatii paljon alhaisempia sähköisiä etujännitteitä kuin perinteinen elektrolyysi.^{18,130} Yksi lähestymistapa fotokatalyyysin tehokkuuden parantamiseksi on sähkökemiallisesti avustettujen fotokatalyyttien käyttö PEC:ssä. Tässä konfiguraatiossa hapetus- ja pelkistysreaktiot tapahtuvat erillisillä ja erilaisilla elektrodimateriaaleilla, jotka on kytketty toisiinsa ulkoisen jännitepiirin kautta. Anodilla hapettumista ohjaavat aukot ja elektronit kulkevat fotoanodilta ulkoisen piirin kautta katodille, jossa pelkistysreaktio tapahtuu. Tämä prosessi on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Kaavioesitys valosähkökemiallisesta kennosta. Muokattu lähteestä.¹¹⁶

PEC-prosessia on käytetty vedyn valmistuksessa sekä prosesseissa, joilla puhdistetaan jätevesiä.¹³¹ Fotoanodeina on käytetty esimerkiksi TiO_2 ja TiO_2/WO_3 .^{18,132} Adamopoulos *et al.*¹⁸ ovat tutkimuksessaan havainneet fotoelektrokatalyyttisen aktiivisuuden lisääntyvän ja sitä kautta vedyntuottokapasiteetin kasvun, kun WO_3 -fotoanodi pinnoitetaan TiO_2 -kalvolla. TiO_2 -kalvon lisääminen anodiin ei muuta anodin sähkökemiallisia ominaisuuksia, mutta saatu valovirta kasvaa ja samanaikaisesti vedyn määrä lisääntyy. Tämä vaikutus johtuu WO_3 -pintatilojen passivoinnista, joka siten vähentää varausrekombinaatioiden määrää. Lisääntynyttä valovirran ja vedyn tuotantoa perusteltiin aiheutuvan titaaniidioksidin valoa sirottavasta vaikutuksesta.

Fotoelektrokatalyyysin soveltuvuuden varmistaminen jätevesiin pohjautuvassa vedyntuotossa edellyttää tutkimusten keskittymistä todellisiin jätevesiin eikä niinkään laboratoriomittakaavassa tuotettuihin synteettisiin vesimatriiseihin. Näin ollen saataisiin lisää näkemyksiä mahdollisista sivureaktioista ja niiden välisistä vuorovaikutuksista erilaisten saasteiden ja epäorgaanisten yhdisteiden kanssa valosähkökemiallisessa kennossa.¹³¹

2.4.12. Alumiinin nanopartikkelit

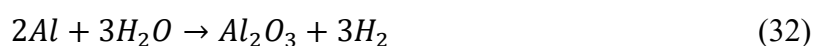
Gallium-alumiinikomposiitti edistää Al-nanopartikkelien muodostumista ja helpottaa niiden kykyä jakaa vettä ja tuottaa vetyä ympäristöolosuhteissa. Gallium liuottaa Al-nanopartikkelien pinnan alumiinioksidipinnoitteen, jonka seurauksena nanopartikkelit toimivat vedyntuotto reaktiossa Grothuss-mekanismin avulla. Reaktiossa voidaan käyttää mitä tahansa saatavilla olevaa vesilaatua, kuten esimerkiksi jätevettä, merivettä tai kaupallisia juomia. Gallium voidaan kerätä ja uudelleen käyttää, sillä se ei hajoa reaktiossa.¹³³

Galliumin ja alumiinin atomisuhteen muuttaminen voi johtaa bimetalliseen komposiittiin, joka on erittäin aktiivinen eri vesilähteiden vedenjakamisreaktioissa. Gallium-rikkaat Ga-Al (3:1) -komposiitit ovat erittäin tehokkaita vedyn tuotannossa ja vaativat yksinkertaisuudessaan nestemäisen galliumin sekoittamisen alumiinijätteen, kuten esimerkiksi alumiinisen soodatölkin kanssa normaaliolosuhteissa. Tämä osoittaa sen, että Ga-Al-seosta voidaan käyttää vedyn tuotantoon ilman, että prosessia tarvitsee paineistaa tai lämmittää. Näin ollen reaktio tapahtuu ilman erillistä energian syöttöä, pH:n muutosta ja materiaalinkäsittelyä. Ga-Al (3:1) -komposiitilla tuotetun vedyn muodostuminen sadevedestä, vesijohtovedestä ja kaupallisesta virvoitusjuomasta 15 minuutin reaktioajan jälkeen osoittautui olevan kaikilla vesilaaduilla lähes 90 %.¹³³

Hybridimateriaalin ohella myös puhdasta alumiinia voidaan käyttää nanopartikkeleiden muodostamiseksi. Alkuaine alumiinin käytön haasteena on kuitenkin sen välitön pintahapettuminen ilman kanssa, jolloin aineen pintaan muodostuu ohut oksidikerros (Al_2O_3). Oksidipinnoite on erittäin inertti ja passivoi alumiinia mukaan lukien vedyn tuottoreaktiot. Näin ollen monet prosessit vaativat nanopartikkelien syntetisoinnin inertissä atmosfäärissä, jotta

lähtöaineiden hajoaminen ja alumiinioksidipintojen muodostuminen voidaan valmistusvaiheessa estää.¹³⁴

Tällä hetkellä tehokkaimmat veden elektrolyysissä käytettävät alumiinikomposiitit sisältävät kaksois- ja kolmoismetallikomposiitteja. Nämä komposiitit voivat sisältää alumiinin lisäksi galliumia (Ga), indiumia (In), tinaa (Sn) ja vismuttia (Bi) eri seossuhteilla. Veden elektrolyysissä komposiitteja hyödynnetään ensisijaisesti johteena alumiinin pinnalla. Reaktion vedyntuotto stoikiometria on korkea ja reaktion sivutuotteena on ainoastaan alumiinioksidia yhtälön (32) mukaisesti.¹³⁵



2.5 Tuotetun vedyn puhtausaste

Yleisesti ottaen vedyn puhtausaste voidaan jakaa kolmeen luokkaan: puhdas vety (vedyn puhtaus $\geq 99,99\%$), erittäin puhdas vety (vedyn puhtaus $\geq 99,999\%$) ja ultrapuhdas vety (vedyn puhtaus $\geq 99,9999\%$). Vedyn mukana olevien epäpuhtauksien vaikutus vaihtelee niiden luonteen ja vetyä käyttävien prosessien ja laitteiden mukaan. Epäpuhtaudet voivat mahdollisesti häiritä vetyä varastoivien, jakavien ja käyttävien laitteiden suorituskykyä ja toimintaa. Inertit epäpuhtaudet, kuten esimerkiksi typpi, ovat yleensä vähemmän haitallisia kuin reaktiivisemmat yhdisteet. Vedyn puhtausvaatimuksien täyttymiselle on kehitetty yksityiskohtaisempia standardeja, kuten esimerkiksi ISO 14687:2019.¹³⁶

Vetykaasussa esiintyvien epäpuhtauksien laatu ja määrä ovat riippuvaisia tuotantoprosessista. Esimerkiksi maakaasusta tai metaanireformoinnista tuotettu vety sisältää muun muassa hiilimonoksidia ja -dioksidia, jotka tulee poistaa kaasuseoksesta muiden epäpuhtauksien poiston ohella. Elektrolyysillä tuotettu vety sisältää happea ja vettä, jotka tulee poistaa ennen käyttöä. Nesteytysprosessi on kriittinen vaihe vedyn arvoketjussa, koska vetykaasun muuntaminen nestemäiseksi vedyksi nesteyttää tai kiinteyttää myös käytännössä kaikki

kaasumaiset epäpuhtaudet. Näin ollen eri puhtausasteista vetykaasua voidaan edelleen puhdistaa ja tiivistää nestemäiseksi vedyksi ja energian kantajaksi.¹³⁶

Teollinen vety käsittelee neljää eri epäpuhtautta, mukaan lukien H₂O, O₂, N₂, Ar. Puhtaan, erittäin puhtaan ja ultrapuhtaan vedyn määrittelee seitsemän erityyppistä epäpuhtautta: H₂O, O₂, N₂, Ar, CO, CO₂ ja CH₄. Elektroniikkateollisuuden vedyn puhtautta määrittelee myös seitsemän epäpuhtautta, mukaan lukien H₂O, O₂, N₂, CO, CO₂, hiilivedyt ja pienhiukkaset. Vaikka vedyn puhtausaste PEM FCV:ille on pienempi kuin puhtaalle vedylle ja elektroniikkateollisuuden vedylle, vedyn epäpuhtauksien eritelmät PEM FCV:ille ovat tiukkoja. Näitä epäpuhtauksia ovat muun muassa H₂O, O₂, N₂, He, Ar, CO, CO₂, hiilivedyt, kokonaisrikkiyhdisteet, formaldehydi (HCHO), muurahaishappo (HCOOH), ammoniakki (NH₃), halogenoidut yhdisteet ja pienhiukkaset.¹³⁷

Kiinassa vetymäärittelyyn käytetään viittä standardia. GB/T 3634.1–2006 määrittää vaatimukset teollisen vedyn testaukselle, pakkaukselle, varastoinnille, kuljetukselle ja turvallisuudelle. Tämä standardi on kehitetty muun muassa öljylle, ruoalle, hienokemikaaleille ja lasille. Standardissa on määritelty teollisen vedyn luokittelu kolmeen luokkaan: erinomainen laatu (vedyn puhtaus $\geq 99,95$ %), ensiluokkainen laatu (vedyn puhtaus $\geq 99,50$ %) ja hyväksytty laatu (vedyn puhtaus $\geq 99,00$ %). GB/T 3634.2–2011 määrittelee tekniset tiedot ja vaatimukset puhtaan vedyn, erittäin puhtaan vedyn ja ultrapuhtaan vedyn testauksesta, pakkaamisesta, varastoinnista, kuljetuksesta ja turvallisuudesta. Tämä standardi kattaa elektroniikka-, petrokemian- ja metallisulatusteollisuuden ja tieteellisen tutkimuksen. GB/T 16942–2009 määrittää kaasumaisen vedyn testauksen, pakkaamisen varastoinnin ja kuljetuksen elektroniikkateollisuudelle. Kaasumaista vetyä käytetään plasmaatsaukseen ja pelkistävänä kaasuna epitaksi-prosessissa. GB/T 34537–2017 määrittää vedyn ja paineistetun maakaasuseoksen spesifikaatiot ja vaatimukset ajoneuvoihin.¹³⁷

PEM FCV-autojen vetypolttoaine on määritelty GB/T 37244–2018:ssa ja sen mukaan vedyn puhtaus ei saa olla pienempi kuin 99,97 %, mikä on puhtausvaatimuksena suurempi kuin teollisuusvedyllä, vähemmän kuin puhtaalla vedyllä ja elektroniikkateollisuuden vedyllä. Elektroniikkateollisuus määrittelee tiukimman vedyn puhtauden. Tämä standardi on ainoa vetypolttoaineen eritelmä protonin vaihtokalvoa (PEM) käyttävälle polttokennolle.¹³⁷ Polttokennosovelluksia tarkasteltaessa on arvioitu, että vedyn tulee olla vähintään 98 %

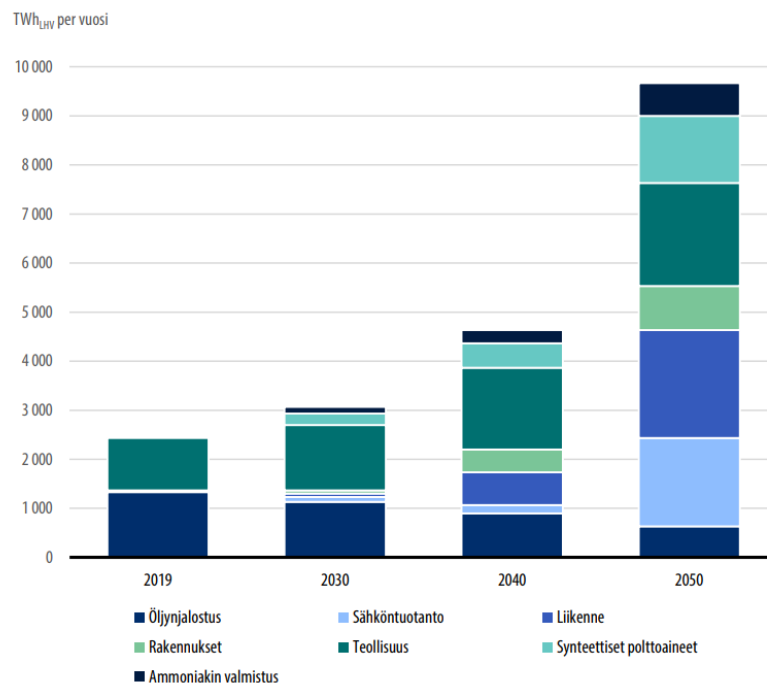
puhdasta.⁶² Puhtaan vedyn tuotanto tulee toteuttaa elektrolyysillä puhtaalla sähköllä tai biopohjaisten raaka-aineiden prosessoinnilla.¹² Kansallisia vedyn puhtausmäärittäykseen asetettuja standardeja on esitetty liitteessä 1.

2.5 Vedyn käyttö ja varastointi

Vety nähdään kiinnostavana raaka-aineena sen monipuolisuuden takia sekä siksi, että sitä voidaan käyttää energiankantajana, polttoaineena ja energian varastoinnissa. Nykyään vedyn pääasiallinen käyttö kohdentuu öljynjalostukseen ja ammoniakkin valmistukseen.¹² Uusiutuvaa vetyä voidaan käyttää toissijaisissa konversioprosesseissa, kuten Fischer-Tropschissa, metanaatioissa ja hydrauksessa, joilla tuotetaan hiilivetytuotteita sekä Haber-Boschin prosessissa, jota käytetään ammoniakkin valmistuksessa.¹³⁸ Vedystä pystytään valmistamaan synteettisiä raaka-aineita sekä polttoaineita, kuten metaania ja bensiiniä. Tämänkaltaista prosessia, jossa uusiutuvien energialähteiden tuottaman sähköenergian avulla valmistetaan synteettisiä yhdisteitä ja polttoaineita kutsutaan Power-to-X-tekniologiaksi (P2X).¹² P2X-tekniologian ja -tuotteiden käyttö helpottaa uusiutuvan energian sisällyttämistä muille energialähteille, joilla on suuri vaikutus maailmantalouteen. Näin ollen tämän kaltainen integroiminen tulee lähitulevaisuudessa korvaamaan fossiilisten polttoaineiden tarpeen.¹³⁹

Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi eli CCS on IEA:n eli kansainvälisen energijärjestön Sustainable Development- skenaariossa olennainen ja välttämätön osa energijärjestelmää. Tässä skenaariossa vedyn tuotannosta puolet perustuu maakaasun reformointiprosessiin, jossa on mukana myös hiilidioksidin talteenotto. Loput tuotannosta perustuu hiilineutraaliin vihreään vetyyn ja pieni osa sivutuotevetyyn. Tähtäimessä on pitkällä aikajänteellä, että vety on merkittävässä roolissa sekä liikenteen, että energiatuotannon polttoaineena. IPCC:n eli hallitustenvälisen ilmastomuutospaneelin mukaan vedyn rooli teollisuudessa on korvata fossiiliset raaka-aineet ja polttoaineet siellä, missä sähkön suora käyttö ei ole mahdollista. Tämän lisäksi pitkällä aikavälillä vety tulee mahdollisesti olemaan suorana korvaajana fossiilisten polttoaineiden meriliikenteessä tai välituotteena synteettisille polttoaineille laiva- ja lentoliikenteessä. Vastaavasti vedyn käyttö öljynjalostuksessa tulee vähenemään, kun taas teollisuudessa sen käyttö tulee kasvamaan. Skenaariossa nähdään myös, että vedyllä voi tulevaisuudessa olla myös merkittävä rooli rakennusten lämmityksessä ja sähköntuotannossa

vuoteen 2050 mennessä.¹² Kuvassa 9 on esitetty ennusteskenaario vedyn käytölle sektoreittain. Kaaviosta havaitaan, että vuoteen 2050 mennessä vedyn käyttö öljynjalostuksessa tulee vähenemään noin kaksikolmasosa nykyisestä, kun taas teollisuudessa vedyn määrä tulee tuplaantumaan nykyiseen verrattuna. Lisäksi nähdään, että vuodesta 2030 eteenpäin vedyn käyttö ammoniakkin ja synteettisten polttoaineiden valmistuksessa tulee kasvamaan, kuten myös liikenteen, sähköntuotannon ja rakennuksien lämmityksien osalta.



Kuva 9. Vedyn käyttö sektoreittain (Sustainable Development-skenaario, IEA).¹²

Kemianteollisuuden osalta vetyä käytetään suuria määriä raaka-aineena muun muassa ammoniakkin, metanolin, polymeerien ja liuottimien kemiallisissa synteeseissä. Tämän lisäksi jalostamoissa käytetään vetyä raakaöljyn sisältämän rikin poistamiseen sekä katalyyttisen krakkauksen yhteydessä raskaiden ja tyydyttymättömien yhdisteiden muuntamiseksi kevyemmiksi ja stabiileiksi yhdisteiksi. Lääketeollisuus käyttää vetyä vitamiinien ja muiden lääketuotteiden valmistamiseksi. Lisäksi suuria määriä vetyä käytetään kaasujen, kuten argonin puhdistamiseen, jotka sisältävät pieniä määriä happea, käyttämällä hapen ja vedyn katalyyttistä yhdistelmää, jonka tuloksena muodostuva vesi poistetaan. Suurten voimalaitosten generaattorien jäähdyttämiseen käytetään usein vetyä ja nestemäinen vety toimii rakettpolttoaineena. Vetyä käytetään myös elektroniikkateollisuudessa sellaisten aktiivisten

hivenaineiden kuten arsiinin ja fosfiinin kantokaasuna, kun valmistetaan puolijohtavia kerroksia integroiduissa piireissä.¹⁴⁰

Vedyllä on myös lupaava käyttömahdollisuus perfluorialkyyliaineiden hajottamisessa pelkistävän vedenkäsittelyn hydratoituneilla elektroneilla (e_{aq}^-). Chen *et al.*¹⁴¹ ovat kehittäneet vety (H_2) - polarisoidun veden fotolyysijärjestelmän käyttämällä tyhjiö-UV (VUV)- valoa perfluorioktaanihapon (PFOA) ja perfluorioktaanisulfonihapon (PFOS) pelkistävään hajottamiseen. H_2 -polarisoitu VUV-veden fotolyysijärjestelmä tarjoaa lupaavan alustan poly- ja perfluorialkyyliaineiden (PFAS) saastuttamien juomavesilähteiden ja suolaliuoskonsentraattien käsittelyyn. Tämä johtuu siitä, että järjestelmä pystyy suoraan ionisoimaan vesimolekyylejä ja rinnakkaisia ainesosia, kuten kloridia ja sulfaattia jätevirroissa tuottaen e_{aq}^- . H_2 -polarisoitu VUV-järjestelmä tuhoaa nopeasti PFOA:n ja PFOS:n todelliseksi juomavesimatriisiksi, ja 95 %:n hajoaminen saavutetaan 45 minuutin käsittelyn aikana. H_2 -pohjaista polarisaatiotekniikkaa voidaan käyttää laajemmin soveltamalla sitä muihin veden ionisaatiojärjestelmiin PFAS:n ja muiden kontaminanttien pelkistävän hajottamisen tehostamiseksi.

Yksi vetytalouden suurimmista haasteista on vedyn varastoiminen, sillä vedyn tiheys on pieni suhteessa sen tilavuusyksikköä kohden. Vety voidaan varastoida kolmella tavalla, joko nesteytettynä, kaasuna korkeassa paineessa tai sitomalla se toiseen materiaaliin.¹⁴² Vedyn varastointi nesteenä vaatii vedyn jäädytyksen noin -253 °C :seen, jonka jälkeen vety varastoidaan tyhjiöeristettyihin säiliöihin. Nesteyttämisprosessissa kuluu noin 30 % vedyn energiasisällöstä.¹⁴³ Paineistettu vety voidaan varastoida teräksisiin kaasupulloihin tai suurempiin säiliöihin. Suuressa mittakaavassa vetyä voidaan varastoida esimerkiksi suolakaivoissa, kallioluolissa, pohjavesiesiintymissä ja vanhoissa kaasukentissä.¹⁴⁴ Vety liukenee tiettyjen metallien ja metalliyhdisteiden hilaan. Vetyä voidaan myös varastoida vetyrikkaana kemikaalina (esim. ammoniakki, synteettinen metaani, metanoli) ja kemiallisina hydrideinä ($NaBH_4$). On myös tutkittu vedyn varastoinnin mahdollisuuksia adsorboituneena esimerkiksi hiilinanoputkien ja MOF:ien huokosrakenteeseen.¹⁴⁵

3 MENETELMÄT

3.1 Mittaustekniikan analysointi

Väri- ja Raman-spektroskopioiden lisäksi, infrapuna (IR) ja Raman, ovat tekniikoita, jotka ovat laajalti teollisuuden käytössä. Nämä tekniikat tarjoavat tietoa materiaalien kemiallisista rakenteista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Niitä käytetään siis aineiden tunnistamiseen ”sormenjälkien” avulla sekä tuottamaan kvantitatiivisia ja puolikvantitatiivisia tietoja tuotteista ja prosesseista. Väri- ja Raman-spektroskoppioita käytetään usein reaktioiden seuraamiseen, raaka-aineiden, lopputuotteiden ja sivutuotteiden analysointiin ja karakterisointiin.¹⁴⁶

3.1.1 Elektrolyysi

Vesielektrolyysin periaate on ohjata tasavirta kahden elektrolyyttiin upotetun elektrodin välillä. Vetyä muodostuu katodille ja happea anodille. Vedyn tuotanto on suoraan verrannollinen virran kulkemiseen elektrodien läpi. Elektrodien tulee olla korroosionkestäviä ja niillä tulee olla hyvä sähkönjohtavuus, hyvät katalyyttiset ominaisuudet ja rakenteellinen eheys. Lisäksi elektrodit eivät saa reagoida elektrolyytin kanssa.¹⁴⁷ Elektrolyyttikennossa käytetään kalvoa tai erotinta, jotta vältytään vedyn ja hapen rekombinaatiolta sekä näin ollen varmistetaan tehokkuuden ja turvallisuuden säilyminen.¹⁴⁸

Konvektiivisella massansiirrolla on olennainen rooli lämmönpoistossa ja -siirrossa, kaasukuplien käyttäytymisessä ja ioninsiirrossa elektrolyytissä. Elektrolyytin viskositeetti ja virtauskenttä määrittävät ionimassan siirron, kuplien koon, lämpötilajakauman sekä nousunopeuden ja vaikuttavat siten virran ja potentiaalijakautumiseen elektrolyysikennossa. Tämän takia vettä on yleensä jatkuvasti lisättävä järjestelmään elektrolyytin vakioitamisesta ylläpitämiseksi. Suurempi massansiirto johtaa suurempiin reaktionopeuksiin, mutta haittapuolena suuri massansiirto johtaa lisääntyneeseen kaasukuplien muodostumiseen, mikä voi estää elektrodien ja elektrolyytin välisen kosketuksen. Kaasukuplien poistumista voidaan tehostaa kierrättämällä elektrolyyttiä. Elektrolyytin kierrättämisen etuna on myös se, että lämpö

jakautuu tasaisemmin elektrolyytissä ja se myös tasoittaa elektrolyytin pitoisuuseroja ja näin ollen auttaa estämään ylimääräisten ylijännitteiden esiintymisen.¹⁴⁹

Elektrolyysin hyötysuhde kasvaa lämpötilan mukaan ja pienempi virrantiheys lisää tätä hyötysuhdetta. Pienemmät virrantiheydet vähentävät myös kaasun kuplimista. Alhainen virrantiheys johtaa kuitenkin alhaiseen vedyn tuotantonopeuteen.¹⁵⁰

3.1.2 Fotokatalysoitu reaktio

Erilaisia fotokatalyyttisiä mikroreaktoreita on kehitetty suuren pintatilavuussuhteen, lyhyen diffuusioetäisyyden ja tasaisen säteilytyksen saavuttamiseksi.¹⁵¹ Tutkimukset ovat raportoineet mikrofluidisten kemiallisten tai biologisten reaktorien yhdistelmiä *in situ*-spektroskooppisen seurannan, kuten esimerkiksi infrapunaspektroskopian tai pintatehostetun Raman-spektroskopian avulla.^{152,153} Näihin sisältyy monia etuja, kuten esimerkiksi reaaliaikainen analyysi ja kompaktien huokosanalyysimoduulien käyttö perinteisten isojen ja kalliiden analyttisten instrumenttien korvaamiseksi.¹⁵⁴

Homogeenisten fotokatalyyttisten reaktioiden kineettistä tutkimusta tehdään tyypillisesti pienessä mittakaavassa (esim. 10x10 mm näyteala), astioissa, joissa näytteen sisäosien fotokatalyyttinen kinetiikka on erilainen, johtuen valon intensiteetin muutoksesta tunkeutumissyvyyden funktiona.¹⁵⁵ Useimmissa olemassa olevissa homogeenisten fotokatalyyttisten reaktioiden kineettisissä malleissa reaktionopeus liittyy suoraan vain reaktanttipitoisuuksiin, eikä muiden tärkeiden parametrien, kuten katalyyttipitoisuuden ja valon intensiteetin vaikutuksia ole sisällytetty fotokatalyyttisten reaktioiden nopeuslakiin. Vaikka fotoreaktio suoritetaan tehokkaasti mikroreaktoritekniikan ansiosta, kineettisen tiedon tuottaminen kärsii edelleen alhaisesta tehokkuudesta manuaalisen näytteenoton ja offline-analytiikan vuoksi.¹⁵⁶

3.1.3 Rotaatiospektroskopia

Molekyylin energia muodostuu elektronisesta energiasta, vibraatio- eli värähtelyenergiasta, rotaatio- eli pyörimisenergiasta ja translaatioenergiasta. Mikä tahansa molekyyli koostuu sarjasta elektronisia tiloja, joista jokainen sisältää suuren määrän värähtely- ja pyörimistiloja. Useimpien molekyylien pyörimisenergia voidaan kuvata kolmen vapausasteen avulla. Lineaarisella molekyylillä on vain kaksi kiertoa. Molekyyli voi pyöriä akselinsa ympäri tai sen mukana. Täten molekyyleillä sanotaan olevan kolme translaation vapausastetta ja kolme rotaatiovapausastetta lukuun ottamatta lineaarisia molekyyliä, joilla on kaksi pyörimisvapausastetta.¹⁵⁷

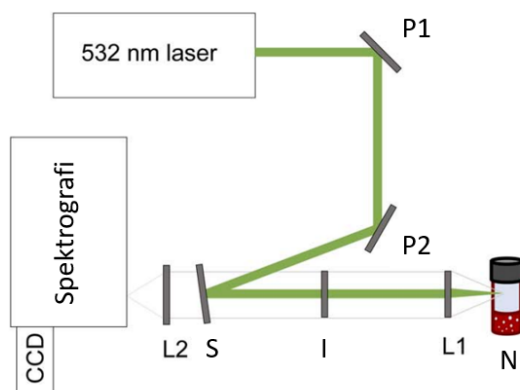
Rotaatiospektroskopia on määritelmänsä mukaan korkearesoluutioista spektroskopiaa, koska se vaatii pieniä energiaerotuksia kaasufaasissa olevien molekyylien havaitsemiseksi. Pyörimisspektrien ja niiden ”sormenjälkien” perusteellisesta analyysistä voidaan hakea tietoa molekyylirakenteesta ja ominaisuuksista. Rotaatiospektroskopia on tehokas työkalu molekyylien rakenteen ja dynamiikan tutkimiseen.¹⁵⁸ Rotaatiospektroskopia on spektroskopian osa-alue, jossa mitataan rotaatiotasojen välisiä siirtymiä tai yksittäisen rotaatiotason siirtymiä, jotka tapahtuvat hieno- tai hyperhienokomponenttien välillä. Rotaatiospektroskopia käsittelee sähkömagneettisen spektrin matalampia taajuusalueita kuin perinteinen elektroniikka- tai värähtelyspektroskopia.¹⁵⁹ Rotaatiospektroskopia keskittyy kaasufaasissa olevien molekyylien kvantisoitujen pyörimistilojen välisten siirtymien energioiden mittaamiseen.¹⁶⁰ Molekyylien rotaatiospektroskopia tapahtuu tyypillisesti spektrin mikroaaltoalueella. Puhtaat rotaatiot aiheuttavat absorptiota mikroaaltoalueella tai kaukaisella infrapuna-alueella.¹⁵⁷ Yksinkertaisimmat pyörimisspektrit liittyvät diatomisiin molekyyliin, joissa ei ole elektronista kiertoradan tai spinin kulmamomenttia. Rotaatiospektrin täydellinen ymmärrys saavutetaan, kun voimme laskea molekyylien pyörimisenergiatasot ja sitten laskea niiden välisten siirtymien taajuudet ja intensiteetit.¹⁶¹

3.1.4 Rotaatio-Raman- spektroskopia

Useat kaasuanalyysimenetelmät, kuten esimerkiksi kaasukromatografia¹⁶², massaspektrometria¹⁶³ ja (Clark-tyyppinen) sensorit¹⁶⁴ omaavat korkean herkkyyden ja nopeat mittausajat¹⁶⁵. Ne vaativat yleensä reaktioastiaan tunkeutumisen näytetilavuuden poistamiseksi tai anturin saattamisen kosketuksiin näytteen kanssa. Tämä aiheuttaa vuodon ja saastumisen riskin, mikä häiritsee luotettavaa analyysiä. Näiden rajoitusten voittamiseksi on tutkittu rotaatio-Raman-spektroskopiaan perustuvan laitteen käyttöä kaasumaisten molekyylien ei-invasiiviseen analyysiin.¹⁶⁶

Rotaatio-Raman-pohjainen spektrometri ei-invasiivisellä käytöllä pystyy kvantifioimaan useita kaasuja, kuten H₂, O₂, N₂, CO ja CO₂ lyhyillä analyysiajoilla (15 sekuntia). Tämä mahdollistaa korkean suorituskyvyn seulonnan. Laitteen etuna on myös se, että reaktion etenemistä voidaan seurata *in situ*-menetelmänä reaaliajassa ja useita kaasulaatuja samanaikaisesti kvantifioiden.¹⁶⁶

Schwarz *et al.*¹⁶⁶ ovat kehittäneet uuden Raman-kaasuanalysointilaitteen, joka hyödyntää takaisinsirontageometriaa ja kaasumaisten molekyylien rotaatio-Raman spektriä. Tämä geometria mahdollistaa yksinkertaisen optisen asettelun, jossa yksi linssi keskittää tulevan valon näytteeseen ja kerää Raman-sironnan. Tällä tavoin kaasu voidaan analysoida optisesti läpinäkyvässä suljetussa astiassa, kuten lasi-injektiopulloissa ilman fyysistä kontaktia suljetun näytetilan kanssa. Laservalo kulkee lähteestä ensisijaiselle optiselle polulle peileillä ja reunasuodattimella. Ensisijainen optinen polku kulkee reunasuodattimen keskipisteen läpi. Reunasuodatin heijastaa laservaloa linssiin. Linssi tarkentaa valon näytteeseen ja kerää Raman-sironnan näytteestä ennen kollimointia. Stokes-sironta kulkee reunasuodattimen läpi. Toinen reunasuodatin sijoitetaan kohtisuoraan ensisijaiseen optiseen akseliin jäljellä olevan Raman-sironnan suodattamiseksi. Sitten hajavallo keskittyy rakoon linssin avulla ja linssi kollimoi signaalin ennen tilavuusvaiheen holografista transmissiohilaa. Signaalin hajauttamisen jälkeen linssi tarkentaa signaalin CCD-matriisiin ja signaali kerätään ohjelmistolla ja analysoidaan käyttämällä puhtaiden kaasujen kirjastospektrejä sekä monikomponenttista optimointimenetelmää. O₂ ja H₂ on mahdollista mitata samanaikaisesti, koska niiden spektrit ovat täysin erillään toisistaan. Kuvassa 10 on esitetty Raman-pohjaisen kaasuanalysointilaitteen tekniikka.



Kuva 10. Raman-pohjaisen kaasuanalysoittorin tekninen piirustus. P = peili, L = linssi, S = reunasuodatin, I = CaF₂ ikkuna, N = näyte. Muokattu lähteestä.¹⁶⁶

Raman spektroskopian etu IR-spektroskopiaan verrattuna on, että sen avulla voidaan havaita IR-inaktiiviset molekyylit, kuten typpi. Analyysissä voidaan käyttää hyvin pieniä määriä reaktioliuosta, joka osaltaan mahdollistaa myös kustannuksiltaan kalliimpien näytteiden analysoinnin tinkimättä analyysimatriisin kattavuudesta.¹⁶⁶ Analyysilämpötilan nosto voi nopeuttaa molekyylien lämpöliikettä ja törmäystaajuutta, jonka seurauksena molekyylien pyörimistilan häiriötekijöiden suhteellinen määrä kasvaa analyysin aikana.¹⁶⁷

3.1.5 Vibraatiospektroskopia

Kaksi värähtely- eli vibraatiospektroskopiatyyppeä ovat infrapunaspektroskopia ja Raman-spektroskopia. Vibraatiospektroskopia on analyysitekniikka, joka mittaa, mitkä valon aallonpituudet molekyyli absorboi.¹⁶⁸ Vibraatio- eli värähtelyspektroskopia on laajalti käytetty analyttinen tekniikka, jolla saadaan myös arvokasta tietoa molekyylien rakenteesta. Se vaatii lyhyen analyysiajan, pienemmän näytemäärän (ml näyteala) ja mahdollistaa biologisten näytteiden *in situ*-analysoinnin tuhoamatta itse näytettä.¹⁶⁹ Tämän lisäksi se tarjoaa tärkeää tietoa molekyylin atomien välillä vaikuttavista sisäisistä voimista, kemiallisten sidosten luonteesta ja molekyylien välisistä voimista kondensoituneessa faasissa. Vibraatio-spektrejä voidaan käyttää molekulaarisina ”sormenjälkinä” molekyylin karakterisoimiseen. Värähtelyspektroskopiolla analysoitavia aineita ovat muun muassa yksinkertaiset epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet sekä metalli-koordinaatioyhdisteet. Lisäksi värähtelyspektroskopiaa

sovelletaan esimerkiksi polymeerikemiassa, katalyysitutkimuksessa ja varauksensiirtokompleksien tutkimuksessa.¹⁷⁰

Vibraatioiden eli molekyylien atomien välisten värähtelyiden tarjoamaa tietoa voidaan hyödyntää aineiden fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien tutkimiseen. Näin ollen on kvalitatiivisen tunnistusanalyysin lisäksi mahdollista määrittää kvantitatiivisesti tarkasteltavan komponentin määrä näytteessä.¹⁵⁷ Absorptioiden lukumäärä ilmaisee eri atomien lukumäärän ja molekyylin muodon. Absorboitunut aallonpituus tai taajuus kertoo sidosten ja värähtelyiden energian. Lisäksi adsorption intensiteetti vastaa analyytin pitoisuutta.¹⁷¹ Vibraatioihin perustuvat ydintekniikat ovat IR-, Raman- ja CARS-spektroskopia.¹⁷²

IR-spektroskopiaa käytetään molekyylin karakterisointiin, jos molekyylivärähtelyiden energia putoaa infrapuna-alueelle.¹⁷³ Infrapunaspektrissä havaitaan värähtelytila, jos se johtaa muutokseen molekyylin dipolimomentissa.¹⁷⁴ Eri sidostyyppien taipumiseen ja venymiseen vaaditaan erilaisia energioita ja mitä vahvempi sidos on, sitä enemmän energiaa tarvitaan sidoksen muodon muuttumiseen. Erilaisten sidoksien erilainen energiatarve johtaa ominaistajuuksiin, joissa vain tietyt värähtelyt absorboituvat.¹⁷¹

Raman-spektroskopiassa infrapunafotoni absorboituu täysin ja sen energia siirtyy molekyylin värähtelyyn, eikä se emittoitu uudelleen. Raman-spektroskopiassa havaitaan värähtelytila, jos se johtaa muutokseen molekyylin elektronipilven polarisoituvuudessa.¹⁷⁴ Fotonin absorboituessa tai emittoituessa uudelleen eri suuntaan, sitä kutsutaan Rayleigh-sironnaksi, joka riippuu tulevan valon aallonpituudesta. Fotonin energian muuttuessa sitä kutsutaan Stokes-sironnaksi, jos molekyyli absorboi energiaa ja vastaavasti anti-Stokes-sironnaksi, jos molekyyli menettää energiaa. Muutos fotonien käyttäytymisessä voidaan mitata, jolloin saadaan tieto analyytin pitoisuudesta ja kemiallisista ominaisuuksista.¹⁷³ Varausjakauma sidosten muodostuessa on samankaltainen jokaisen atomiytimen ympärillä kuin yksittäisellä atomilla, mutta sen muoto ja koko on erilainen.¹⁷⁵

3.1.6 Vibraatio-Raman-spektroskopia

Nykyinen Raman-spektroskopia kattaa useita ei-invasiivisia heijastustekniikoita molekyylien tunnistamiseen ja molekyylien ominaisuuksien tutkimiseen. Kaikki tämä perustuu Raman-ilmioon, joka ilmenee, kun molekyylinäyte siroaa kimmottomasti polarisoitua laservaloa.¹⁷⁶ Raman spektroskopia hyödyntää hajavaloa saadakseen tietoa molekyylinvärähtelyistä, jotka voivat antaa tietoa rakenteesta, symmetriasta, elektronisesta ympäristöstä ja molekyylin sitoutumisesta ja mahdollistaa siten yksittäisten yhdisteiden kvantitatiivisen ja kvalitatiivisen analyysin.¹⁷⁷

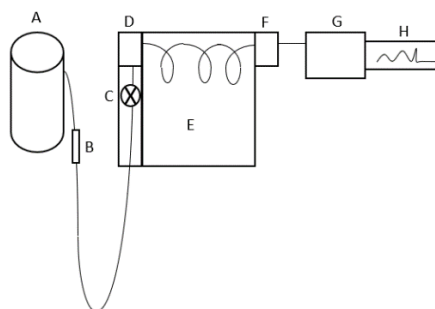
Vibraatio- eli värähtely-Raman-spektroskopia on kemiallisessa analyysissä yleisimmin käytetty Raman-tekniikka.¹⁷⁶ Se perustuu Raman-sirontaan, jossa molekyylit muuttavat värähtelytilaa. Värähtelevä Raman-spektri sisältää sirontamolekyylin ainutlaatuisen ja erittäin erottuvan värähtelyn.¹⁷⁸ Kemiallisten ryhmien värähtelyt, jotka aiheuttavat suuria muutoksia polarisaatiossa, vahvistavat suhteellisen paljon Raman-spektrin kaistaa.¹⁴⁶ Spektri sisältää sirontamolekyylin värähtelyn ja yleensä spektristä mitataan voimakkaampi Stokes-osa anti-Stokes osan sijaan.¹⁷⁸ Vibraatio-Raman-spektrijä mitataan valaisemalla näyte polarisoidun laservalon aaltoluvuilla joko infrapunassa (NIR), näkyvässä (VIS) tai ultravioletissa (UV) ja samanaikaisesti tarkkailemalla heijastuvaa valoa. Vibraatio-Raman-spektri saadaan tarkastelemalla Raman-sirontavalon intensiteettijakaumaa Raman-siirtymän $\Delta\tilde{\nu}_R$ funktiona.¹⁷⁶

Vibraatio-Raman-spektroskopia soveltuu kiinteiden aineiden, biomolekyylien ja liuoksessa olevien molekyylien karakterisointiin. Yleisesti Raman-tekniikkaa voidaan suorittaa heijastusmittauksena, joka ei vaadi lainkaan tai vain vähän näytteen esikäsittelyä. Näin ollen se soveltuu hyvin molekyylien tutkimukseen niiden luonnollisessa ympäristössä eli esimerkiksi ympäristösovelluksissa, elintarviketeollisuudessa ja lääketieteellisissä sovelluksissa.¹⁷⁶ *In situ*-Raman-spektrometri ei ole kosketuksissa näytteen kanssa ja siten se ei myöskään tuhoa tutkittavaa näytettä.¹⁷⁹ Vedyn Raman spektrien ominaisuudet heijastavat molekyylien välisiä liiketilojen vuorovaikutuksia, jotka ovat herkkiä lämpötilalle ja paineelle.¹⁸⁰ Yleisesti lämpötilan uskotaan häiritsevän värähtelyliikettä vain heikosti.¹⁸¹ Fluoresenssi on ollut pitkään Raman-spektroskopian suurimpia haasteita. Fluoresenssia esiintyy molekyyleillä, joiden virittymisenergia on laserin energiaa alhaisempi. Mittauksessa jopa heikko fluoresenssi voi

peittää alleen Raman-signaalin. Fluoresenssin haittana on myös se, että se hidastaa mittausdatan keräystä ja näin ollen pidentää analyysiaikaa huomattavasti.¹⁸²

3.1.7 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia (GC) on kromatografinen menetelmä, jota käytetään monimutkaisten yhdisteiden erottamiseen ja analysointiin. Yleisellä tasolla kromatografia menetelmänä viittaa fysikaaliseen erotusmenetelmään, jossa eroteltavat yhdisteet erottuvat paikallaan pysyvän faasin ja liikkuvan faasin välillä.¹⁸³ Kaasukromatografia on nykyään yleisesti käytössä oleva erotus- ja analyysimenetelmä. Kaasukromatografia voidaan pitää preparatiivisena tekniikkana ja menetelmänä, koska sillä pystytään erottamaan näytteen komponentit toisistaan. Analyysimenetelmänä sen merkittävä käyttö keskittyy näytteiden yhdisteiden tunnistamiseen ja niiden pitoisuuksien määrittämiseen.¹⁸⁴ Kuvassa 11 on esitetty kaaviokuva kaasukromatografia-laitteistosta pääkomponentteineen.



Kuva 11. Kaaviokuva kaasukromatografia-laitteistossa, jossa A = kantajakaasu, B ja C = kaasun paineen ja virtauksen säätö, D = injektori, E = kolonni ja uuni, F = detektori, G = tietokone ja H = kromatogrammi. Muokattu lähteestä.¹⁸⁵

Kaasukromatografian laajin käytetyin ilmaisimen on lämmönjohtokykydetektori (TCD), joka pystyy mittaamaan laajasti vaihtelevia vetypitoisuuksia. Vety erotetaan muista komponenteista GC-kolonnissa ja mitataan TCD:llä. TCD-tekniikka perustuu kantokaasuun liuenneiden komponenttien lämmönjohtavuuden vertailuun puhtaan kantokaasun kanssa. Helium on yleisin käytetty kantokaasu, koska lämmönjohtavuusero heliumin ja muiden kaasujen välillä on suuri,

mikä parantaa TCD:n herkkyyttä. Vetyä mitattaessa heliumin käyttö kantokaasuna tarjoaa alhaisen vasteen ja epälineaarisuuden.^{186,187} Lämmönjohtavuuden ero typen ja vedyn välillä on paljon suurempi kuin heliumilla ja näin ollen typpi tarjoaa korkeamman herkkyyden ja lineaarisen vasteen. Typen etuna on myös sen edullisuus ja puhtaan typen hyvä saatavuus.¹⁸⁸ Argon on yleisesti valittu kantokaasuksi vetyanalyysiin. Argonin käyttö kuitenkin johtaa muiden pysyvien kaasujen heikentyneeseen herkkyyteen.¹⁸⁹

4 VESI RAAKA-AINEENA

Energia, joka ei tuota hiiltä, on riippumaton sähköverkosta ja syntyy käyttämällä vettä, näyttää kaukaa haetulta. Tämä on kuitenkin mahdollista vedyn avulla. Monet kuitenkin kyseenalaistavat, onko vedyntuotanto tehokas vesiemme käyttökohde, erityisesti kuivuudesta kärsivissä maanosissa. Ilmastonmuutoksen kannalta katsottuna vedyn tuotanto on tehokas veden käyttötapa. On ensiarvoisen tärkeää varmistaa, että yhteiskunnalla on mahdollista saada vettä juomiseen ja asumiseen.¹⁹⁰

Elektrolyysiprosessissa voidaan käyttää vedyn tuottamiseen erilaisia vesilähteitä. Teollisuusvesi, joka voi sisältää vesijohtovettä tai pohjavettä, on yleisin elektrolyysissä käytettävä vesilähde. Teollisuusvesi käy läpi useita suodatusvaiheita maksimaalisen puhtauden varmistamiseksi ennen kuin sitä käytetään elektrolyysiprosessissa.¹⁹⁰ Puhdas vesi on luonnonvarana erittäin arvokas maailmanlaajuisesti ja siihen kohdistuu useita kilpailevia vaatimuksia. Vesistressi tulee todennäköisesti pahenemaan väestön ja vedenkysynnän kasvaessa sekä ilmastonmuutoksen ja sen vaikutusten voimistuessa. Vedyn tuotanto käyttäen vettä raaka-ainelähteenä voi itsessään lisätä vesistressiä. Harmaan ja sinisen vedyn tuotantoprosessissa vaaditaan suuria määriä vesihöyryä reformointiprosessia varten. Vihreän vedyn tuottaminen elektrolyysillä vaatii reaktion stoikiometrian mukaisesti jopa yhdeksän litraa (kiloa) erittäin puhdasta vettä tuotettua vetykiloa kohden³⁵. Vedyn tuottaminen polttoaineeksi vaatii suuria määriä vettä ja näin ollen vetytalous ja energiapohjan kasvu rasittavat vesivaroja. Kuitenkin, jos verrataan veden käytön tarpeita eri energiatuotantolaitostyypeissä, havaitaan, että muihin voimalaitoksiin verrattuna vetyvoimalaitos kuluttaa vähemmän vettä. Taulukossa 7 on esitetty veden käyttö voimalaitoskohtaisesti.

Taulukko 7. Veden käyttö eri voimalaitoksissa. Muokattu lähteestä.¹⁹⁰

Voimalaitoksen tyyppi	Veden käyttö (l/kWh)
Ydin	4,2
Hiili	3,8
Kokoava aurinkopeilivoima	3,4
Biomassa	3,2
Maakaasu	0,97
Vety	0,97
Maalämpö	0,06

4.1 Jätevedenpuhdistusprosessi

Jätevedenpuhdistusprosessin tarkoituksena on käsitellä yhdyskuntien ja teollisuuden jätevedet siten, että luonnosta otettu vesi saatetaan mahdollisimman puhtaana takaisin luonnon kiertokulkuun kuormittamatta ympäristöä tarpeettomasti.¹⁹¹ Jätevesissä esiintyy terveydelle ja ympäristölle haitallisia ja vaarallisia aineita, jotka ovat peräisin monista eri lähteistä, kuten esimerkiksi maatalousjätteestä, jätevedestä, ympäristön muodonmuutoksista, teollisuuden jätteestä ja kaupallisesta jätteestä. Nämä haitalliset ja vaaralliset aineet voidaan luokitella kemiallisen koostumuksen, mikro-organismimäärän ja fyysisen ulkomuodon mukaan.¹⁹² Yhdyskuntajätevesi sisältää runsaasti orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja, joista 60–70 % on liuenneessa muodossa.¹⁹³ Yhdyskuntajätevedet muodostuvat ulosteesta ja virtsa-aineista, hiekasta, paperista, ravinteista, pesuaineista ja ruokajätteistä. Lisäksi yhdyskuntajätevedet pitävät sisällään myös esimerkiksi väriaineita, viruksia, bakteereita, mikromuoveja ja mikropollutanteja.^{191,193}

Viemäriverkoston kokoamat jätevedet käsitellään Suomessa pääsääntöisesti samalla periaatteella. Puhdistusprosessi voidaan jakaa kolmeen päävaiheeseen, jotka ovat mekaaninen, biologinen ja kemiallinen käsittely. Mekaanisessa käsittelyssä eli puhdistusprosessin ensimmäisessä vaiheessa jätevedestä erotetaan suuret kiinteät kappaleet, hiekka ja rasva.¹⁹⁴ Mekaaninen prosessi erottaa kiintoaineen jätevedestä laskeuttamalla tai siivilöimällä ja täten se vähentää jäteveden kuormitusta. Mekaanisia yksikköprosesseja sovelletaan

jätevedenpuhdistusprosessin esikäsittelyvaiheessa ja näin ollen jätevedestä saadaan eroteltua karkeimmat partikkelit, kuten esimerkiksi ruuantähteet, muovi- ja kumiesineet ja raskaat hiukkaset, jotka haittaavat myöhempiä prosessivaiheita.¹⁹⁵

Mekaanisen käsittelyn jälkeen seuraa veden ilmastaminen ja biologinen prosessi ja tästä tavallisin ja yleisin menetelmä on niin sanottu aktiivilietemenetelmä, joka perustuu mikrobien toimintaan.¹⁹⁴ Biologisilla prosesseilla vähennetään mikrobitoiminnan avulla jäteveden sisältämien ravinteiden (typpi) ja orgaanisen aineen määrää. Aktiivilieteprosessissa mikrobit elävät lietteessä kiinnittyneinä orgaanisten ja epäorgaanisten hiukkasten muodostamiin rykelmiin eli flokkeihin.¹⁹⁵ Aktiivilietemenetelmässä mikrobimassa sitoo itseensä lika-aineet ja mikrobimassan kasvaessa ylijäämäliete voidaan kerätä pois prosessista.¹⁹⁴ Jätevedenpuhdistusprosessissa kemiallisista prosesseista tärkein on kemiallinen saostus, jossa saostuskemikaalin avulla vedessä oleva haitallinen aine sidotaan kiinteään muotoon ja muodostunut saostuma voidaan erottaa laskeuttamalla.¹⁹⁵ Kemikaalien avulla voidaan parantaa puhdistustulosta. Esimerkiksi ferrosulfaatti saostaa fosforia jätevedestä. Puhdistusprosessissa tarvitaan saostuskemikaalien lisäksi kemikaaleja lietteen laskeutuvuuden- ja kuivautuvuusominaisuuksien parantamiseen, pH:n säätöön sekä joissakin laitoksissa myös lähtevän veden desinfiointiin. Lopuksi jätevesi selkeytetään. Puhdistusprosessissa syntynyt liete voidaan käyttää maanparannukseen, viherrakentamiseen tai biokaasun tuotantoon. Tämä perinteinen jätevedenpuhdistusprosessi on tehokas ja se poistaa yli 95 % monista vesistölle haitallisista aineista, mutta jätevesien käsittelyä ja puhdistusprosesseja kehitellään jatkuvasti. Tulevaisuudessa puhdistuksen haasteina ovat lääkeainejäämät, virukset sekä lietteeseen päätyvät mikromuovit.¹⁹⁴

Jätevedenpuhdistamoilla yleisin käytössä oleva prosessi on aktiivilieteprosessi,¹⁹⁵ mutta on olemassa myös muita prosessimenetelmiä puhdistuksen tehostamiseksi. Jätevedenpuhdistuksessa on käytössä myös kantoaineprosesseja, kuten esimerkiksi bioroottoreita ja biologisia suodattimia. Kantoaineprosessissa mikrobit ovat kiinnittyneinä kasvualustaan biofilminä. Kasvualustat voivat olla esimerkiksi muovikappaleita tai kennostoja.¹⁹⁵ Jätevedenpuhdistuksen tehostamiseksi perinteistä jätevedenpuhdistusprosessia voidaan tehostaa tertiäärikäsitteilyllä.¹⁹⁶ Tertiäärikäsitteilyllä tehostetaan vedenpuhdistusta poistamalla vedestä kiintoainejäämiä, orgaanisia aineita, ravinteita ja mikro-organismeja, kuten bakteereja ja viruksia.¹⁹⁷ Tertiäärikäsitteily sijoitetaan puhdistusprosessin jälkikäsitteilyvaiheeseen ja se voidaan toteuttaa monen eri tekniikan avulla, kuten flotaatiolla,

hiekkasuodatuksella tai denitrifikaatiosuodatuksella.¹⁹⁶ Jäteveden tertiäärikäsittelyssä käytetään paljon membraani- eli kalvosuodatusta (MBR), jonka avulla parannetaan jäteveden puhtautta. Tertiäärisen membraanisuodatuksen etuna on se, että se voidaan helposti liittää osaksi perinteistä jätevedenpuhdistusprosessia.¹⁹⁸ Kalvosuodatettu jätevesi on puhtaudeltaan vähintään hiekkasuodatuksella tertiäärikäsitellyn jäteveden tasoista ja hygieenisyydeltään se vastaa lähes UV-desinfiointua jätevettä. Näin ollen MBR-tekniikka voi korvata aktiivilietealtaiden laajentamistarpeen lisäksi jälkiselkeytysaltaat, tertiäärikäsittelyn ja UV-desinfiointin.¹⁹⁹ Jätevedenpuhdistusprosessi voidaan siis toteuttaa siten, että biologista prosessivaihetta seuraa pelkästään membraanisuodatus eli toisin sanoen jälkiselkeytys on jätetty puhdistusprosessista pois. Vedenpuhdistuksessa käytössä olevia membraanisuodatusmenetelmiä on neljä erilaista: mikrosuodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). Näitä on esitetty tarkemmin luvussa 4.3.

4.2 Puhdistetun jäteveden soveltuvuus vedyn tuotantoon

Yleisesti ottaen vesi on runsain resurssi vedyn tuotantoon sen kemiallisen koostumuksen perusteella.⁴⁸ Jätevesien sisältämien epäpuhtauksien käsittely kytkettynä energian talteenottoon on houkutteleva ratkaisu, jonka avulla voidaan samanaikaisesti vähentää ympäristön saastumista ja tarjota vaihtoehtoisia energialähteitä. Ihmisen toiminnasta peräisin olevat jätevedet on käsiteltävä saastumisen välttämiseksi ja vesiekosysteemien suojelemiseksi. Siksi vedyn tuotannon kytkeminen epäpuhtauksien poistamiseen edustaa lupaavaa mahdollisuutta ottaa energiaa talteen jätevesistä ja samalla hallita veden saastumisen mukana tulevia ongelmia.¹¹⁶

Vedyn tuotanto jätevedestä voidaan toteuttaa biologisella prosessilla tai ei-biologisella prosessilla eli esimerkiksi joko elektrolyysin tai fotokatalyysin avulla.^{30,200} Vetyä voidaan tuottaa jätevedestä biologisilla prosesseilla, koska jätevedessä on korkea orgaaninen pitoisuus. Tämän pitoisuuden ansiosta jätevesi on hyvä ehdokas vedyntuotantoon fermentoinnin kautta.⁸² Kirjallisuus ei kuitenkaan tarjoa perusteellista arviota tai vertailevaa arviota kaikista tunnetuista ratkaisuista vedyn tuottamiseen jätevedestä.

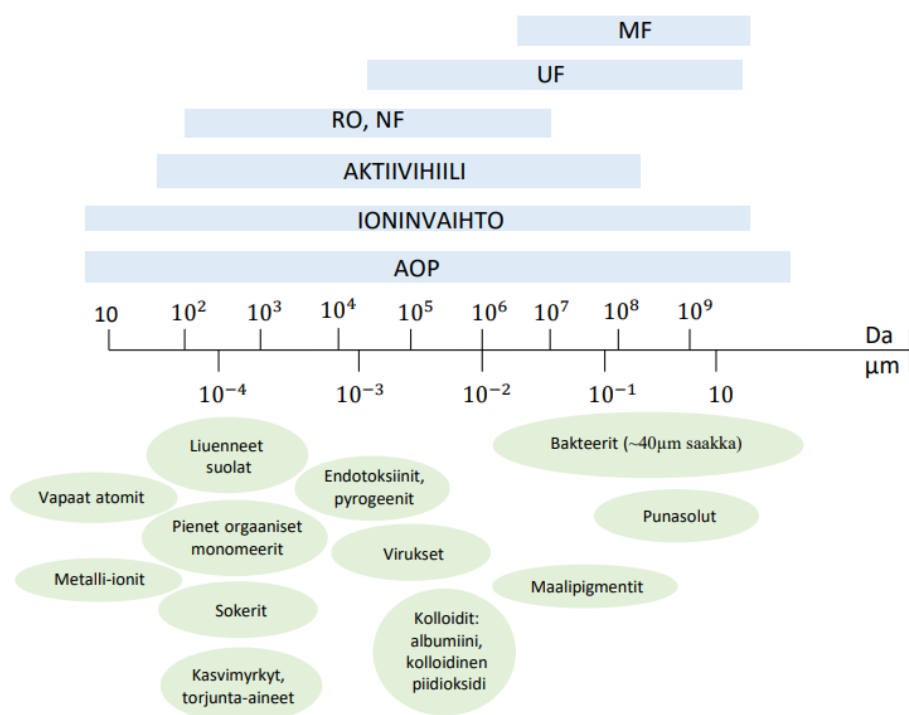
Nykyiset elektrolyysilaitteet tarvitsevat veden syötön laadun ”takuun”, riippumatta veden lähteestä, jotta elektrolyysi toimii tehokkaasti. Elektrolyysiveden ionijohtavuuden tulee tyypillisesti olla $<5 \mu\text{S}/\text{cm}$ (ISO 2696 taso 2) ja sitä on valvottava välttääkseen elektrodien ennenaikaisen vioittumisen ja veden jakautumisen vedyksi ja hapeksi elektrolyysilaitteessa. Veden epäpuhtaudet, jotka voivat johtaa peruuttamattomiin vaurioihin ovat kationit (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ja Na^+). Nämä voivat alentaa polymeerielektrolyyttikalvon protonijohtavuutta elektrolyysilaitteessa tai kerrostua alkalisten elektrolyysilaitteiden kalvoille pitoisuusgradienttien vuoksi. Sulfaatit myrkyttävät veden samalla jakaen veden. Kloridipitoisuudet $>0,1$ ppm, jotka johtavat laajaan oksikloridin (OCl) tuotantoon alkalisissa elektrolyysilaitteissa ja kloorikaasu (Cl_2) polymeerielektrolyyttikalvossa ovat myrkyä elektrodeille. Myös biofilmit, jotka voivat johtaa orgaanisten aineiden ja yhdisteiden muodostumiseen aiheuttavat vaurioita. Nämä yhdisteet vaahtoavat ja aiheuttavat merkittävästi sähköisiä ongelmia vähentäen veden elektrolyysin tehokkuutta.³⁰

Käyttämättömällä tertiärisellä jätevedellä on huomattava ja ratkaiseva asema mahdollisessa vihreän vedyn tuotannossa pienemmillä investoinneilla suhteessa suolattomaan veteen ja sadeveden saannin varmuuteen nähden. Tertiäriset jätevedet ovat enimmäkseen riittävän laadukkaita elektrolyysiin, mutta erilaisia deionisaatiotekniikoita voidaan vielä edellyttää joidenkin elementtien pitoisuuksien poistamiseksi. Riittävällä vedenkäsittelyllä, kuten esimerkiksi käänteisosmoosilla tai muilla vaihtoehtoisella tekniikoilla, tertiäinen jätevesi voi hyvinkin olla riittävän puhdas vesilaatu vihreän vedyn tuotannossa. Hapen tuotanto elektrolyysiprosessin sivutuotteena voi johtaa merkittäviin hyötyihin vesiteollisuuden näkökulmasta, ei pelkästään tuotetun vedyn kustannusten alentamisessa, mutta myös jätevedenpuhdistamoiden ympäristöjalanjäljen parantamisessa.³⁰ Happi sivutuotteena mahdollistaa sen uudelleen käytön jätevedenpuhdistamoilla jäteveden käsittelyprosessissa sekä tämän lisäksi happi voitaisiin muuttaa desinfiointiprosesseissa käytettäväksi otsoniksi.

4.3 Kalvosuodatus ja AOP-tekniikka vedenpuhdistuksessa

Maailmanlaajuisesti jätevettä on saatavilla noin 380 000 G1 vuodessa. Määrä on useita kertaluokkia suurempi kuin vesimäärä (arvio 34 500 G1/v), jota on ennustettu kuluvan vuotuisen 2,3 vety gigatonnin tuotantoon vetytalouteen perustuvassa yhteiskunnassa.³⁰ Täten

on syytä arvioida teknisesti ja taloudellisesti ovatko jotkin tietyt jätevedenkäsittelyfraktiot käyttökelpoisia vihreän vedyn valmistuksessa. Jäteveden puhdistusta pyritään tehostamaan erilaisten tekniikoiden avulla, kuten esimerkiksi kalvosuodatus- ja AOP-tekniikan avulla. Vedenpuhdistaminen sisältää kalvosuodatuksen osalta partikkeleiden, bakteereiden, rasvojen, sokereiden, proteiinien ja mineraalien erottelua kalvomateriaalissa käytetyn huokoskoon mukaan. Kehittyneet hapetusprosessit (AOPs) keskittyvät vedenpuhdistuksessa orgaanisten epäpuhtauksien, kuten lääkeainejäämien ja hormonien hapettamiseen. Kuvassa 12 on esitetty kaavio yleisesti käytössä olevista erotusprosesseista ja niiden erottelukyvystä.



Kuva 12. Yleiskatsaus erotusprosesseista. Muokattu lähteistä.²⁰¹⁻²⁰³

4.3.1 Kalvosuodatus

Kalvot ovat saavuttaneet tärkeän aseman kemiantekniikassa ja niitä käytetään monenlaisissa sovelluksissa. Kalvon keskeinen hyödynnettävä ominaisuus on sen kyky kontrolloida kemiallisen aineen läpäisyä nopeutta kalvon läpi. Erotussovelluksissa tavoitteena on päästää

seoksen yksi komponentti tunkeutumaan vapaasti kalvon läpi samalla estäen muiden komponenttien tunkeutumisen.²⁰⁴

Kalvot eroavat toisistaan kemialliselta ja fysikaaliselta koostumukseltaan ja toimitavaltaan. Pohjimmiltaan kalvo on vain ohut, erillinen rajapinta, joka säätelee sen kanssa kosketuksissa olevien kemiallisten aineiden läpäisyä. Kalvon muodostama rajapinta voi olla molekyylisesti homogeeninen eli rakenteeltaan ja koostumukseltaan täysin yhtenäinen tai se voi vaihtoehtoisesti olla kemiallisesti ja fysikaalisesti heterogeeninen, jolloin se sisältää esimerkiksi kerrosrakennetta tai huokosia.²⁰⁴

Vedenpuhdistuksessa käytettävät membraani- eli kalvosuodatusmenetelmät eroavat toisistaan kalvon suodatuskyvyn perusteella. Tähän suodatuskykyyn vaikuttavat pääasiallisesti kalvon huokoskoko sekä prosessissa käytettävä pakotevoima. Jätevedenpuhdistuksessa kalvosuodatusmenetelmän valintaan vaikuttavat muun muassa jäteveden koostumus sekä puhdistustavoitteet. Kunnallisella jätevedenpuhdistamolla kalvosuodatusmenetelmän tavoitteena on parantaa biomassan erottelua jätevedestä, jotta puhdistettu jätevesi täyttää puhdistamolle asetetut lupaehdot sekä lähtevän veden standardit. Teollisuudessa on myös mahdollista käyttää kalvosuodatusmenetelmiä ja se antaa mahdollisuuden hyödyntää puhdistettuja jätevesiä uudelleen tuotantoprosessissa kierrättämällä suodatettu vesi eli permeaatti takaisin prosessiin.²⁰⁵

Kalvosuodatusmenetelmät voidaan jakaa huokoskoon perusteella neljään eri luokkaan, joita ovat mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). Näistä mikro-suodatus ja ultrasuodatus soveltuvat kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle, koska niiden avulla saadaan eroteltua jätevedestä kiintoainetta ja bakteerit. Teollisuuden jätevesille ja puhtaan veden tuotantoon parhaiten soveltuvat nanosuodatus ja käänteisosmoosi pienen huokoskoon ansiosta. Kalvosuodatusmenetelmiä voidaan käyttää yhdistelmäprosesseina eli yhdistelemällä eri menetelmiä peräkkäin. Esimerkiksi mikro-suodatuksen ja ultrasuodatuksen puhdistustehoa voidaan tehostaa nanosuodatuksella ja käänteisosmoosilla.²⁰⁵

4.3.1.1 Mikro-suodatus

Mikrohuokoinen kalvo on rakenteensa ja toimintakykynsä puolesta hyvin samankaltainen kuin perinteinen suodatin. Mikrohuokoisessa kalvossa on tyhjiöinen rakenne, jossa on toisiinsa liittyvät, satunnaisesti jakautuneet huokokset. Nämä huokokset ovat perinteisestä suodattimesta poiketen erittäin pieniä, halkaisijaltaan 0,01–10 µm. Mikrohuokoinen kalvo hylkii kaikki hiukkaset, jotka ovat halkaisijaltaan suurempia kuin suurimmat huokokset. Näin ollen mikrohuokoisilla kalvoilla tapahtuva liuenneiden aineiden erottaminen on pääasiassa huokoskokojakauman ja molekyylikoon funktio.²⁰⁴ Mikro-suodatuksella voidaan suodattaa vedestä mikrobisolut, suurimmat partikkelit ja isot kolloidit sekä bakteereja riippuen kalvon huokoskoosta.²⁰⁵

4.3.1.2 Nano-suodatus

Nano-suodatuskalvoja (Nanofiltration, NF) kuvaillaan joissakin määrin käänteisosmoosi- ja ultrasuodatuskalvojen välimuotona. Nano-suodatuskalvot eroavat kuitenkin karakterisoinnin suhteen niiden kyvystä hylkiä neutraaleja ja varautuneita lajeja. Nano-suodatuksessa kalvon huokoskoko on luokkaa 0,001–0,01 µm. Kalvon suorituskykyyn vaikuttaa muun muassa virtausparametrit, kalvon pintavaraus, liuenneiden pienmolekyyli-painoisten aineiden (alle 1000 Da) sekä yksi- ja moniarvoisten ionien hyljintäkapasiteetti.²⁰⁶ Nano-suodatusta voidaan pitää hyvänä vaihtoehtona käänteisosmoosille ja ultrasuodatukselle, sillä se omaa hieman suuremman huokoskoon sekä matalamman käyttöpaineen, joka on yleensä noin 1000–2500 kPa. NF-kalvo on soveltavuudeltaan parempi kuin käänteisosmoosikalvo, kun halutaan käyttää alhaisella käyttöpaineella suurempia virtauksia.²⁰⁷

Nano-suodatuskalvoja käytetään erottamaan liuenneita aineita, joilla on alhainen molekyyli-paino, kuten esimerkiksi suoloja ja kalvo hylkii tehokkaasti väriaineita, kovuutta (Ca²⁺ ja Mg²⁺) ja raskasmetalleja.²⁰⁸ Nano-suodatus voi poistaa vedestä kaiken orgaanisen aineksen. Nano-suodatus soveltuu pehmentämään vettä sekä poistamaan desinfioinnin sivutuotteita (DBP).²⁰⁶ NF-kalvo tyypillisesti hylkii tehokkaasti, yli 90 % orgaanisia yhdisteitä ja yli 99 % moniarvoisia ioneja. Kalvo hylkii alhaisesti tai kohtalaisesti eli 0–70 % yksiarvoisia

ioneja.²⁰⁷ Nanosuodatuskalvoteknologia paineohjatulla prosessilla on osoittautunut lupaavaksi kalvosovellukseksi jäteveden käsittelyssä. Samanaikaisesti riippuvuus makean veden käytöstä häviää.²⁰⁹

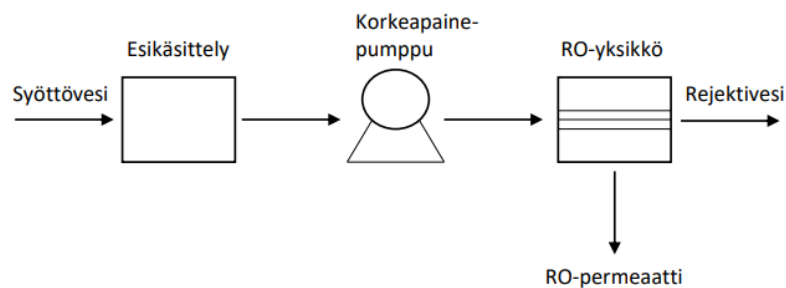
4.3.1.3 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosi on prosessi, jossa tyypillisesti vesi virtautetaan ei-huokoisen, puoliläpäisevän kalvon läpi, jossa läpäisevät aineet kulkeutuvat diffuusion avulla pitoisuuden, paineen tai sähköpotentiaaligradientin alaisena. Ei-huokoisten kalvojen anisotrooppinen rakenne parantaa virtausta. Seoksen eri komponenttien erottuminen perustuu niiden suhteellisen kuljetusnopeuteen kalvon sisällä. Tämä nopeus määräytyy komponenttien liukoisuuden ja diffuusion perusteella kalvomateriaaliin. Näin ollen samankokoisia läpäiseviä aineita voidaan erottaa toisistaan ei-huokoisilla, tiheillä kalvoilla, jos läpäisevät pitoisuudet eli komponenttien liukoisuudet kalvomateriaalissa eroavat merkittävästi. Tämänkaltaiseen erotukseen pohjautuvia kalvoja ovat muun muassa kaasunerotus-, käänteisosmoosi- ja pervaporaatiokalvot.²⁰⁴

Kuten muissakin kalvotekniikoissa, myös käänteisosmoosissa (RO) käytetään puoliläpäisevää kalvoa, joka erottaa epäpuhtaudet nesteestä.²⁰⁶ RO:ta käytetään yhä enemmän erotustekniikkana kemian- ja ympäristötekniikassa poistamaan jätevedestä orgaanisia aineita ja orgaanisia epäpuhtauksia. Käänteisosmoosi on kalvopohjainen prosessitekniikka, jota käytetään suolanpoistoon. Kalvo erottelee vedestä muun muassa liuenneita kiintoaineita, orgaanisia aineita, väriaineita, bakteereja sekä nitraatteja. Nämä puoliläpäisevät kalvot hylkivät suolaioneja samalla, kun ne päästävät vesimolekyylit kalvon läpi.²¹⁰ Selektiivisin kalvo, joka perustuu käänteisosmoosiin (RO), voi hylätä yksiarvoisia ioneja, kuten esimerkiksi natriumia (Na) ja kloridia (Cl). Ottaen huomioon, että näiden ioninen hydraulinen halkaisija on alle 1 nm, jonka seurauksena RO-kalvon huokokset ovat hyvin pieniä ja havaittavissa ainoastaan käyttämällä tehokasta mikroskooppia.²¹¹ Käänteisosmoosissa käytetään kalvotekniikoissa pienintä huokoskokoa eli 0,001 µm ja RO onkin pienihuokoisin kalvosuodatin, joka tunnetaan tänä päivänä. Näin ollen se kykenee poistamaan vedestä suolan ja pienen molekyylipainon omaavia aineita.

Käänteisosmoosiprosessissa saadaan liuotin kulkemaan puoliläpäisevän kalvon läpi paineen avulla väkevämmästä liuksesta laimeampaan.²⁰⁶ Syöttövesi toimitetaan paineen alaisena puoliläpäisevän kalvon läpi, jossa vesi läpäisee kalvon pienet huokokset, jolloin kalvon läpäisevä vesi eli permeaatti muodostuu. Vedessä olevat epäpuhtaudet keskittyvät ja väkevöityvät rejektivirtaan eli rejektivedeksi.²¹⁰ Käänteisosmoosille johdettavan veden tulisi olla mahdollisimman puhdasta eli esikäsiteltyä esimerkiksi MF- ja UF-suodatuksella, jotta RO-kalvon pinnalle ei pääse muodostumaan mikrobikasvua tai suolojen saostumia.²⁰⁶

RO-prosessia on sovellettu myös kunnallisen jäteveden käsittelyyn. Perinteiset, kunnalliset jäteveden käsittelyprosessit eivät poista liuenneita kiintoaineita, joten RO-prosessia hyödynnetään poistamaan näitä aineita.¹⁴² RO-prosessia on käytetty poistamaan orgaanisia epäpuhtauksia, kuten muun muassa hormonitoimintaa häiritseviä kemikaaleja, muovien lisäaineita, torjunta-aineita, farmaseuttisesti aktiivisia yhdisteitä, bentseeniä ja toluenia.²¹²⁻²¹⁴ Käänteisosmoosiprosesseja käytetään laajasti liuenneiden aineiden erottamiseen ja konsentroiduimiseen monella eri alalla.¹⁴² Kuvassa 13 on havainnollistettu kaavio RO-prosessista.



Kuva 13. RO-prosessikaavio.

Käänteisosmoosiprosessia käytetään erilaisiin käyttökohteisiin monilla eri aloilla. RO:lla voidaan prosessoida juomavesiä lisäpuhdistamalla niitä sekä myös yleisesti käsitellä suolapitoista vettä ja näin ollen poistaa liuenneita suoloja. Käänteisosmoosia käytetään myös meriveden suolan poistossa, lääketeollisuudessa veden puhdistamisessa, erittäin puhtaan veden tuotannossa puolijohdeteollisuudelle sekä jälkiprosessointina jäteveden puhdistuksessa.²⁰⁶

4.3.2 Kehittyneet hapetusprosessit

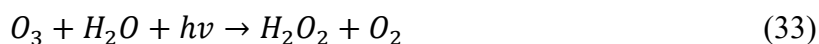
Jätevesissä esiintyvien monimutkaisten orgaanisten epäpuhtauksien hapettamiseen käytetään kehittyneitä hapetusprosesseja (AOP). Jätevedenkäsittelyssä biologisten prosessien kautta on yleensä vaikea hajottaa näitä orgaanisia epäpuhtauksia yksinkertaisemmiksi lopputuotteiksi.²¹⁵ Kemiallisten käsittelyiden kehitys on mahdollistanut AOP:iden soveltuvuuden vesi- ja jätevesisovelluksiin.²¹⁶ AOP:t voidaan määritellä vesifaasihapetusmenetelmiksi perustuen erittäin reaktiivisten lajien, yleensä hydroksyyli-radikaalien osallistumiseen mekanismeihin, jotka johtavat kohdesaasteen tuhoamiseen. AOP:iden tutkimus ja kehitys on ollut valtavaa viimeisen 30 vuoden aikana erityisesti sen sisältämän teknologian moninaisuuden ja mahdollisten sovelluksien takia. Avainasemassa AOP:ssa ovat heterogeeninen ja homogeeninen fotokatalyyysi (ultraviolettisäteily tai auringon näkyvän valon säteily), elektrolyysi, otsonointi, vetyperoksidi, Fentonin reagenssi, ultraääni ja märkäilmahapetus (WAO). On olemassa myös muita kehittyviä prosesseja, kuten esimerkiksi ionisoiva säteily, mikroaallot, pulssi-plasma ja ferraattireagenssi.^{217, 218}

Kehittyneiden hapetusprosessien peruseriaatteena on vapaan hydroksyyli-radikaalin (HO^\bullet) muodostuminen. Hydroksyyli-radikaali on voimakas, ei-selektiivinen kemiallinen hapetin, joka toimii hyvin nopeasti useimpien orgaanisten yhdisteiden kanssa. Muodostuneet hydroksyyli-radikaalit hyökkäävät aggressiivisesti lähes kaikkiin orgaanisiin yhdisteisiin. Orgaanisen yhdisteen kemiallisen koostumuksen mukaan, radikaalilla on kaksi tapaa hyökätä: hydroksyyli-radikaali voi irrottaa vetyatomien vedestä, kuten alkaanien ja alkoholien kanssa tai se voi liittää itsensä kontaminanttiin, kuten alkeenien ja aromaattisten yhdisteiden tapauksessa.²¹⁹ Taulukossa 8 on esitetty yleisten hapettimien hapetuspotentiaalit.

Taulukko 8. Tyypillisten hapettimien hapetuspotentiaalit.²¹⁶

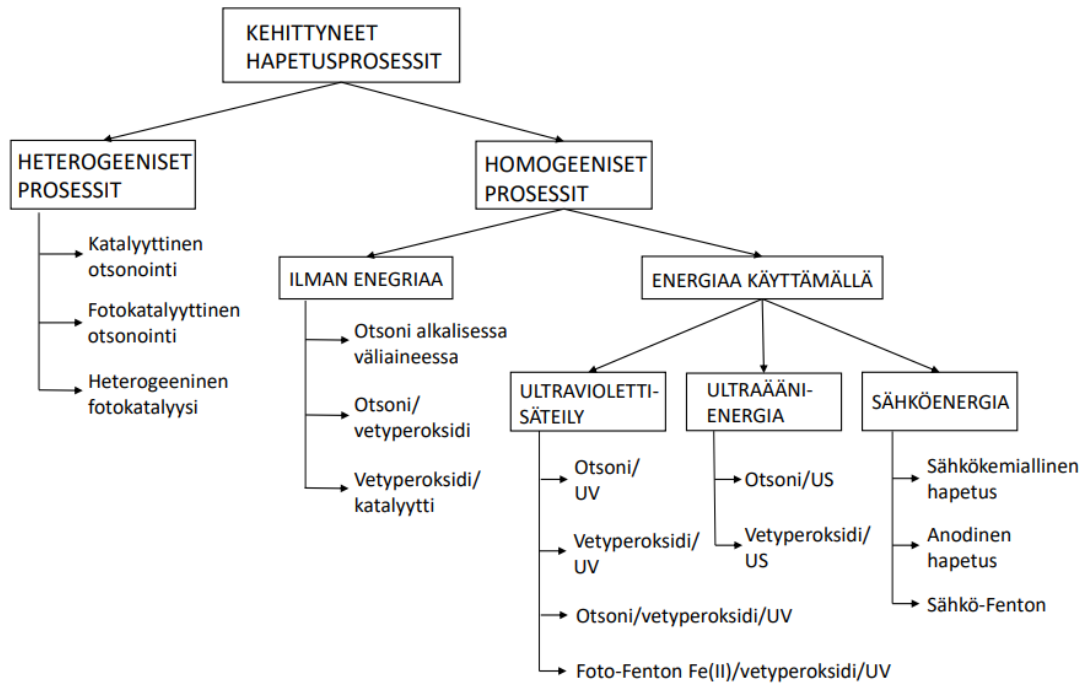
Laji	Hapetuspotentiaali (V)
Fluori	3,03
Hydroksyyliiradikaali	2,80
Happi (atominen)	2,42
Otsoni	2,07
Vetyperoksidi	1,78
Hydroperoksyliiradikaali	1,70
Permanganaatti	1,68
Hypobromihappo	1,59
Klooridioksidi	1,57
Hypokloorihappo	1,49
Kloori	1,36

Monet voimakkaat hapettimet ovat vapaita radikaaleja. Hydroksyyliiradikaali on fluorin jälkeen voimakkain hapettava laji. Vapaa radikaali ei ole ionilaji, vaan se muodostuu kahden elektronin sidoksen yhtäläisestä katkeamisesta. AOP:iden tavoitteena on tuottaa hydroksyyliiradikaali veteen.²¹⁶ Esimerkiksi otsonin ja ultraviolettisäteilyn O₃/UV tyyppisessä AOP:ssa muodostuu vetyperoksidia (H₂O₂) lisähapettimena pääasiassa O₃-fotolyysin kautta yhtälön (33) mukaan. Tämän seurauksena hydroksyyliiradikaali voidaan tuottaa H₂O₂:n fotolyysin kautta yhtälön (34) mukaan.



Hydroksyyliiradikaali pystyy hapettamaan orgaanisia yhdisteitä merkittävästi nopeammin kuin otsoni. Hapettumisnopeus riippuu happipitoisuudesta, radikaalipitoisuudesta sekä saastepitoisuudesta. Radikaalipitoisuuteen vaikuttaa esimerkiksi pH, ionien läsnäolo, lämpötila ja saastetyyppi.²¹⁶ Koska hydroksyyliiradikaalien käyttöikä on hyvin lyhyt, ne syntyvät ainoastaan *in situ*-tuotannolla eri menetelmien kautta, joissa voidaan käyttää hapettavia aineita, kuten vetyperoksidia ja otsonia, säteilyä, kuten UV-valoa ja ultraääntä sekä katalyyttejä kuten Fe²⁺. Kun AOP yhdistetään osaksi jäteveden käsittelyä, radikaalien odotetaan voimakkaana

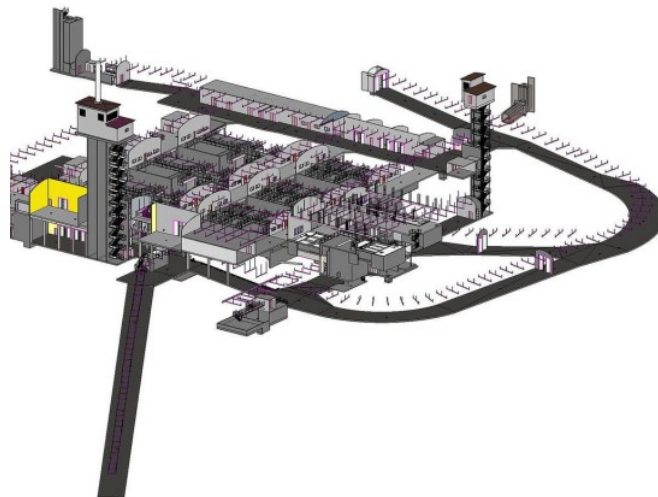
hapettavana aineena tuhoavan jäteveden saasteita ja muuttavan ne vähemmän myrkylliseen muotoon ja jopa myrkyttömiksi tuotteiksi.²²⁰ Kuvassa 14 on esitetty kaavio erilaisista AOP-menetelmistä.



Kuva 14. Kaavio AOP-menetelmistä. Muokattu lähteestä.²²¹

5 MIKKELIN JÄTEVEDENPUHDISTAMO, Mipu

Mikkelin uusi Metsä-Sairilassa sijaitseva jätevedenpuhdistamo on valmistunut ja otettu käyttöön toukokuussa 2021. Mipu puhdistaa Mikkelin kantakaupungin eli noin 52 000 asukkaan jätevedet. Jätevesi pumpataan Mipulle 5,3 km pitkällä tuloviemärillä, joka on toteutettu noin 3 km osuudelta vesistöalituksena. Kallion sisään sijoitettu aktiivilietelaitos sisältää esikäsittelyn, esiselkeytyksen, ilmastuksen sekä kalvosuodatuksen. Mikkelin jätevedenpuhdistamolla prosessi on suunniteltu siten, että prosessin läpi kulkevan veden käsittely vastaa nykyisten säädösten lisäksi myös tulevien vuosikymmenien tiukkeneviin säädöksiin. Kuvassa 15 on 3D-kaaviokuva Mipusta.

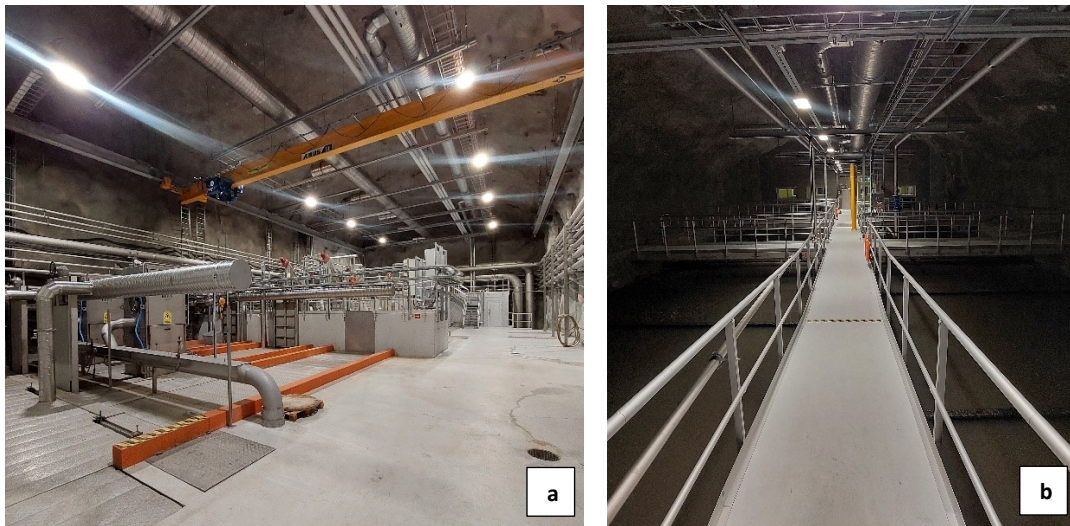


Kuva 15. Mipu, 3D-kaaviokuva.

Jätevedenpuhdistamo on osa laajempaa EcoSairila 2020+ -kokonaisuutta, jonka tarkoituksena on luoda Metsä-Sairilan alueelle uudenlaista kiertotalouteen liittyvää tutkimus-, kehitys- ja liiketoimintaympäristöä jo olemassa olevan jätekeskuksen yhteyteen. Mipu on Euroopan ja samalla yksi maailman moderneimpia jätevedenkäsittelylaitoksia. Energiatehokas puhdistamo on rakennettu kallion sisään, jolloin muun muassa pystytään minimoimaan ympäristölle aiheutuvat haitat.

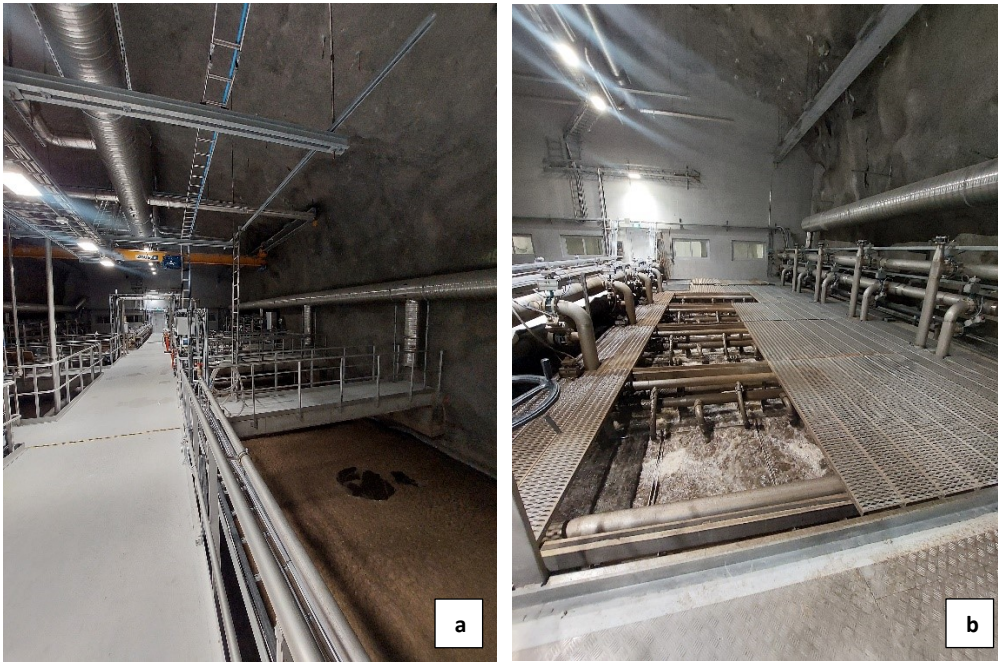
5.1 Pääprosessikuvaus

Mipun keskimääräinen tulevan veden määrä vuorokaudessa on 12 000 m³ ja vuodessa 4,4 milj. m³. Laitoksen asukasvastineluku (AVL) on 66 000. Mitoitusvirtaamat ovat 33 000 m³/vrk ja 1600 m³/h. Laitokselle saapuva tuleva jätevesi esikäsitellään ensin karkeavälppämällä (reikälevynauhavälppä # 6 mm) ja saostamalla, jonka jälkeen vesi johdetaan hiekan ja rasvan erotukseen. Hiekan erotuksen jälkeen vesi johdetaan hienovälppäykseen (# 2 mm), josta se johdetaan esiselkeytykseen. Mipussa on kolme esiselkeytysallasta, joihin esikäsitelty vesi voidaan johtaa. Esiselkeytyksessä laskeutettu liete poistetaan vedenpuhdistusprosessista lietteenkäsittelyyn. Pintarasvat poistetaan prosessin alkuun. Kuvassa 16 on esitetty Mipun esikäsitely- ja esiselkeytyshalli.



Kuva 16. (a) esikäsitely, (b) esiselkeytys, Mipu.

Esiselkeytetty jätevesi kootaan ja johdetaan kokoomakammioon, jossa tapahtuu prosessiveden pH:n säätö ja tarvittaessa saostuskemikaalin lisäys. Kammioista jätevesi johdetaan kolmeen ilmastuslinjaan. Ilmastuslinja on jaettu kuuteen lohkokon, joista 3 on aerobisia ja 3 anoksisia. Tällä jaottelulla säädellään biologisen prosessin bakteerien toimintaa ja kokonaistypenpoistoa. Ilmastuslinjojen lopussa on 100 moduulia MBR-kalvosuodatusyksiköitä, joihin ilmastettu aktiiviliete johdetaan. MBR- kalvon kokonaispinta-ala 55 000 m². Kuvassa 17 on yksi kolmesta Mipun ilmastuslinjoista sekä linjakohtaiset MBR-kalvosuodatusyksiköt.



Kuva 17. (a) ilmastuslinja, (b) MBR-allas, Mipu.

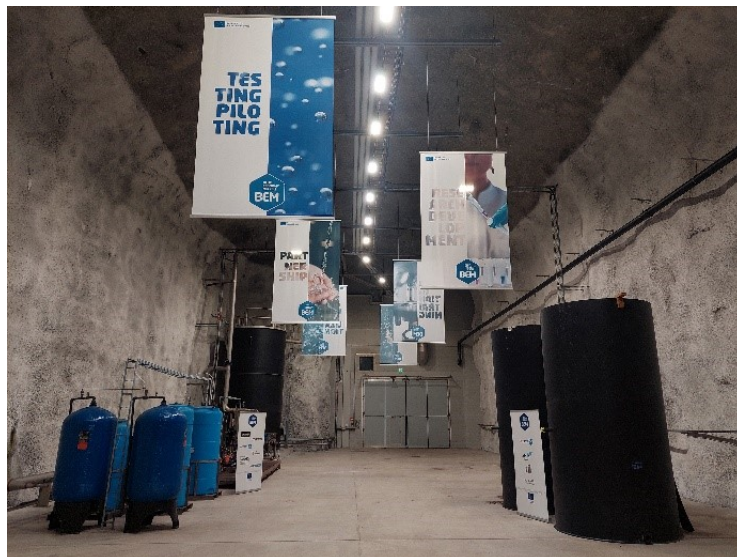
Kalvosuodatuksen jälkeen suodosvesi eli permeaatti puretaan lähtökaivoon. Mipusta poistuva, puhdistettu jätevesi puretaan Saimaaseen noin 4,2 km pitkää purkuputkea pitkin. Veden viipymä prosessissa on noin vuorokausi. Puhdistettu jätevesi on puhtaampaa kuin Saimaan vesi purkualueella, joten käytännössä katsoen Mipussa puhdistettu jätevesi puhdistaa Saimaata. Kuvassa 18 on Mipun lähtevän veden purkukaivo.



Kuva 18. MBR-permeaatin purkukaivo, Mipu.

5.2 Koelaitosprosessikuvaus

Mipussa toteutetaan innovatiivista ja kehittyvää tutkimusta pilot-mittakaavassa TKI- eli tutkimus-kehitys- ja innovaatioluolassa. Tällä hetkellä koelaitoshalli tarjoaa mahdollisuuden jatkokäsitellä MBR-permeaattia erilaisilla menetelmillä, kuten ultrasuodatuksella, nanosuodatuksella, käänteisosmoosilla, aktiivihiehellä tai AOP-tekniikalla. TKI-luolassa tapahtuvaan tutkimus- ja kehitystoimintaan voidaan yhdistää alueen korkeakoulujen osaamista ja toisaalta Suomeen saadaan testattavaksi innovaatioita maailmalta. Kuvassa 19 on TKI-luola ja kuvassa 20 tutkimuksessa hyödynnettävä koelaitteisto.

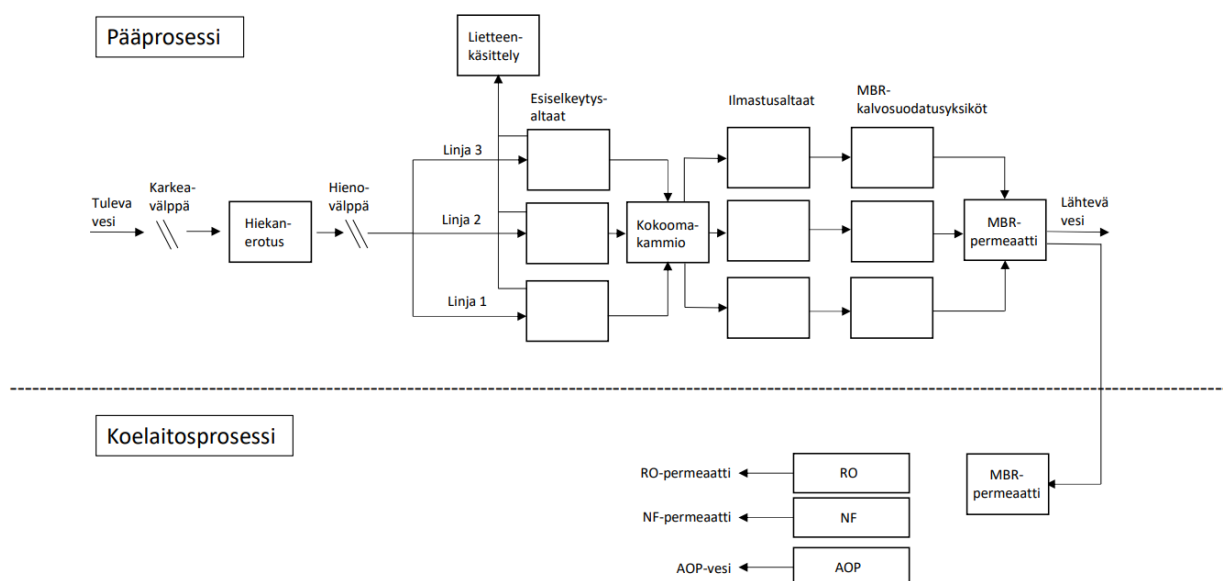


Kuva 19. TKI-luola, Mipu.



Kuva 20. Uusiovesien pilot-yksikkö, Mipu.

Tämän tutkimuksen osalta uusiovedet tuotetaan pilot-mittakaavassa TKI-luolassa. Uusiovesiä tuotetaan pääprosessin lähtevästä vedestä eli MBR-permeaatista hyödyntäen erilaisia vedenkäsittelymenetelmiä, kuten käänteisosmoosia, nanosuodatusta sekä AOP-tekniikkaa. Tutkimuksessa käytettävät vesilaadut ovat näillä tekniikoilla käsiteltyjä vesiä ja suodosvesiä. Kuvassa 21 on esitetty kaaviokuva Mipun pääprosessista jäteveden käsittelyn osalta sekä koelaitosprosessi TKI-luolassa.



Kuva 21. Mipun prosessikaaviot pääprosessista ja koelaitosprosessista.

KOKEELLINEN OSA

6 JOHDANTO

Vihreän vedyn tuotantoon voidaan soveltaa alkalista elektrolyysiä, jossa vesi toimii vetylähteenä. Vedyn tuotantoon hyödynnettävän veden laadullisista ominaisuuksista on raportoitu vain vähän. Vedyn tuotantoa jätevesistä on tutkittu laboratoriomittakaavassa, mutta raportointia jatkokäsitellyn MBR-permeaatin eri vesilaatujen eli uusiovesijakeiden toimivuudesta vihreän vedyn tuotannossa ei ole saatavilla. Tämä tutkimus kokeellisen osuuden myötä pyrkii alustavasti analysoimaan näiden uusiovesien soveltuvuutta toimia raaka-aineena vihreän vedyn tuotannolle, tarkastelemalla tilannetta vesi- ja vetyanalytiikan avulla. Lisäksi tarkastellaan talousveden ja pohjaveden soveltuvuutta vihreän vedyn tuotannossa.

Tässä tutkimuksessa tarkastellaan kuuden eri vesilaadun soveltuvuutta toimia vihreän vedyn raakavetenä elektrolyysissä. Näistä vesilaaduista yksi on Mikkelin jätevedenpuhdistamon lähtevä vesi ja tästä kolme jatkoprosessoitua uusiovesilaatua. Näiden vertailuun on valittu myös niin kutsutuiksi vertailuvesiksi pohjavesi sekä talousvesi Mikkelin Pursialan vesilaitokselta. Valikoitujen vesilaatujen pohjalta halutaan saada tietoa uusiovesien soveltuvuudesta toimia vihreän vedyn tuotannossa.

Näytteiksi valikoitujen vesien soveltuvuutta tarkastellaan analysoimalla vesilaatujen ominaisuuksia ja vertailemalla niitä keskenään. Lisäksi vertailun kohteena on myös näiden vesilaatujen vedyntuotantokapasiteetti, jonka analysoimisessa käytetään rotaatio-Raman-spektroskopiaa. Lisäksi elektrolyysiveden vaikutus elektrodeihin arvioidaan SEM-EDX-mikroskopiaan perustuvien analyysien avulla. Tässä kokeellisessa tutkimuksessa pyritään lähtökohtaisesti selvittämään, onko uusiovesillä, jotka on tuotettu MBR-tekniikalla puhdistetusta kunnallisesta jätevedestä, mahdollisuutta toimia vihreän vedyn tuotannon raakavetenä tai vedyn tuotantoon käytettävän talousveden korvaajana.

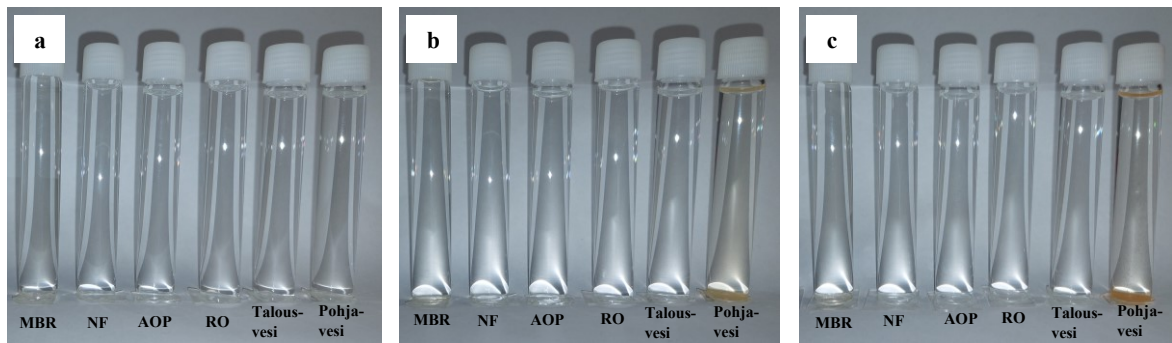
7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

7.1 Vesinäytteet

Tutkimukseen valittiin yhteensä kuusi vesinäytettä, joiden pohjalta vihreän vedyn tutkimusta lähdettiin suorittamaan. Neljä vesilaaduista oli Mipusta, joista yksi oli laitoksen lähtevä vesi ja kolme muuta olivat tästä prosessoituja uusiovesiä. Lisäksi valittiin kaksi vertailuvesinäytettä. Mipun lähtevä vesi oli MBR-tekniikalla puhdistettua jätevettä eli MBR-permeaattia. Loput kolme uusiovesinäytettä olivat MBR-permeaatista käsiteltyjä vesiä eli NF-permeaatti, RO-permeaatti ja AOP-vesi. Tutkimukseen valitut vertailuvedet olivat Pursialan vesilaitoksen pohja- ja talousvesi. Kaikki tutkimuksessa käytetyt vedet tuotettiin ja kerättiin Mikkelissä.

Tutkimuksessa käytettyjen vesien prosessointi poikkesi toisistaan hyvin paljon, ja sillä oli suuri vaikutus tuotettujen vesien laatuun. Jätevedenpuhdistusprosessin toimivuus ja tehokkuus vaikuttivat merkittävästi MBR-permeaatin laatuun. MBR-permeaatti toimii teollisesti prosessoituna raakavetenä uusiovesien tuotannossa ja siten sen laatu vaikutti koelaitosprosessoinnin suorituskykyyn ja siten tuotettujen uusiovesien laatuun. Pohjavesi oli ainoa luontainen vesinäyte, jota ei prosessoitu millään tavalla, kun taas talousvesi, joka tuotettiin pohjavedestä, kävi läpi moninaisia vedenpuhdistus- ja säätöprosesseja.

Kuvassa 22 on esitetty rinnakkainen vertailu tutkimuksessa käytetyille vesilaaduille. Kuvasta nähdään silmämääräinen muutos näytevesien sävyssä yhden vuorokauden sekä viikon seisotuksen jälkeen. Voidaan havaita, että MBR-permeaatissa on hiukan kellertävämpään taittavaa sävyä kuin muissa näytteissä. Kuitenkin merkittävä värimuutos tapahtui pohjavedessä jo vuorokauden kuluttua näytteenotossa. Kellertävän oranssi väri viittaa raudan esiintymiseen pohjavedessä. Vastaavasti muiden näytteiden osalta silmämääräistä värimuutosta ei havaittu viikon seisotuksen aikana.

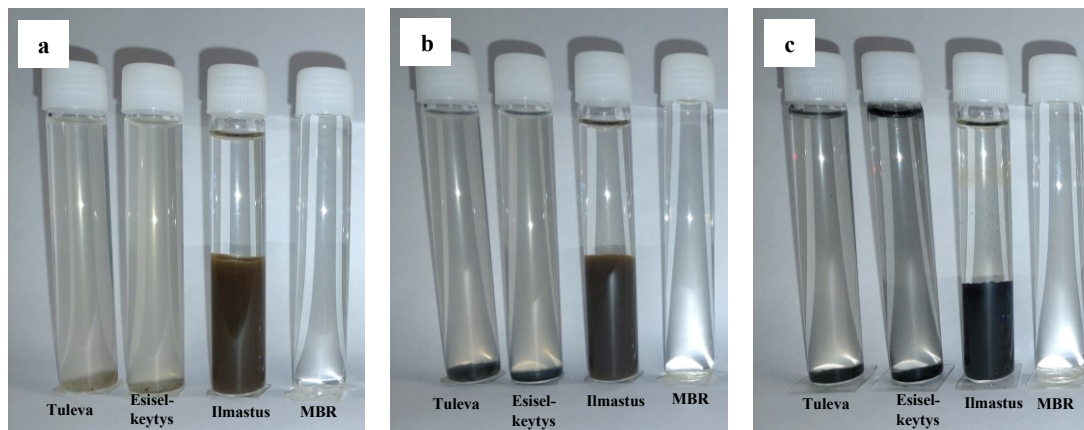


Kuva 22. Vesinäytteiden silmämääräinen muutos viikon aikana.

(a) 1. vrk, (b) 2. vrk, (c) viikon kuluttua.

7.1.1 MBR-permeaatti ja uusiovedet

Tutkimukseen valitut uusiovedet tuotettiin Mikkelin jätevedenpuhdistamon TKI-luolassa Metsä-Sairilassa. Uusiovedellä tarkoitetaan tämän tutkimuksen osalta sellaista vesilaatua, joka on tuotettu jätevesivirran jakeesta eli MBR-permeaatista siten, että se on laadullisesti uudelleen hyödynnettävissä yhteiskunnan käyttötarpeissa. Koelaitoksen raakavetenä käytettiin mikro-suodatettua jätevettä eli MBR-permeaattia. MBR-permeaatin laatuun vaikuttivat tulevan veden laatu, esikäsitteily, esiselkeytyksen ja aktiivilieteprosessin sekä kalvosuodatuksen tehokkuus. Kuvassa 23 on esitetty rinnakkainen vertailu Mipun jäteveden silmämääräisestä laadusta laitoksen tulevasta vedestä lähtevään veteen saakka. Kuvassa on esitetty pääprosessin jätevesiä eri prosessivaiheista viikon seisotuksen aikajaksolta. Kuvista havaitaan silmämääräinen puhdistustehokkuus eri prosessivaiheissa, etenkin mikro-suodatuksen tehokkuus MBR-permeaatissa.



Kuva 23. Pääprosessin jätevesien silmämääräinen muutos viikon aikana.

(a) 1. vrk, (b) 2. vrk, (c) viikon kuluttua.

Tutkimusjakson aikana pyrittiin vesianalyyttisten tulosten pohjalta optimoimaan koelaitoksen prosessia, jotta sen suorituskyky olisi mahdollisimman hyvä ja tehokas taatakseen tasalaatuista, puhdasta vettä. Koelaitoksen optimointiin pystyttiin vaikuttamaan eri parametrien, kuten kalvopaineen, virtaamien sekä hapettimen avulla. Sen sijaan MBR-permeaatin laatuun vaikuttivat muun muassa pääprosessin toimivuus ja kalvojen fyysinen toimivuus. MBR-permeaatin laadulla pystyttiin tarkastelemaan koelaitteiston suorituskykyä kokonaisvaltaisesti ja tekemään sen pohjalta johtopäätöksiä vesien laadusta ja muuttujista.

7.1.2 Vertailuvedet

Prosessoitujen jätevesinäytteiden rinnalle valittiin vertailun vuoksi kaksi niin kutsuttua vertailuvesinäytettä. Toiseksi vertailuvedeksi haluttiin valita jokin luontainen vesilähde. Pintavesi poissuljettiin muun muassa sen suhteellisen korkean orgaanisen aineksen ja humuspitoisuuden vuoksi. Näin ollen luonnonvesilähteeksi valittiin pohjavesi. Toiseksi vertailuvedeksi valittiin puhtaan veden ominaisuuksiin lukeutuva talousvesi. Talousvettä voidaan tuottaa pohjavedestä, pintavedestä, tekopohjavedestä tai näiden yhdistelmästä. Talousvettä käytetään ionivaihdetun veden tuotannossa ja sitä kautta myös vedyn tuotannossa. Näin ollen tässä tutkimuksessa keskityttiin myös siihen, että vedyn tuotannolle soveltuva ja hyödynnettävä vesi saataisiin talousveden ohella jostakin muusta lähteestä.

Pohjavesinäyte kerättiin Pursialan vedenottamolta, joka on Mikkelin kaupungin päävedenottamo. Vedenottamo koostuu 11:ta pohjavesikaivosta, joista tähän tutkimukseen valittiin yksi (kaivo nro. 10). Vedenottamo ottaa osan vedestä läheisestä Kattilanlahdesta, josta vesi imeytetään Pursialan pohjavesialueelle. Kaivoalueilta raakavesi johdetaan vedenkäsittelylaitokselle puhdistettavaksi. Pursialan vesilaitos tuottaa talousvettä noin 2,2 milj. m³ vuodessa.

7.2 Vesianalytiikka

Tässä tutkimuksessa selvitettiin vesianalytiikan avulla epäpuhtauksia, joilla oli mahdollisesti vaikutusta vedyn tuotantoon ja sen tehokkuuteen elektrolyysissä, koska aiempaa yksiselitteistä tutkimustulosta vedyntuotantoon vaadittavan vedenlaadusta ei ole saatavilla. Vesianalyyttistä tutkimusta pyrittiin rajaamaan siten, että se kohdentuisi erityisesti parametreihin, jotka todennäköisesti vaikuttivat elektrolyysiin. Vesianalyyseissä keskityttiin pääsääntöisesti veden sähkönjohtavuuteen vaikuttaviin parametreihin.

Elektrolyysilaitteiston toimivuuden kannalta katsottuna analysoitiin valikoituja veden parametreja, jotka vaikuttivat laitteiston toimivuuteen ja suorituskykyyn. Näitä olivat muun muassa kationit, sulfaatit, kloridi sekä orgaaniset aineet. Elektrolyytin kloridipitoisuuden suositeltiin kirjallisuudessa olevan alle 0,1 mg/l³⁰. Vesianalyyttisiä tutkimuksia suoritettiin näiden esitietojen pohjalta.

Vesianalyysejä suoritettiin vaihtelevasti Jyväskylän yliopiston ICP-OES-laboratoriotilassa sekä Mipun käyttölaboratoriossa. ICP-OES:llä suoritettiin alkuaineanalytiikkaa semikvantitatiivisesti. Käyttölaboratoriossa vesianalytiikka suoritettiin fotometrillä (Nova 60) käyttäen kaupallisilla kyvettitestejä. Kloridi, kovuus ja alkaliteetti analysoitiin SFS:n standardeilla (SFS 3002, SFS 3003, SFS 3005). pH, sähkönjohtokyky, TDS, resistiivisyys ja sameus mitattiin kenttämittareilla. Biologiset muuttujat analysoitiin petrifilmillä sekä Colilert-menetelmällä.

7.3 Vetyanalytiikka

Tutkimukseen tuotettuja vesiä sovellettiin alkaliseen elektrolyysiin, jonka avulla pyrittiin saamaan selvyys siitä, onko näillä valikoiduilla vesillä kykyä tuottaa vetyä toimiessaan elektrolyytinä. Vetyanalytiikassa sovellettiin ei-kaupallistettua rotaatio-Raman-spektrometriä.¹⁶⁶ Tämän analytiikan avulla pystyttiin suorittamaan vedyn mittaus sekä kvalitatiivisesti, että kvantitatiivisesti *in situ*-menetelmänä. Spektrien perusteella pyrittiin havaitsemaan eri vesilaatujen välisiä eroavaisuuksia vedyn tuotantokapasiteetin näkökulmasta.

7.3.1 Elektrolyysi

Vedyn tuotanto sähkökemiallisesti elektrolyysillä suoritettiin Jyväskylän yliopiston Nanotiedekeskuksen (NSC) laserlaboratoriossa. Vedyn tuotanto elektrolyysillä suoritettiin elektrolyysikennossa ja vedyn mittaus suoritettiin rotaatio-Raman-spektroskopian avulla. Elektrolyysimittalaitteisto muodostettiin 100 ml:n kokoisesta kennoastiasta, nikkelpohjaisista elektrodeista, sähköjohtimista, tasavirtalähteestä, magneettisekoittajasta sekä rotaatio-Raman-spektrometrin (NinGas Analyzer, KAAMOS). Alkielektrolyysiä varten näytteet esikäsiteltiin. Esikäsitelymenetelmiin kuuluivat keittäminen, alkalointi ja degassointi. Näistä alkalointia ja degassointi soveltuivat tutkittaville näytteille parhaiten. Alkaloimiseen käytettiin kaliumhydroksidia (KOH) ja degassointiin argonia (Ar).

Elektrolyysissä käytettiin katodi- ja anodimateriaalina 1,6 mm paksuista nikkelihoopaa (GoodFellow, 99,5 %), josta leikattiin 1 x 5 cm kokoiset elektrodit. Näin ollen yhden elektrodin reaktiopinta-ala elektrolyytissä oli noin 4 cm². Tasajännitelähteen virran suuruus pidettiin mittauksien ajan vakiona (~ 40 mA) ja näin ollen pystyttiin arvioimaan, että sähkövirran tiheys oli noin 10 mA/cm².

8 TYÖN SUORITUS

Tutkimuksen kokeellisen osan suorittaminen jaettiin kahteen osa-alueeseen: vesianalytiikkaan ja vetyanalytiikkaan. Tutkimuksessa lähdettiin ensin suorittamaan vesianalyttisiä tutkimuksia, joiden pohjalta saatiin käsitys tutkittavien vesien laadusta, epäpuhtauksista sekä siitä, kuinka vakaita nämä vedet olivat ja millaisia erilaisia laadunvaihteluita niissä ilmeni. Kun vesien laatu oli selvitetty, niille suoritettiin alkalielektrolyyttiset vedyn tuottotestit. Lopuksi yhdistämällä vesi- ja vetyanalyttiset mittaustulokset, saatiin muodostettua alustavaa kokonaiskuvaa prosessoitujen jätevesien soveltuvuudesta vihreän vedyn tuotannossa.

8.1 TKI-luolan koelaitteiston esikäsittely

Koelaitos, jossa MBR-permeaatista prosessoitiin NF-permeaattia, AOP-vettä ja RO-permeaattia, pyrittiin prosessiohjaamaan ja ylläpitämään siten, että se ei aiheuttaisi laadullisia muutoksia tutkittaviin vesiin. Laitteiston ylläpito sisälsi muun muassa laitteiston huuhtelua ja puhdistamista säännöllisin väliajoin, jotta epäpuhtauksilta, kuten biologiselta kasvustolta ja metallien sakkautumiselta vältyttäisiin. Puhdistus tehtiin vaihtelevasti, joko verkostovedellä tai tehostetusti kemikaalilla. Koelaitteiston ylläpidolla pyrittiin myös edesauttamaan prosessivesien laadun vakautta, jotta laitteiston suorituskyky ei heikentyisi ja sitä kautta aiheuttaisi vesien laatuun muutoksia. Tutkimusjakson aikana koelaitteistossa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia, jotka olisivat vaikuttaneet laitteiston suorituskykyyn tai näytteiden laatuun. Koeolosuhteet pyrittiin optimoimaan ja pitämään vakaina koko tutkimuksen ajan ja siinä pystyttiin onnistumaan halutulla tavalla.

8.2 Vesianalytiikka

Vesianalyttisiä tutkimuksia rajattiin sen mukaan, millaisilla parametreilla voisi mahdollisesti olla vaikutusta vedyntuotantoon ja miten näitä tuloksia pystyttäisiin hyödyntämään tulosten tarkastelun yhteydessä. Vesianalyttiset tutkimukset keskitettiin jätevesien tutkimuksen

kannalta oleellisiin analyysihin sekä vedyntuotannon kannalta mahdollisesti merkittäviin häiriötekijöihin eli kloridiin, sulfaatti-, fosfaatti- ja metalli-ioneihin. Myös tieto veden pH:sta, sähkönjohtavuudesta ja resistiivisyydestä auttoivat hahmottamaan kokonaiskuvaa vesilaatujen soveltuvuudesta ja rajoitteista vedyn tuotannossa.

8.2.1 Mipun käyttölaboratoriotutkimukset

Vesianalyttiset tutkimukset aloitettiin Mipun käyttölaboratoriossa, jossa selvitettiin vesien laatu ja laadun vaihtelu. Tutkimuksessa näytteistä analysoitiin vaihtelevasti pH, sameus, sähkönjohtavuus, resistiivisyys, TDS, alkaliteetti, rauta (II, III), mangaani, alumiini, kokonaiskovuus ja kloridi. Näiden ohella suoritettiin analyysija heterotrofisen pesäkeluvun, koliformisten bakteerien, E. colien ja enterokokkien osalta. Näillä mikrobiologisilla muuttujilla ei tiettäväsi ole vaikutusta elektrolyysiin, mutta näiden tietojen avulla pystyttiin tarkastelemaan koelaitoksen suorituskykyä muun muassa kalvojen rakenteellisen kunnon ja laitteiston puhtauden osalta. Taulukossa 9 on esitetty käyttölaboratoriossa käytetyt reagenssit.

Taulukko 9. Reagenssiluettelo, Mipun käyttölaboratorio.

Reagenssi	Puhtaus	Valmistaja	CAS/ Muu tieto
HCl	-	VWR Chemicals	7647-01-0
C ₂ H ₆ O	99,9 %	VWR Chemicals	64-17-5
NaCl	99,5%	VWR Chemicals	7447-40-7
C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₈ *Na ₂ Mg+aq	-	Alfa Aesar	194491-32-2
Fe (standardi)	-	Merck	7439-89-6
Cl (standardi)	-	Merck	7647-01-0; 7732-18-5
K ₂ CrO ₄	≥ 99,5%	Merck	7789-00-6
AgNO ₃	99,8-100,5%	Merck	7761-88-8
C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	-	Merck	1787-61-7
NH ₄ Cl	≥ 99,8%	Merck	12125-02-9
NH ₃	25,0-30,0 %	Merck	MQ300 (ISO 9001 & ACS)
C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	-	Merck	493-52-7
C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S	-	Merck	76-60-8
KH ₂ PO ₄	≥ 99,5%	Merck	7778-77-0
N ₂ HPO ₄ *7H ₂ O	98,0-102,9 %	Merck	7782-85-6
Iron Test	-	Merck	MQ100 (ISO 9001)
Aluminium Test	-	Merck	MQ100 (ISO 9001)
Manganese Test	-	Merck	MQ100 (ISO 9001)
Colilert*	-	IDEXX	-
Enterolert*-E	-	IDEXX	-
Petriefilm AQHC	-	3M	-

8.2.2 ICP-OES

Alkuaineanalytiikka suoritettiin ICP-OES:llä (PerkinElmer, Avio 500) Jyväskylän yliopistolla. Alkuainemääritykset suoritettiin semikvantitatiivisesti ja vesinäytteistä analysoitiin kattavasti alkuaineet, mukaan lukien raskasmetallit, harvinaiset maametallit (REE) ja platinaryhmän metallit (PGM). Kalibrointi suoritettiin nollaliuoksella ja neljällä eri multistandardilla, joissa alkuainepitoisuudet olivat 10 mg/l. Analyysissa plasmaolosuhteet olivat seuraavat: plasman virtaus 8 l/min, apukaasun virtaus 0,2 l/min ja sumuttimen kaasun virtaus 0,7 l/min. Ajo pyrittiin suorittamaan puhtaimmasta näytteestä likaisimpaan seuraavassa järjestyksessä: RO-permeaatti,

AOP-vesi, NF-permeaatti, talousvesi, MBR-permeaatti ja pohjavesi. Tutkimusjakson aikana suoritettiin yhteensä kaksi alkuainemäärittystä tutkittavista näytteistä ja molemmat analyysit suoritettiin samalla metodilla.

8.3 Elektrolyysi

8.3.1 Näytteiden esikäsittely

Vedyn tuotannon testaaminen alkalisella elektrolyysillä aloitettiin esikäsittelemällä näytteet ennen elektrolyysiä ja kunkin näytteen kohdalla esikäsittely suoritettiin juuri ennen elektrolyysimittauksia. Esikäsitteilymenetelmänä testattiin seuraavaa: näytteen keittäminen, alkaloiminen ja degassointi. Tämä esikäsitteily suoritettiin puhtaimmalle näytteelle eli RO-permeaatille. Aluksi näytettä keitettiin 105 °C:ksi, samalla sekoittaen. Keittämisen jälkeen 50 ml näytettä tehtiin 1 molaariseksi kaliumhydroksidilla (KOH, 86,4 %, VWR Chemicals). Alkaloimisen jälkeen näyte degassoitiin 10 minuutin ajan argonilla, jonka jälkeen näyte oli valmis elektrolyysiin. Esikäsitelty RO-permeaatti testattiin ennen elektrolyysiä mittaamalla näytteen tausta ja spektri. Toistuvissa mittauksissa havaittiin, että tausta oli nouseva ja spektrissä havaittiin fluoresenssia. Tämän seurauksena testattiin menetelmää, jossa näytteiden keittäminen jätettiin esikäsitteilystä pois eli näytteet ainoastaan alkaloitiin ja degassoitiin 15 minuuttia. Tämä esikäsitteilymenetelmä toimi ongelmitta kaikille näytteille. Taulukossa 10 on esitetty vesinäytteiden molaarisuus (KOH).

Taulukko 10. Vesinäytteiden molaarisuus (KOH).

Vesinäyte	KOH (mol/l)
RO-permeaatti	1,004
AOP-vesi	1,003
NF-permeaatti	0,999
Talousvesi	1,002
MBR-permeaatti	0,998
Pohjavesi	1,003

8.3.2 Elektrolyysi ja rotaatio-Raman-spektroskopia

Elektrolyysissä käytettiin tasavirtalähdettä ja elektrolyytti pidettiin sekoituksessa magneettisekoittajalla. Virta (38 mA) pidettiin vakiona mittausten ajan ja samaa virran suuruutta käytettiin jokaiselle näytteelle. Mittaus suoritettiin jokaiselle näytteelle yhden tunnin (60 min) aikajaksona siten, että spektri mitattiin 10 minuutin välein. Näin ollen pystyttiin seuraamaan tuotetun vedyn konsentraation muutosta mittausjakson aikana. Tämä metodi toistettiin jokaiselle näytteelle. Käytetyt elektrodit huuhdeltiin ylimääräisestä kaliumhydroksidista ionivaihdetulla vedellä reaktioiden jälkeen. Jokaiselle vesilaadulle käytettiin uusia elektrodeja.

8.3.3 SEM-EDX

Elektrolyysi-analyysien jälkeen käytetyt elektrodit analysoitiin esikäsittlemättöminä SEM-EDX:llä (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray spectroscopy) (Zeiss EVO-50XVP, Bruker Quantax 400 EDS), jossa yhdistyvät pyyhkäisyelektronimikroskopia sekä energiadiispersiivinen röntgenspektroskopia. Analysoimalla elektrodien verkkorakenteen pintaa, voitiin havaita muutoksia Ni-huovan rakenteessa ja analysoida havaittujen epäpuhtauksien sisältämiä alkuaineita. Analyysissä mitattiin myös käyttämätön Ni-huopa, johon tuloksia voitiin verrata.

9 TULOSTEN TARKASTELU

9.1 Vesianalyttiset tulokset

Vesianalyttisten tulokset antoivat tietoa veden laadusta, sen sisältämistä epäpuhtauksista sekä myös koelaitosprosessoinnin suorituskyvystä. Analyysien perusteella selvitettiin eri vesilaatujen eroavaisuudet sekä laadun vakaus. Eri vesinäytteiden välillä syntyi huomattaviakin eroja tutkittavien parametrien osalta. Uusiovesinäytteiden tulokset osoittivat, että koelaitosprosessi toimii halutusti ja epäpuhtaudet leikkaantuivat. Eroavaisuuksia havaittiin muun muassa uusiovesinäytteiden sekä pohja- että talousveden välillä. Pohjaveden sisältämä mangaani ja rauta sekä MBR-permeaatissa esiintyvä kloridi olivat odotetusti havaittavissa tuloksista. Huomioitava havainto oli se, että talousveden sekä NF-permeaatin ja AOP-veden välillä ei ollut merkittävän suuria eroja epäpuhtauksien osalta. Sen sijaan RO-permeaatti oli selkeästi puhtain kaikista tutkituista näytteistä.

9.1.1 Mipun käyttölaboratorion tulokset

Mipun käyttölaboratoriossa suoritetuista vesianalyyseista pystyttiin saamaan hyvä pohjatieto vesinäytteiden laaduille. Tarkasteltavat ja analysoitavat muuttujat olivat pääasiallisesti veden sähkönjohtokykyyn vaikuttavat tekijät. Joitakin mittauksia alkuainepitoisuuksien osalta tehtiin raudasta, mangaanista ja alumiinista. Yleisesti ottaen näytekohtaiset tulokset pysyivät vakaina tutkimusjakson ajan. Pieniä muutoksia pystyttiin havaitsemaan vesien laimenemisena sulamisvesien vaikutuksesta. Liitteessä 2 on esitetty koonti Mipun käyttölaboratoriossa suoritetuista vesianalyysituloksista.

Yleinen selvyys veden laadusta ja johtavuudesta saatiin analysoimalla pH, sähkönjohtavuus, TDS, resistiivisyys ja sameus. pH-arvo oli MBR-, NF-permeaatissa ja AOP-vedessä keskimäärin 7 ja pohjavedessä hieman tämän alle. RO-permeaatin pH vaihteli 6–7 välillä. Talousveden pH oli vesinäytteistä korkein eli noin 8. Elektrolyysivedelle on esitetty sähkönjohtavuuden tyypillinen raja-arvo, joka on alle 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.³⁰ Tässä tutkimuksessa

käytettyjen vesien sähkönjohtavuudet ylittivät tämän raja-arvon vaihtelevissa määrin. Sähkönjohtavuus oli MBR-permeaatissa suurin, noin 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kun taas RO-permeaatin johtavuus oli oletetusti pienin, keskimäärin 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$. NF-permeaatin ja AOP-veden johtavuudet olivat keskenään samaa suuruusluokkaa eli noin 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pohjaveden ja talousveden johtavuudet olivat noin 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. TDS eli liuenneiden kiintoaineiden kokonaismäärä kuvaa epäorgaanisia suoloja sekä vesiliuoksen pientä orgaanisen aineksen määrää. Näin ollen näytteiden TDS-arvot vastasivat sähkönjohtavuuden arvoja.

Resistiivisyys oli korkein RO-permeaatissa ja se vaihteli 250-450 $\Omega\cdot\text{m}$ välillä. Tämä korkeahko resistiivisyys suhteessa muihin vesilaatuihin alhaisen sähkönjohtavuuden ohella viittaa siihen, että RO-permeaatti oli tutkituista näytteistä johtokyvyltään heikoin. Alhaisin resistiivisyys oli MBR-permeaatissa, reilu 10 $\Omega\cdot\text{m}$, mikä korkean sähkönjohtavuuden ohella osoitti sen, että MBR-permeaatin johtavuus oli suurin verrattuna muihin vesilaatuihin. AOP-veden ja NF-permeaatin resistiivisyydet olivat keskimäärin samaa suuruusluokkaa eli noin 20 $\Omega\cdot\text{m}$. Vertailuvesillä resistiivisyys oli noin 40 $\Omega\cdot\text{m}$. Sameus mitattiin yksikössä NTU (Nephelometric turbidity unit) ja yleisesti ottaen eri vesilaatujen sameuden arvot olivat pieniä. Uusiovesien sameudet olivat keskimäärin alle 0,3 NTU, MBR-permeaatissa alle 2 NTU, talousvedessä alle 1 NTU ja pohjavedessä korkein, vajaa 4 NTU. Taulukossa 11 on esitetty keskiarvollisia tuloksia edellä mainituista parametreista.

Taulukko 11. Veden parametreja tutkituista näytteistä.

Vesinäyte	pH	Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	Resistiivisyys ($\Omega\cdot\text{m}$)	Sameus (NTU)
RO-permeaatti	6,2	40,4	40,5	274,0	0,1
AOP-vesi	6,9	437,8	437,0	23,1	0,3
NF-permeaatti	6,8	458,6	457,8	22,2	0,2
MBR-permeaatti	6,9	711,4	710,9	14,2	1,7
Talousvesi	8,1	244,1	243,7	41,1	0,6
Pohjavesi	6,6	279,9	279,4	35,8	3,8

Raudan, alumiinin ja mangaanin pitoisuuksista havaittiin, että raudan ja mangaanin määrä oli suurin pohjavedessä ja pieni muissa näytteissä. Rauta esiintyy pohjavedessä kahdenarvoisena ja MBR-permeaatissa se on likipitään puolet kahden- ja kolmenarvoista. Alumiinipitoisuus oli

kaikissa tutkituissa vesilaaduissa pieni, alle 0,05 mg/l. Kloridipitoisuus erosi vesilaatujen välillä suuresti. Pienin kloridipitoisuus oli RO-permeaatissa ja suurin MBR-permeaatissa. Tuloksista voidaan todeta, että mikro- ja nanosuodatus sekä AOP eivät tehosta kloridin poistoa, kun taas käänteisosmoosi on siinä erittäin tehokas. RO-prosessoinnissa kloridipitoisuus leikkaantuu noin 95 %. Taulukossa 12 on esitetty keskiarvolliset tulokset raudan, alumiinin ja mangaanin pitoisuuksista.

Taulukko 12. Vesilaatujen keskiarvolliset tulokset metallipitoisuuksista.

Vesinäyte	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)
RO-permeaatti	<0,01	<0,02	<0,005
AOP-vesi	<0,01	<0,02	<0,02
NF-permeaatti	<0,01	<0,02	<0,02
MBR-permeaatti	0,20	0,04	0,1
Talousvesi	0,04	0,04	<0,005
Pohjavesi	10,40	0,03	0,6

Veden kovuus kuvaa veden kalsium ja magnesiumionien yhteismäärää (Ca^{2+} ja Mg^{2+}). Talous- ja pohjaveden kovuudet olivat keskimäärin 4,5 °dH. MBR-permeaatin kovuus oli keskimäärin 6 °dH, NF-permeaatin ja AOP-veden alle 3 °dH ja RO-permeaatin alle 1 °dH. Näin ollen tutkittavat vesilaadut olivat kovuudeltaan pehmeää tai erittäin pehmeää.

9.1.2 ICP-OES-tulokset

ICP-OES:llä suoritettiin alkuainepitoisuudet semikvantitatiivisesti. Tuloksista havaittiin yksiselitteisesti se, että tutkituissa vesissä ei esiinny merkittävässä määrin tai lainkaan raskasmetalleja eikä harvinaisia maametalleja tai radioaktiivisia metalleja. Sen sijaan merkittäviä pitoisuuksia ilmeni muun muassa kalsiumin, kaliumin, magnesiumin, natriumin, mangaanin, raudan, fosforin, rikin ja iridiumin osalta. Liitteissä 3 ja 4 on esitetty ICP-OES-analyysien näytekohtaiset alkuainepitoisuudet.

Kirjallisuuteen pohjautuen, vedyn tuotannon kannalta katsottuna häiritsevinä alkuaineina nähtiin muun muassa rauta, kalsium, alumiini ja natrium.³⁰ ICP-OES-tuloksien perusteella raudan määrä oli suurin pohjavedessä, noin 10 mg/l ja muissa näytteissä erittäin vähäinen, alle 0,04 mg/l. Kalsiumpitoisuus oli suurin talous- ja pohjavedessä sekä MBR-permeaatissa, noin 20–30 mg/l, ja noin 10 mg/l NF-permeaatissa ja AOP-vedessä. RO-permeaatissa kalsiumin pitoisuus oli noin 1 mg/l. Alumiinin esiintyvyys oli kaikissa näytteissä vähäistä, alle 0,03 mg/l. Natriumpitoisuus RO-permeaatissa, talous- ja pohjavedessä oli pienin eli keskimäärin 10 mg/l, kun taas MBR-permeaatissa se oli suurin, noin 70 mg/l. AOP-veden ja NF-permeaatin pitoisuudet olivat keskenään samaa suuruusluokkaa eli noin 50 mg/l.

ICP-OES-tulosten ja Mipun käyttölaboratoriotulosten pohjalta havaittiin, että kirjallisuudessa esiintyviä mahdollisia häiriötekijöitä on havaittavissa eri pitoisuuksilta tutkituissa vesilaaduissa. Uusiovesien osalta voidaan havaita leikkaantuvuutta esimerkiksi fosforin, natriumin, magnesiumin ja kaliumin osalta, mutta lähtökohtaisesti MBR-permeaatissa ja siten myös uusiovesissä alkuainepitoisuudet ovat niin pieniä, että epäpuhtausien leikkaantuvuutta ei pystytty määrittämään.

9.1.2.1 Sulfaatti- ja fosfaatti-ionin pitoisuudet

Vesilaatujen sulfaattipitoisuudet laskettiin ICP-OES-tuloksista matemaattisesti stoikiometrisen konversiovakion (2,996) avulla. Tämä vakion käyttö perustuu siihen, että voidaan olettaa muiden rikkiyhdisteiden (sulfiitti, sulfidi) pitoisuudet vähäisiksi suhteessa sulfaattipitoisuuteen. Tällä perusteella 1 mg/l rikkiä vastaa 2,996 mg/l sulfaattia (SO_4^{2-}) yhtälön (35) mukaan.^{PP}

$$1 \text{ mg/l (S)} = (96,064/32,06) \text{ g/mol} = 2,996 \text{ mg/l (SO}_4^{2-}) \quad (35)$$

Keskimääräiset tulokset on esitetty taulukossa 13. Näiden tuloksien pohjalta havaittiin, että sulfaattipitoisuus on suurin MBR-permeaatissa ja pienin RO-permeaatissa. Huomioitavaa oli myös se, että sulfaattipitoisuus oli huomattavasti pienempi uusiovesissä suhteessa esimerkiksi talousveden pitoisuuteen. MBR-permeaatin sulfaattipitoisuus leikkaantui uusiovesien

prosessoinnissa ja näin ollen reduktio oli esimerkiksi RO-permeaatissa noin 99 % ja NF-permeaatissa noin 96 %.

Taulukko 13. Vesilaatujen keskimääräinen sulfaattipitoisuus.

Vesinäyte	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
RO-permeaatti	0,8
AOP-vesi	1,7
NF-permeaatti	2,4
MBR-permeaatti	62,7
Talousvesi	42,8
Pohjavesi	47,5

Vesilaatujen fosfaattipitoisuudet laskettiin matemaattisesti vastaavasti kuin sulfaattipitoisuudet edellä, mutta käyttäen eri stoikiometrista konversiovakiota (3,067) yhtälöstä (36).

$$1 \text{ mg/l (P)} = (94,971/30,97) \text{ g/mol} = 3,067 \text{ mg/l (PO}_4^{3-}) \quad (36)$$

Keskimääräiset fosfaattipitoisuudet on esitetty taulukossa 14. Tuloksista voidaan havaita, että pienin fosfaattipitoisuus oli hyvin alhainen kaikissa muissa näytteissä lukuun ottamatta MBR-permeaatin pitoisuutta. Myös fosfaattipitoisuus leikkaantui hyvin MBR-permeaatin ja uusiovesien välillä. Reduktio oli esimerkiksi RO-permeaatissa noin 98 % ja NF-permeaatissa 96 %. Liitteessä 5 on esitetty ICP-OES-analyysien pohjalta lasketut sulfaatti- ja fosfaattipitoisuudet.

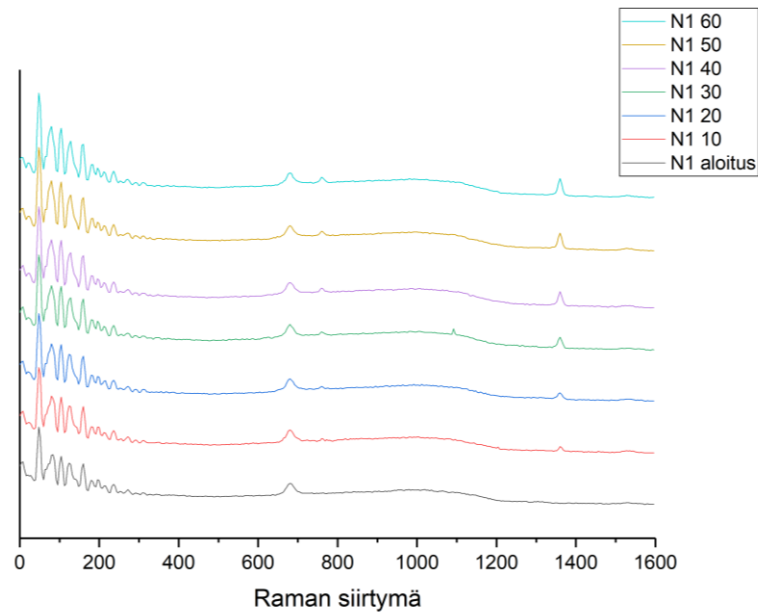
Taulukko 14. Vesilaatujen keskimääräinen fosfaattipitoisuus.

Vesinäyte	PO ₄ ³⁻ (mg/l)
RO-permeaatti	0,03
AOP-vesi	0,04
NF-permeaatti	0,06
MBR-permeaatti	1,70
Talousvesi	0,05
Pohjavesi	0,02

9.2 Vetyanalyytiset tulokset

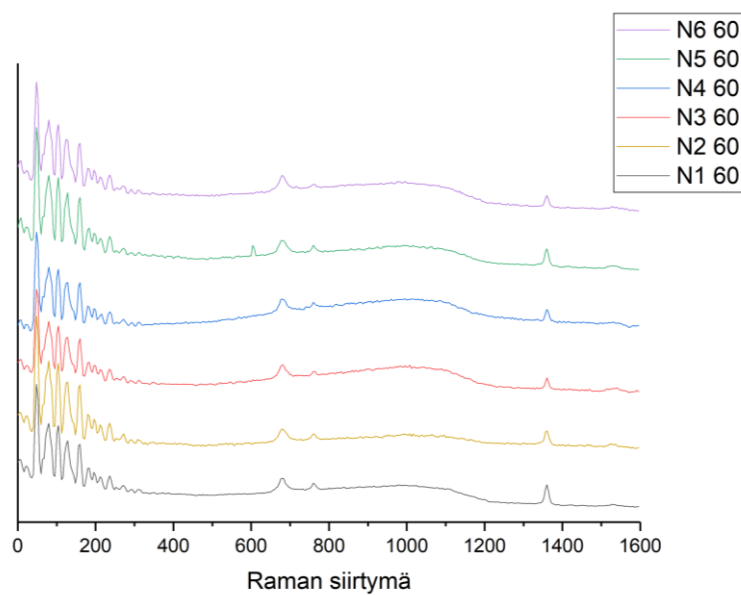
9.2.1 Rotaatio-Raman-spektrit

Rotaatio-Raman-spektroskopiolla mitattiin vedyn intensiteetti 60 minuutin elektrolyysireaktion aikana 10 minuutin välein. Reaktioaikana mitatut spektrit on esitetty esimerkkinä RO-permeaatin spektreistä kuvassa 24. Raman siirtymillä 1360 cm⁻¹ ja 760 cm⁻¹ havaittiin vedyn piikit ja siirtymällä 680 cm⁻¹ sisäisen standardin (CaF₂) piikki. Kuvasta 24 havaitaan vedyn intensiteetin kasvu reaktion edetessä. Kaikkien tutkittavien näytteiden osalta 10 minuutin välein mitatut spektrit osoittivat vastaavasti vedyn intensiteetin kasvun.



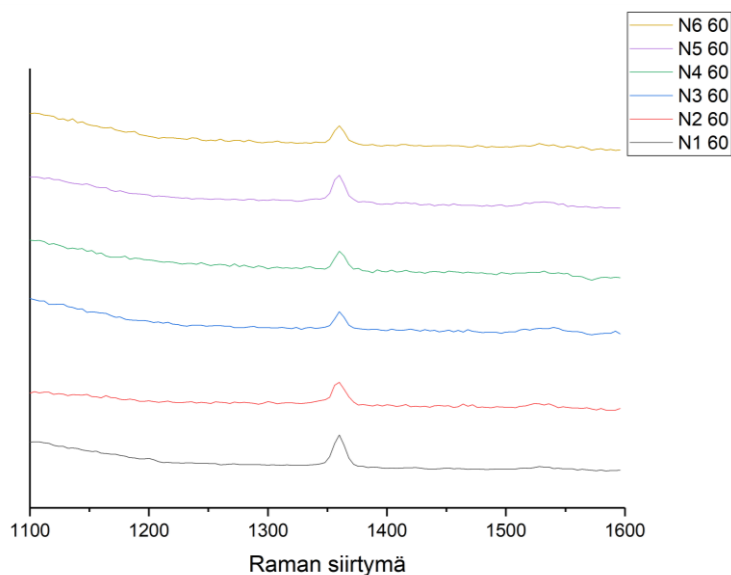
Kuva 24. Vedyn intensiteetti RO-permeaatin elektrolyysissä reaktioaikana (0–60 min).

Vertailtaessa vesinäytteiden Raman-spektrijä ja vedyn intensiteettiä keskenään havaittiin, että merkittäviä eroja ei syntynyt reaktioajan aikana. Suurimmat vedyn intensiteetit olivat RO- ja MBR-permeaatin reaktioissa ja muiden näytteiden intensiteetit olivat keskenään silmämääräisesti samaa suuruusluokkaa. Kuvassa 25 on esitetty Raman-spektrit eri näytteiden osalta reaktion lopussa.



Kuva 25. Vesinäytteiden Raman-spektrit reaktion lopussa (60 min). N1 = RO, N2 = AOP, N3 = NF, N4 = talousvesi, N5 = MBR ja N6 = pohjavesi.

Kuvassa 26 on esitetty kuvan 25 spektrien vetypiikit, joista voidaan havaita intensiteetin voimakkuus eri näytteiden välillä reaktioajan lopussa. Reaktioaikana muodostunut todellinen vedyn määrä oli vaikea arvioida spektrien piikkien tilavuuksista, joten kvantitatiivisen mittauksen ja analyysin tueksi määritettiin vedyn tilavuus saaduista Raman-spektreistä.



Kuva 26. Vesinäytteiden vedyn intensiteetti reaktion lopussa (60 min). N1 = RO, N2 = AOP, N3 = NF, N4 = talousvesi, N5 = MBR ja N6 = pohjavesi.

9.2.1.1 Tuotetun vedyn tilavuus

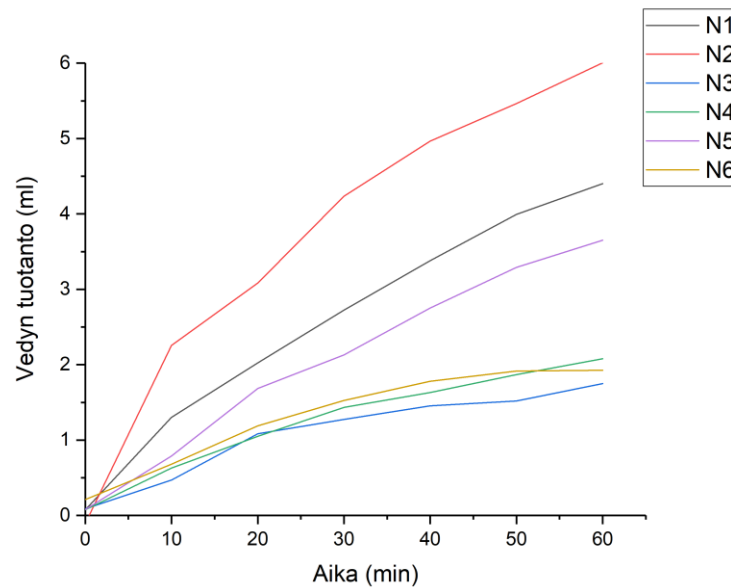
Tuotetun vedyn määrän arvioiminen spektrin piikistä ei ollut riittävän luotettava kvantitatiiviseen analyysiin, joten vedyn määrä määritettiin tilavuusyksikkönä vetykalibraation avulla. Tuottotilavuuksien tuloksista havaittiin, että suurin vedyn tuotanto saatiin AOP-vedestä (6,0 ml) ja pienin NF-permeaatista (1,8 ml). RO- ja MBR-permeaatin vedyn tuotot olivat hieman pienemmät kuin AOP-veden tuotto. Talous- ja pohjaveden tuottotilavuudet olivat NF-permeaatin kanssa samaa suuruusluokkaa. Eroja vedyn tuottotilavuuksissa syntyi jo 10 minuutin kuluttua reaktion alusta ja havaittiin, että AOP-veden tuotto oli sekeästi muiden näytteiden tuottoja suurempi ja puolestaan NF-permeaatilla alhaisin. Tämän kokeen tuloksissa havaittiin selkeästi, että parhaimmat tuotot olivat siis AOP-vedellä, RO- ja MBR-permeaatilla. Raman-spektrien tuloksista voitiin silmämääräisesti havaita, että RO- ja MBR-permeaatin

intensiteetit olivat suuremmat kuin muilla näytteillä, mutta vedyn tuottotilavuus oli kuitenkin suurin AOP-veden reaktiossa. Vesinäytteiden tuotetun vedyn tilavuudet on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Tuotetun vedyn tilavuus vesinäytettä kohden.

Aika (min)	Tilavuus (ml)					
	RO	AOP	NF	Talousvesi	MBR	Pohjavesi
0	0,08	-0,12	0,09	0,08	0,08	0,21
10	1,30	2,26	0,47	0,63	0,79	0,68
20	2,03	3,09	1,09	1,05	1,69	1,19
30	2,73	4,24	1,28	1,44	2,13	1,53
40	3,38	5,00	1,46	1,63	2,75	1,78
50	4,00	5,47	1,52	1,87	3,29	1,92
60	4,40	6,01	1,75	2,08	3,65	1,93

Kuvassa 27 on esitetty vedyn tuottotilavuudet ajan funktiona. Kuvaajasta havaitaan, että AOP-veden ja RO-permeaatin vedyn tuotanto ensimmäisen 10 minuutin aikana on selkeästi nopeampaa kuin muilla näytteillä, jonka jälkeen molempien tuotanto jatkaa kasvua reaktioajan loppuun saakka. MBR-permeaatin kuvaaja mukailee AOP-veden kuvaajaa, mutta vedyn tuotanto on selkeästi hitaampaa. Kolmen muun vesinäytteen eli NF-permeaatin, talous- ja pohjaveden kuvaajista nähdään, että tuotto ei ole yhtä tehokasta kuin edellä mainituilla vesillä. Talousveden tuottokäyrä on kasvava, mutta tuotantomäärä on vähäistä. NF-permeaatin kuvaajasta havaitaan lievää porrasmaista tuottotilavuuden kasvua ajan suhteen. Pohjaveden vedyn tuottotilavuus kasvaa 50 minuutin ajan, kunnes viimeisen 10 minuutin aikana tuotto alenee voimakkaasti ja jopa pysähtyy. Epäselväksi jäi, loppuiko pohjaveden vedyn tuotanto kokonaan reaktioajan päätyttyä vai jatkuiko se mahdollisesti NF-permeaatin tavoin aavistuksen porrasmaisesti.



Kuva 27. Näytekohtaiset vedyn tuottotilavuudet reaktioajan funktiona. N1 = RO, N2 = AOP, N3 = NF, N4 = talousvesi, N5 = MBR ja N6 = pohjavesi.

Tuloksista havaittiin selkeästi kolme paremmin vetyä tuottavaa vesilaatua ja vastaavasti kolme heikommin tuottavaa. Tuottotilavuuksista havaittiin, että AOP-veden reaktiossa vedyn tuottotilavuus oli noin kolminkertainen suhteessa NF-permeaatin, talousveden ja pohjaveden tuotantomääriin.

9.2.2 Ylijännite

Näytekohtaiset ylijännitteet laskettiin elektrolyysireaktion alussa ja lopussa. Tuloksista havaittiin, että ylijännitteen arvo kasvaa jokaisen näytteen reaktion kuluessa. Vesianalyysitulosten pohjalta, RO-permeaatin sähkönjohtavuus ($\sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$) oli suuruudeltaan suhteellisen pieni muihin vesilaatuihin verrattuna. Tästä huolimatta RO-permeaatin ylijännite mittauksen lopussa oli pienempi suhteessa esimerkiksi MBR-permeaatin ylijännitteen arvoon, vaikka MBR-permeaatin sähkönjohtavuus ($\sim 700 \mu\text{S}/\text{cm}$) oli huomattavasti suurempi kuin RO-permeaatissa. AOP-veden ja NF-permeaatin ylijännitteiden arvot olivat samaa suurusluokkaa keskenään. Vesianalyttisten tulosten pohjalta, sähkönjohtavuus ($\sim 450 \mu\text{S}/\text{cm}$) näissä vesilaaduissa oli keskenään samaa suurusluokkaa, mutta kuitenkin aavistuksen suurempi kuin RO-permeaatissa. Tästä huolimatta NF-permeaatin ja AOP-veden ylijännitteet olivat

mittauksien lopussa hieman suuremmat suhteessa RO-permeaatin ylijännitteeseen. Sama tulos havaittiin myös talousveden osalta. Tämän tutkimuksen vesinäytteiden ylijännitteiden tulokset osoittivat, että elektrolyytinä käytetyn vesilaadun sähkönjohtavuuden arvoa ei voi yksiselitteisesti rinnastaa elektrolyysireaktion jännitteen ja virran suuruuteen. Ylijännitteet on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Näytekohtaiset ylijännitteet mittauksen alussa (0 min) ja lopussa (60 min).

Vesinäyte	Ylijännite alussa (V)	Ylijännite lopussa (V)
RO-permeaatti	0,87	0,99
AOP-vesi	0,95	1,08
NF-permeaatti	0,89	1,07
Talousvesi	0,89	1,04
MBR-permeaatti	0,90	1,11
Pohjavesi	0,70	0,75

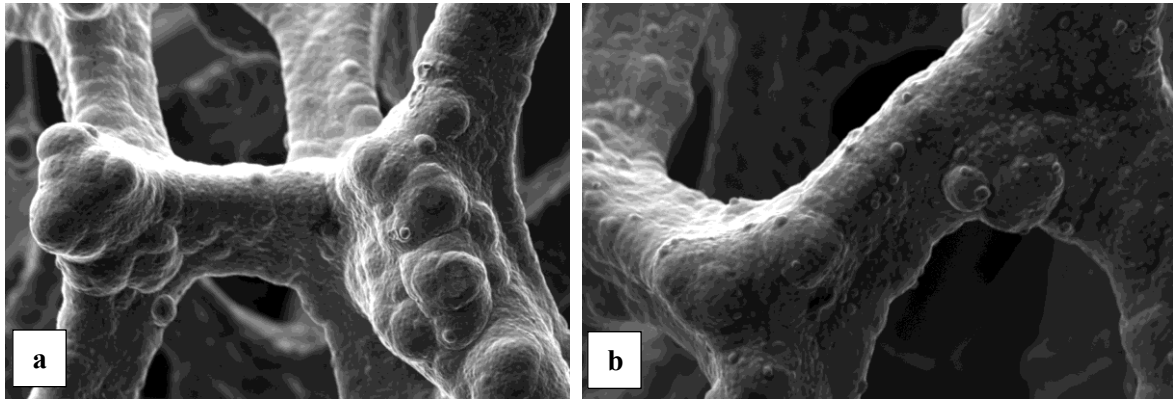
Pohjaveden ylijännitteiden arvot olivat tutkituista näytteistä alhaisimmat. Pohjaveden sähkönjohtavuus oli talousveden kanssa samaa suuruusluokkaa eli noin 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja se oli alhaisempi kuin AOP-vedessä, NF- ja MBR-permeaatissa. Pohjavesi oli tutkituista vesinäytteistä ainoa, joka sisältää mangaania ($\sim 0,6$ mg/l). Xu *et al.*²²² ovat havainneet tutkimuksessaan, että vedyn tuotantoreaktion virrantiheys on suurempi elektrolyytissä, joka ei sisällä mangaania, kuin niissä elektrolyyteissä, jotka sisältävät mangaania. Tämä osoittaa sen, että mangaani inhiboi vedyn muodostumisreaktiota.

9.2.3 SEM-EDX

9.2.3.1 RO-permeaatin elektrodit

SEM-EDX-tulosten pohjalta havaittiin, että lähtökohtaisesti kaikkien muiden näytteiden elektrodit sisälsivät epäpuhtauksia ja muutoksia verkkorakenteen pinnassa lukuun ottamatta RO-permeaatin elektrodeja. RO-permeaatin elektrodeja verrattaessa käyttämättömään Ni-

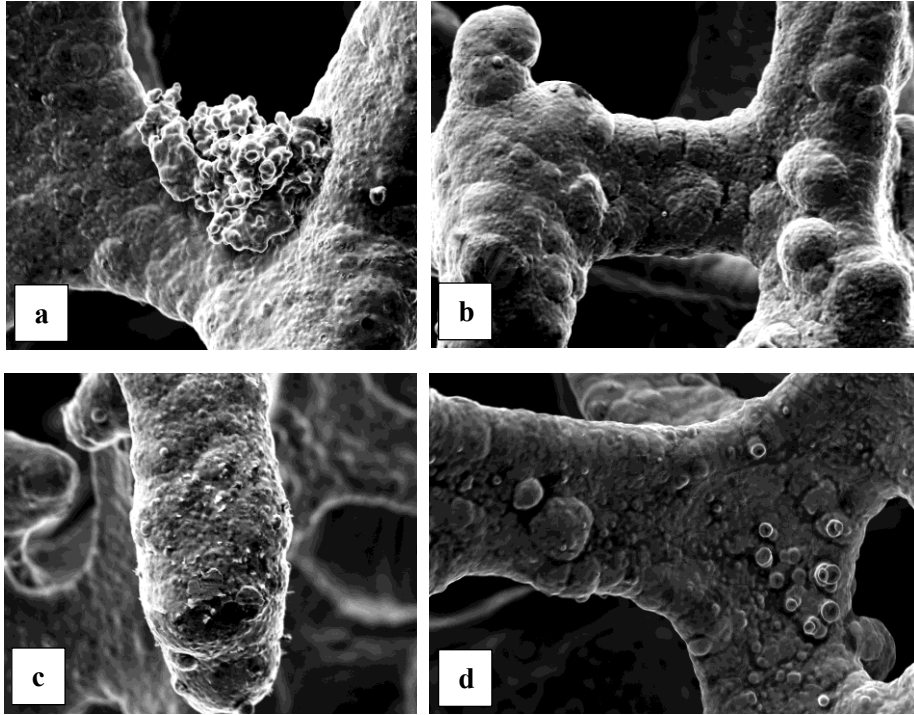
huopaan havaittiin, että näiden rakenne ja pinnan tasalaatuisuus ovat yhdenmukaiset. RO-permeaatin elektrodeista ei näiden tulosten perusteella lähdetty suorittamaan alkuaineanalytiikkaa EDX:llä. Kuvassa 28 on esitetty RO-permeaatin elektrolyysissä käytetyn elektrodin verkkorakenteen pinta sekä käyttämätön Ni-huovan pinta. Liitteissä 6 ja 7 on esitetty kuvia käyttämättömästä Ni-huovasta ja RO-permeaatin elektrodeista.



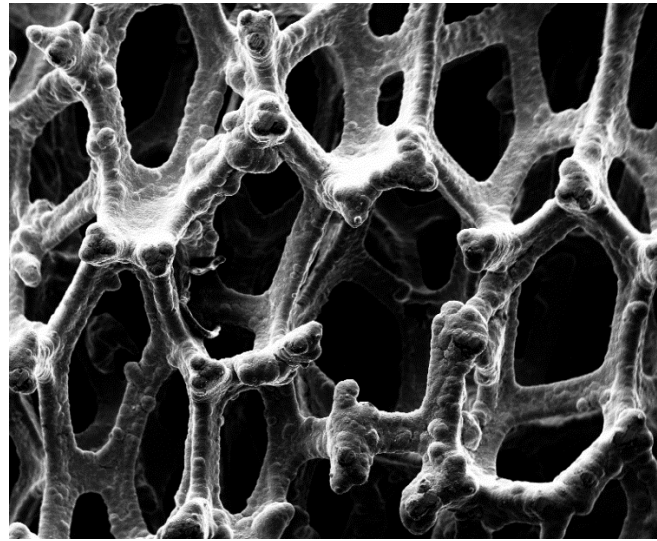
Kuva 28. (a) RO-permeaatin elektrodi (20 μm), (b) käyttämätön Ni-huopa (20 μm).

9.2.3.2 AOP-veden elektrodit

AOP-veden elektrodien verkkorakenteen pinta poikkesi RO-permeaatissa käytettyjen elektrodien sekä käyttämättömän Ni-huovan rakenteen pinnasta. Kuvasta 29 havaitaan, että nikkelin pintaan on kiinnittyneenä toisistaan poikkeavia epäpuhtauksia. Tällaisia esiintymiä ei ole havaittavissa käyttämättömän Ni-huovan pinnalla, joten voidaan olettaa, että epäpuhtaudet ovat peräisin elektrolyytinä käytetystä AOP-vedestä. Kuvassa 30 on 200 μm :n etäisyydeltä laajempi skaala verkkorakenteen pinnasta ja voidaan havaita, että epäpuhtauksia ei ole esiinny merkittävässä määrin verkkorakenteen pinnassa eikä muita rakenteellisia muutoksia ole havaittavissa. AOP-veden elektrodien osalta epäpuhtauksien määrä oli vähäistä suhteessa verkkorakenteen pinta-alaan nähden. Näin ollen laajemmassa mittaskaalassa havaittiin, että valtaosa verkkorakenteesta oli edelleen nikkeliä ja täten reaktiopinta-ala oli edelleen suuri 60 minuutin elektrolyysireaktion jälkeen. Liitteessä 8 on esitetty kuvia AOP-veden elektrodeista.



Kuva 29. AOP-veden elektrodien epäpuhtauksia. (a) 20 μm , (b) 30 μm , (c) ja (d) 20 μm .



Kuva 30. AOP-veden elektrodin verkkorakenne (200 μm).

EDX:llä analysoitiin osa havaituista epäpuhtauksista. Näistä tuloksista havaittiin, että esimerkiksi epäpuhtaudet kuvassa 29a ovat pääosin kaliumia ja hiiltä sekä kuvassa 29c pääosin kaliumia, magnesiumia ja pieniä määriä kalsiumia, natriumia ja piitä. ICP-OES-tulosten pohjalta AOP-vesi sisälsi kaikkia näitä epäpuhtauksia (liitteet 3 ja 4) ja EDX-tulosten perusteella havaittiin, että 60 minuutin reaktioajan jälkeen Ni-verkkorakenteen pinnassa oli

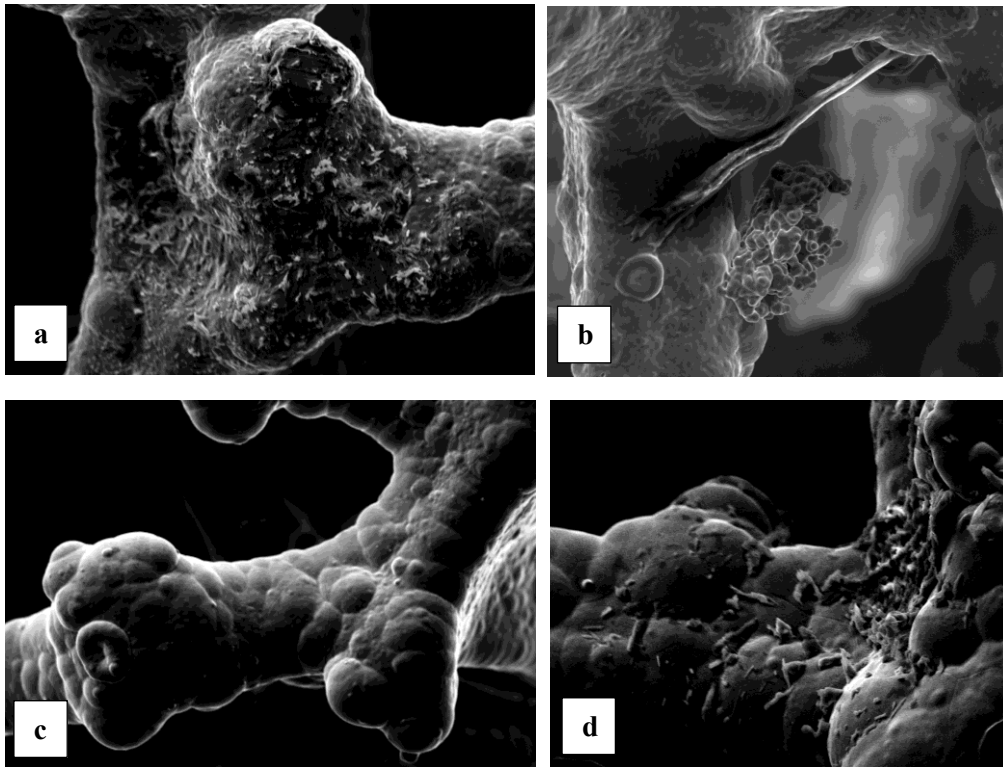
havaittavissa pieniä määriä epäpuhtauksia. Taulukossa 17 on koonti alkuaineanalyysistä kuvista 29a ja c.

Taulukko 17. SEM-EDX alkuaineanalyysi AOP-veden elektrodeista.

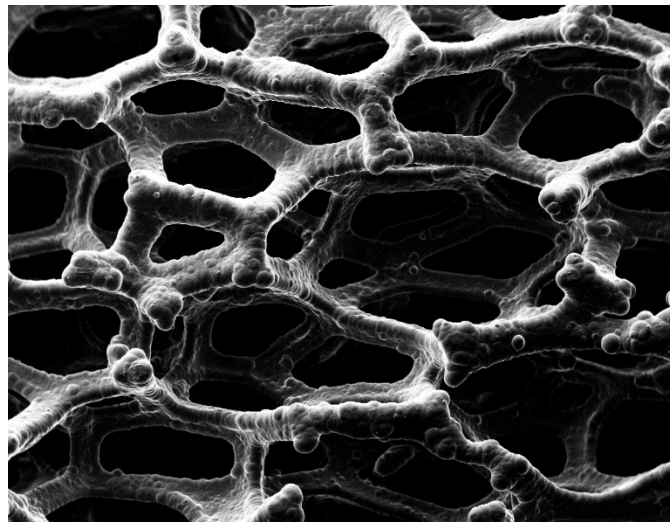
Alkuaine	Kuva 29a	Kuva 29c
	Atom. C (at. -%)	Atom. C (at. -%)
Ni	84,21	82,09
K	2,58	3,71
C	4,22	-
O	8,99	11,70
Mg	-	1,36
Si	-	0,12
Na	-	0,88
Ca	-	0,14

9.2.3.3 NF-permeaatin elektrodit

NF-permeaatissa käytettyjen elektrodien verkkorakenteen pinnassa havaittiin AOP-veden elektrodien tavoin muutoksia. Verkkorakenteen pinnassa havaittiin erilaisia yksittäisiä epäpuhtauksia, kuten kuvasta 31 voidaan havaita ja on selvää, että nikkelpinta ei vastaa käyttämättömän huoparakenteen pintaa. Kuvasta 32. havaitaan laajemmassa skaalassa (200 µm), että NF-permeaatin elektrodien verkkorakenteiden pinnat eivät ole merkittävässä määrin kontaminoituneet epäpuhtauksista. NF-permeaatin elektrodin pinnan epäpuhtaus kuvassa 31b ja AOP-veden elektrodin epäpuhtaus kuvassa 31a vastaavat muodoltaan toisiaan ja todennäköisesti kyse on samoja alkuaineita sisältävästä (K, C) epäpuhtaudesta. Liitteessä 9 on esitetty kuvia NF-permeaatin elektrodeista.



Kuva 31. NF-permeaatin elektrodien epäpuhtauksia (20 μm).



Kuva 32. NF-permeaatin elektrodin verkkorakenne (200 μm).

NF-permeaatin elektrodit sisälsivät pääosin samoja epäpuhtauksia kuin AOP-veden elektrodit, mutta näissä elektrodeissa havaittiin alumiinia toisin kuin AOP-veden elektrodeissa. Esimerkiksi kuvan 31b epäpuhtauden EDX-tulos antoi tulokseksi pääosin kaliumia ja hiiltä sekä pieniä määriä natriumia. Kuvan 31c epäpuhtaudet sisälsivät hiiltä, alumiinia, magnesiumia ja kaliumia. ICP-OES-tuloksien pohjalta NF-permeaatissa ei ollut merkittävässä määrin

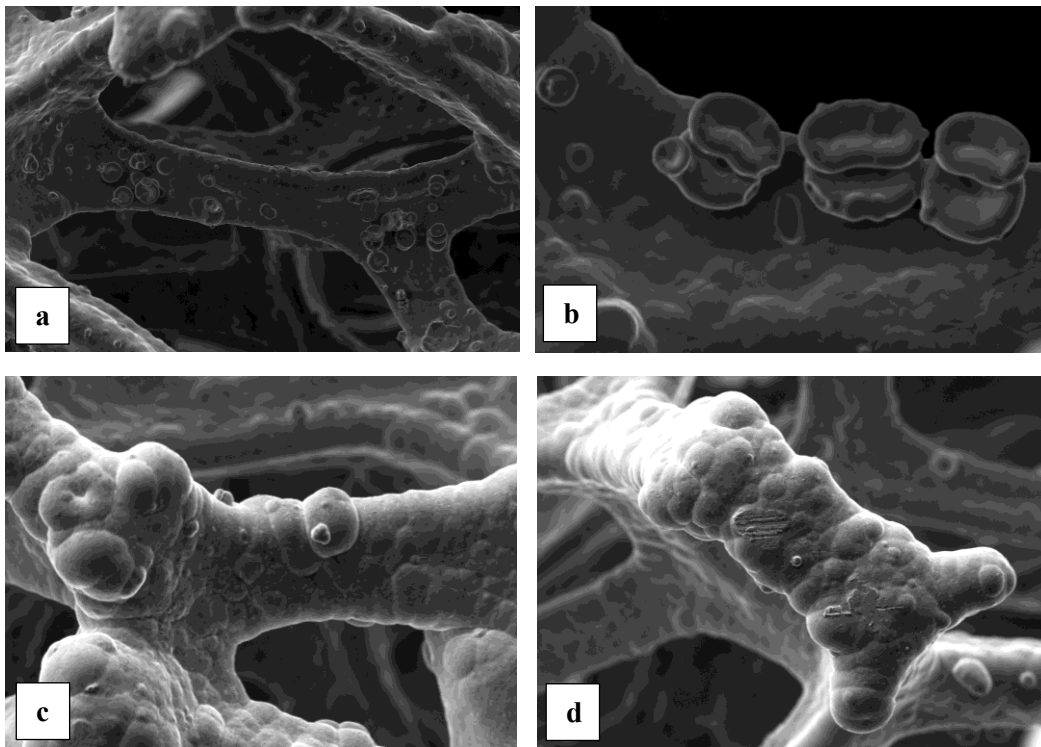
alumiinipitoisuutta (3 µg/l), mutta sen sijaan NF-permeaatti sisälsi natriumia, magnesiumia ja kaliumia. Taulukossa 18 on esitetty alkuaineanalyysit kuvien 31b ja c epäpuhtauksista.

Taulukko 18. SEM-EDX alkuaineanalyysi NF-permeaatin elektrodeista.

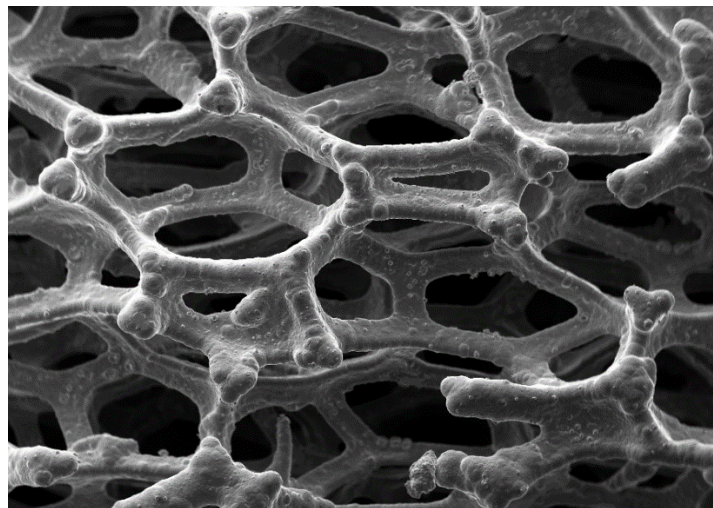
Alkuaine	Kuva 31a	Kuva 31c
	Atom. C (at. -%)	Atom. C (at. -%)
Ni	65,19	92,67
K	8,22	0,19
C	9,29	2,57
O	17,12	2,85
Na	0,18	-
Mg	-	0,47
Al	-	1,24

9.2.3.4 Talousveden elektrodit

Talousveden elektrodien verkkorakenteen pinnassa havaittiin myös epäpuhtauksia. Havaitut epäpuhtaudet talousveden elektrodien pinnalla olivat keskenään samankaltaisia toisin kuin esimerkiksi NF-permeaatin ja pohjaveden elektrodien epäpuhtaudet, jotka olivat keskenään ulkonäöltään sekä alkuaineiltaan erilaisia. Kuvassa 33 havaitaan, että epäpuhtaudet ovat kerrostuneesti kiinnittyneenä nikkelin pintaan. Kuvista 33 ja 34 nähdään myös se, että havaitut epäpuhtaudet esiintyvät verkkorakenteessa kauttaaltaan laajalla alueella, toisin kuin esimerkiksi AOP-veden ja NF-permeaatin elektrodien yksittäiset, toisistaan poikkeavat epäpuhtaudet. Liitteessä 10 on esitetty kuvia talousveden elektrodeista.



Kuva 33. Talousveden elektrodien epäpuhtauksia. (a) 100 μm , (b), (c) ja (d) 20 μm .



Kuva 34. Talousveden elektrodin verkkorakenne (200 μm).

ICP-OES-tulosten perusteella talousvedessä oli pieniä pitoisuuksia rubidiumia ja strontiumia. EDX-tuloksista havaittiin nikkelin pinnassa pieniä määriä näitä kyseisiä alkuaineita. Kuvassa 33a havaitaan runsaasti alumiinia, jopa enemmän kuin nikkeliä. Talousvesi ei ICP-OES-tulosten perusteella sisältänyt lainkaan alumiinia, joten tässä kohtaa on syytä olettaa, että kyse on mahdollisesti kontaminaatiosta tai mittauksessa tapahtuneesta häiriöstä. Muiden näytteiden

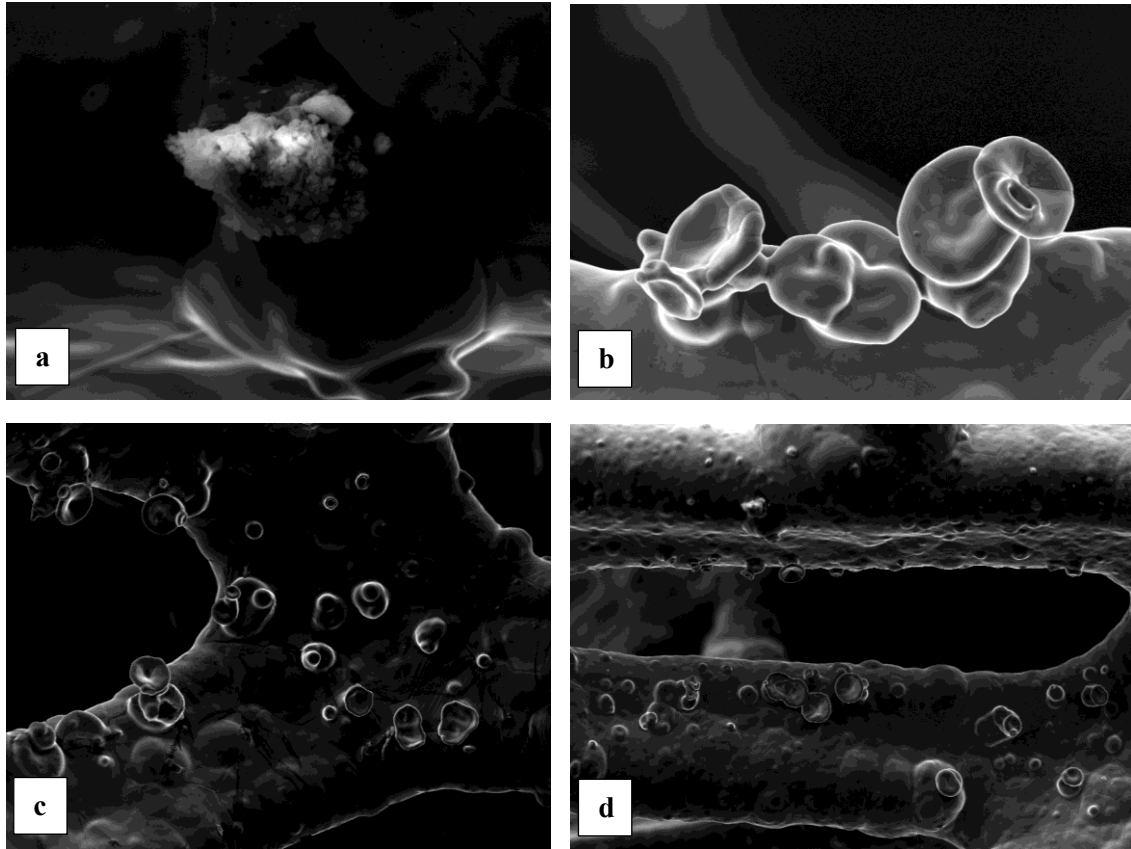
tuloksiin verrattuna, talousvesinäytteen elektrodit sisälsivät kokonaisuudessaan laajemman skaalan alkuaineita analysoiduissa mittauspisteissä. Taulukossa 19 on esitetty SEM-EDX-alkuaineanalyysitulokset talousveden elektrodeissa.

Taulukko 19. SEM-EDX alkuaineanalyysi talousveden elektrodeista.

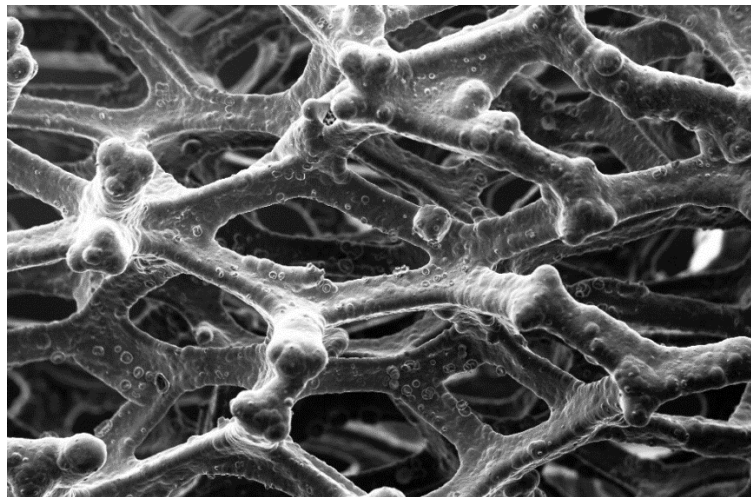
Alkuaine	Kuva 33a	Kuva 33d
	Atom. C (at. -%)	Atom. C (at. -%)
Ni	39,63	90,71
K	-	0,82
C	5,58	3,14
O	3,11	5,33
Na	1,34	-
Mg	1,47	-
Al	48,56	-
Sr	0,19	-
Rb	0,12	-

9.2.3.5 MBR-permeaatin elektrodit

MBR-permeaatin elektrodien verkkorakanteen pinnalla voitiin havaita samankaltaisia epäpuhtauksia, joita esiintyi myös talousveden elektrodeissa. Kuvassa 35 on esitetty SEM-kuvia havaituista epäpuhtauksista. Näiden epäpuhtauksien laajuus ja esiintymistiheys verkkorakanteen pinnalla voidaan havaita kuvasta 36. Liitteessä 11 on esitetty kuvia MBR-permeaatin elektrodeista.



Kuva 35. MBR-permeaatin elektrodien epäpuhtauksia. (a) 2 μm , b) 10 μm , c) ja d) 20 μm).



Kuva 36. MBR-permeaatin elektrodin verkkorakenne (100 μm).

Verrattaessa SEM-kuvia MBR-permeaatin epäpuhtauksien (kuva 35b ja c) sekä talousveden epäpuhtauksien (kuva 33a ja b) välillä havaitaan, että kyseiset epäpuhtaudet näyttävät ulkoisesti samanlaisilta keskenään. Näiden epäpuhtauksien EDX- tuloksissa havaittiin, että kuvan 35c

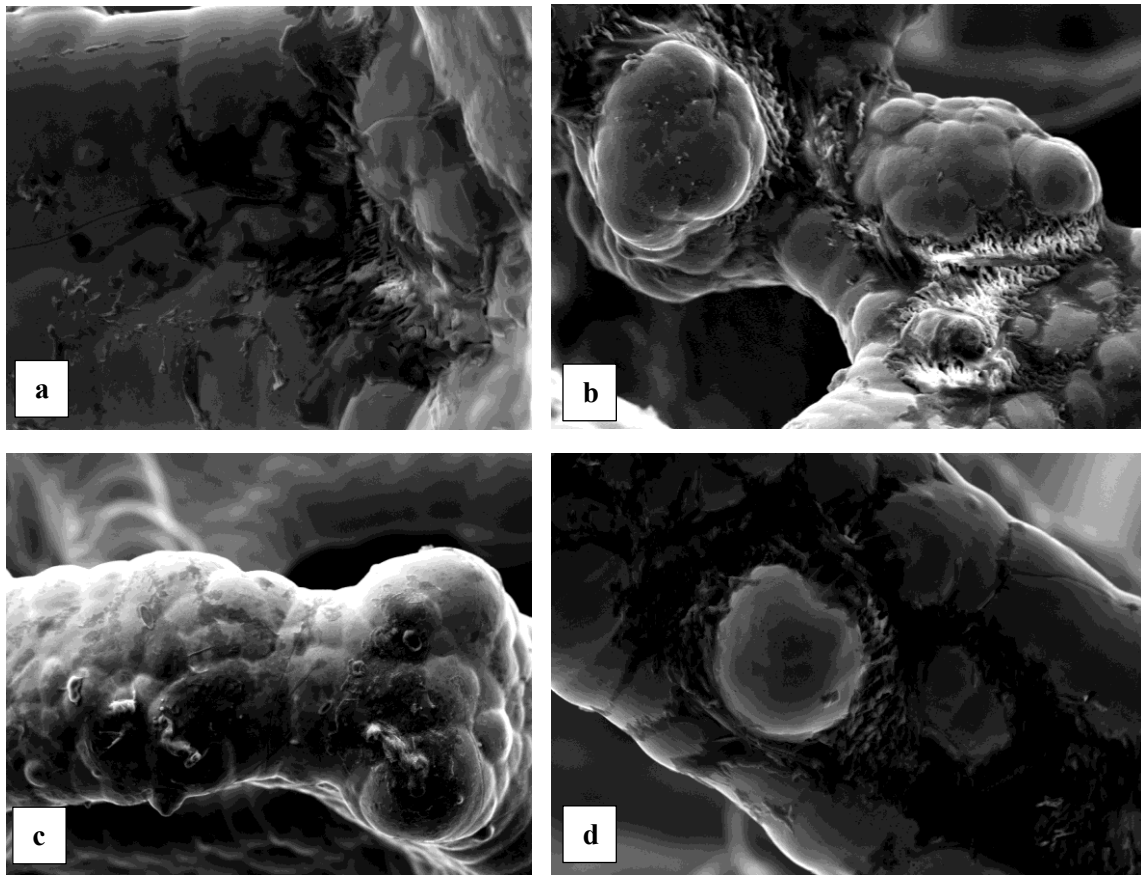
epäpuhtaudet sisälsivät runsaasti alumiinia ja magnesiumia, ja kuvan 35a epäpuhtaudet runsaasti alumiinia sekä hieman magnesiumia. Taulukossa 20 on esitetty MBR-permeaatin EDX-tulokset.

Taulukko 20. SEM-EDX alkuaineanalyysi MBR-permeaatin elektrodista.

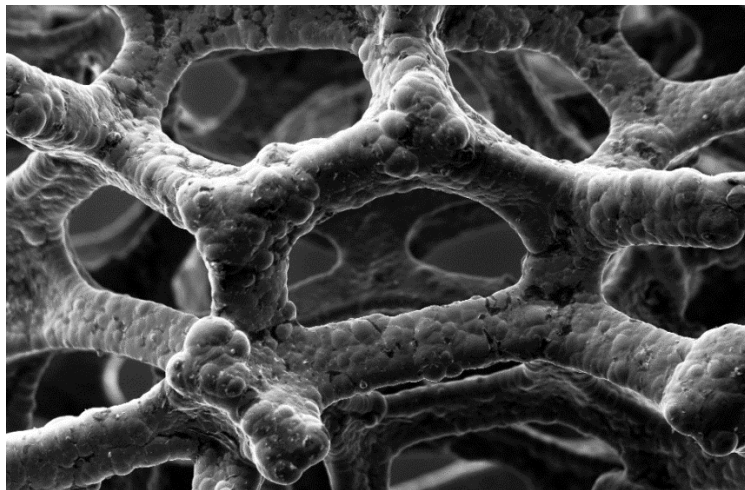
Alkuaine	Kuva 35c
	Atom. C (at. -%)
Ni	50,80
Al	23,60
C	19,85
Mg	19,85
O	5,75

9.2.3.6 Pohjaveden elektrodit

SEM-kuvat pohjaveden elektrodien pinnasta osoittivat sen, että kyseiset elektrodit olivat kaikista tutkittujen vesilaatujen elektrodeista epäpuhtaimmat ja pinnan muutokset olivat monipuolisia ja selkeästi havaittavissa laajemmalla skaalalla, kuten kuvista 37 ja 38 voidaan havaita. Nikkelin pinnassa havaitut epäpuhtaudet ja vauriot poikkeavat ulkoisesti toisistaan ja verrattaessa muiden vesilaatujen havaittuihin epäpuhtauksiin nähden, voidaan todeta, että tämän kaltaista kontaminaatiota ei ole muissa elektrodeissa havaittavissa näiden SEM-kuvien pohjalta. Liitteessä 12 on esitetty kuvia pohjaveden elektrodeista.



Kuva 37. Pohjaveden elektrodien epäpuhtauksia. (a), (b), c) 20 μm ja c) 10 μm .



Kuva 38. Pohjaveden elektrodin verkkorakenne (100 μm).

Pohjaveden elektrodien EDX-tulokset olivat muiden vesilaatujen EDX-tuloksiin nähden suppeammat analysoitujen epäpuhtauksien osalta. Tuloksissa havaittiin nikkelin ja hapen ohella

kaliumia, hiiltä ja rautaa. ICP-OES-tuloksissa havaittiin pohjaveden rautapitoisuuden olevan noin 10 mg/l. Pohjaveden EDX-tulokset on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21. SEM-EDX alkuaineanalyysi pohjaveden elektrodeista.

Alkuaine	Kuva 37a	Kuva 37d
	Atom. C (at. -%)	Atom. C (at. -%)
Ni	79,72	57,52
K	3,61	17,91
C	5,34	7,34
O	11,32	17,03
Fe	-	0,21

10 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Vetytalous tulee nousemaan osaksi yhteiskuntien energiajärjestelmiä, taloutta, liikennettä ja teollisuutta, mutta ei hetkenä minä hyvänsä. Vetytalouden nostaminen osaksi hiilineutraaleja yhteiskuntia, vaatii tavoitteellisuutta, yhteiskunnallisten tavoitteiden suunnittelua ja poliittista ohjausta sekä pitkäjänteisyyttä. Suomen vihreän vedyn tuotanto teollisessa mittakaavassa on pääosin kehitteillä olevien hankkeiden alaisuudessa. Hankkeiden tarkoituksena on tuottaa vihreää vetyä vihreän sähkön ja elektrolyysilaitoksien avulla. Tieto hankelaitosten käyttämästä raakavedestä on vajavainen, mutta lähtökohtaisesti näyttää siltä, että vihreän vedyn tuotannossa käytettävä raakavesi tulee olemaan peräisin alueellisilta vedentuotantolaitoksilta.

Puhtaan veden saatavuuteen globaalilla tasolla liittyy niukkuutta. Ilmastonmuutos, väestönkasvu ja elintason nousu lisäävät veden kysyntää. Vihreän vedyn tuotannosta puhuttaessa keskitytään hyvin pitkälti energiakeskeisiin näkökulmiin siitä, millä tavoin vedyn tuotannossa käytettävä energia on tuotettu ja millä menetelmällä vety tuotetaan. Keskustelua vihreän vedyn tuotannosta elektrolyysillä ei kuitenkaan käydä sen osalta, mitä elektrolyysivettä prosessissa käytetään ja millainen puhtaus tällä vedellä tulee olla. Lähtökohtaisesti elektrolyysille soveltuva vesi on ionivaihdettua vettä, joka tavallisesti tuotetaan verkostovedestä. Kestävän vetytalouden näkökulmasta katsottuna, vihreän vedyn tuotanto ei saa ylittää pistettä, jossa vedyn tuotanto on suoraan riippuvainen puhtaan veden, ja tässä tapauksessa juomaveden tai esimerkiksi luonnonvesilähteen, kuten pohjaveden saatavuudesta. Vihreän vedyn tuotannosta keskitytään hyvin paljon siihen, mitkä tekijät tekevät vedystä vihreää, mutta tuotannon tarkastelussa ei huomioida eettistä tarkastelua. Vihreyden rinnalla tulisi tarkastella vedyn eettisyyttä nimenomaan tuotannossa käytetyn veden osalta. Lähtökohtaisesti talousveden tuotanto pinta-, meri- tai pohjavesistä on monivaiheinen ja sitä kautta kallis prosessi energian ja kemikaalien näkökulmasta katsottuna. Talousvesilaatuisen veden hyödyntäminen vedyn tuotannossa on siten erittäin kallista ja eettisesti kohtuutonta. On kohtuutonta kasvattaa arvokkaiden ja hupenevien pohjavesivarojen määrää talousvedentuotannolle, joka edelleen suunnataan vedyn tuotannolle. Kun puhutaan kestävydestä, siinä tulisi huomioida myös eettisen kestävyuden näkökulmia näin merkittävän asian tiimoilta, kuten vety on, ja tulee olemaan. Kestävän vetytalouden tulee taata vesiresurssien riittävyys hyödyntämällä kriittisen talousveden vaihtoehtoista vesilähdettä, kuten esimerkiksi tutkimuksessa jätevesivirrasta tuotettuja uusiovesiä.

Uusiovedet ovat erittäin potentiaalinen ratkaisu tähän edellä mainittuun ongelmaan. Uusiovesiä voidaan edelleen jatkojalostaa elektrolyysivedeksi esimerkiksi ioninvaihdolla. Tämän tutkimuksen kokeellisten tulosten mukaan vedyn tuotanto on mahdollista tutkimuksessa tuotetuilla uusiovesien laaduilla. Tämä tuotanto tukee samalla kiertotalouden ajatusmallia. Hyödyntämällä infrastruktuuria, kuten esimerkiksi käänteisosmoosi- ja suolanpoistolaitoksia jäteveden ja meriveden puhdistamiseksi, voi veden alkuperän saatavuus osoittautua pienemmäksi ongelmaksi vedyn tuotannon kannalta katsottuna. Tämäkin tukee myös ajatusta, että vedyn tuotannolle soveltuva raakavesi voidaan tuottaa edullisesti verrattuna talousveteen, ja joka on myönteellinen ja hyvä vaihtoehto myös eettisestä näkökulmasta katsottuna. Infran näkökulmasta katsottuna on selvää, että Suomessa vedyn ja sähköpolttoaineiden tuotantolaitoksien integroiminen lähelle teollisuuslaitoksia ja yhdyskuntien energiantuotantoa on kannattavaa. Vedyn tuotannon sivutuotteina muodostuva happi ja lämpö voidaan hyödyntää tehokkaasti. Puhtaasta vedystä valmistettävien hiilivetyjen ja metanolin tuotantoon käytettävä hiilidioksidi saadaan esimerkiksi biomassaa hyödyntävistä energialaitoksista.

Tarkasteltaessa uusiovesiprosessin suorituskykyä tutkimusjakson aikana, voidaan todeta, että suorituskyky pysyi vakaana lähestulkoon koko tutkimusjakson aikana ja veden puhdistustehokkuus oli halutulla ja toivotulla tasolla. Havaittiin, että koelaitosprosessi, RO pois lukien, ei kyennyt leikkaamaan kloridipitoisuutta. Tutkimusta prosessoitujen jätevesien soveltuvuudesta vihreän vedyn tuotantoon tulee kehittää entisestään. MBR-permeaatin käsittelyprosessi uusiovedeksi tulee suunnitella ja optimoida siten, että se on suorituskyvyltään erittäin tehokas ja vakaa tuottamaan vetyteollisuuden kannalta puhdasta vettä, mutta siten, että samanaikaisesti sen energia- ja käyttökustannukset ovat mahdollisimman alhaiset. Näin ollen TKI-toimintaan tulee tulevaisuudessa panostaa entistä enemmän, jotta pilottihankkeilla voidaan luoda kokeellinen näyttö uusien teknologioiden kaupallistamisen edellytykseksi.

Tämän tutkimuksen osalta voidaan myös todeta, että talousvedelle löytyy potentiaalisia korvaajia uusiovesistä, jotka ovat taloudellisesti ja energiatehokkaasti tuotettuja. Tämän lisäksi uusiovesien käyttö vedyn tuotannossa kumoaa nämä edellä mainitut eettiset epäkohdat, joita talousveden käytön osalta ilmenee. Uusiovetä on jatkuvasti saatavilla ja sitä pystytään tuottamaan eri laatusina riippuen veden käyttökohteesta. Se, että uusioveden laatu pysyy vakaana riippumatta esimerkiksi laitoksen tulevan veden laadusta tai jäteveden puhdistuksen prosessitehokkuudesta, tulee vielä tarkastella tarkemmin pidemmällä aikavälillä, jotta uusiovesituotantoprosessin suorituskyvyn täysi varmuus saadaan selvitettyä.

Tutkimustulosten osalta voidaan todeta, että uusiovesien käyttö elektrolyysivedenä tuottaa vetyä, mutta tuottomäärissä on eroja. Kloridipitoisuuksista huolimatta, AOP-veden ja RO-permeaatin vedyntuotto olivat tutkituista näytteistä parhaimmat, vaikka näiden vesien välillä oli huomattavia laadullisia eroja muun muassa joidenkin alkuainepitoisuuksien sekä sähkönjohtavuuden osalta. Veden elektrolyysin toimivuus ja tehokkuus ovat monen eri tekijän summa. Tämän tutkimuksen tulosten pohjalta huomioitavaa on se, että elektrolyytin epäpuhtauksien määrä ja laatu tai siten sähkönjohtavuuden parametrit eivät yksiselitteisesti kerro siitä, kuinka paljon ja kuinka tehokkaasti vetyä saadaan tuotettua. Veden epäpuhtaudet ja sähkönjohtavuus ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat elektrolyysin energiakysymyksiin. Vesianalyttisten tulosten sekä SEM-EDX-tulosten perusteella voidaan todeta, että vesilaaduissa analysoidut epäpuhtaudet kontaminoivat elektrodeja vedyntuotantoreaktion aikana.

Tutkimuksessa tuotettujen uusiovesien vedyntuotannon soveltuvuuden arvioinnissa tarvitaan varmuutta jatkotutkimusten avulla. Toistomittaukset, pidennetyt vedyn tuoton reaktioajat ja käytetyn virran suuruus ovat ensisijaisia tutkinnan kohteita. Näiden tulosten pohjalta tulisi tutkia ja arvioida reaktion ylijännitteen funktio ja luonne. EDX-analyysituloksissa havaittiin, että elektrolyysivesien epäpuhtauksia oli kontaminoitunut elektrodien pinnoille. Vesianalyttisten mittausten avulla tulisi selvittää elektrolyysireaktion aikana muodostunut epäpuhtauksien reduktio. Myös mangaanin sekä orgaanisten epäpuhtauksien vaikutus vedyn muodostumisreaktioon ja siten elektrodien inaktivoitumiseen tulisi tutkia. Lisäksi uusiovesien elektrolyysiin soveltuvaa esikäsittelymenetelmää veden keittämisen ja fluoresenssin vaikutuksen osalta tulisi tarkastella paremmin. Suuremmassa skaalassa tulisi tutkia ja analysoida kustannuskysymyksiä, jotka liittyvät nykyisten vetyhankkeiden elektrolyysiveden tuotantoon, vedynmuodostumisreaktioon ja siten tuotantokapasiteettiin sekä suhteuttaa nämä tekijät vastaavasti uusiovedellä tuotetun vedyn elektrolyysiin. Tämän tutkimuksen tulosten pohjalta, ja etenkin AOP-veden ja RO-permeaatin tulosten osalta on syytä pohtia, onko vedyn tuotannon kannalta olennaisempaa hyvä vedyntuotantokapasiteetti hieman epäpuhtaammalla vedellä vai elektrodien käyttöiän maksimoiminen puhdistamalla elektrolyysivesi epäpuhtauksista.

Vetytalouden ja vetyteollisuuden suunnittelussa ja toteuttamisessa tulee tarkastella vedyn raaka-aineen lähtökohtaa ja pohtia sille eri vaihtoehtoja, jotka tukevat kestävyyttä, energiatehokkuutta ja taloutta. Tämä raakavesimalli on huomioitava myös siitä syystä, että

vetytalous on globaali-ilmiö ja Suomen talousvesi on laadullisesti globaalilla tasolla kaikkein korkeimpana. Tämän seurauksena ja vihreän vedyn tuotannon ja vetytalouden kehityskaarta ajatellen on syytä pohtia, millaista vetytaloutta harjoitetaan sekä millaista ja millä keinoin vihreää vetyä tuotetaan muualla maailmassa, jossa ei ole saatavilla yhtä puhdasta vettä kuin meillä Suomessa. Lisäksi jää pohdittavaksi, millaisia odotuksia ja vaatimuksia vihreän vedyn tuotannolle asetetaan tulevaisuudessa nimenomaan liittyen tuotannon eettisiin näkökulmiin nähden. Ratkaisuja vedyn tuotannolle soveltuvan veden saatavuudelle on löydettävä, jotka samanaikaisesti soveltuvat vihreän vedyn tuotannon menetelmille. Vihreän vedyn tuotanto hyödyntämällä uusiovesiä tukee kaupallisesti suomalaista teollisuutta ja kansantaloutta. Se, onko kannattavampaa tuottaa vetyä uusiovedestä vai käsitellystä talousvedestä jää nähtäväksi, koska tutkimus siitä on vasta alkanut tämän tutkimuksen johdolla ja tulos tullaan näkemään seuraavan kymmenen vuoden aikana.

KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Dawood, F.; Anda, M. ja Shafiullah, G. M., Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 3847–3869.
2. Veziroglu, T. N. ja Barbir, F., Solar-hydrogen energy system: The choice of the future, *Environ. Conserv.*, **1991**, *18*, 304–312.
3. Guandalini, G.; Campanari, S. ja Valentini, G., Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 18901–18920.
4. Huang, D.-Y.; Jang, J. H.; Tsai, W.-R. ja Wu, W.-Y., Improvement in hydrogen production with plasma reformer system, *Energy Procedia*, **2016**, *88*, 505–509.
5. Calise, F.; D'Accadia, M. D.; Santarelli, M.; Lanzini, A. ja Ferrero, D., *Solar Hydrogen Production, Processes, Systems and Technologies*, Academic Press Inc, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2019, 45–83.
6. Midilli, A.; Ay, M.; Dincer, I. ja Rosen, M. A., On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs, *Renewable & Sustainable Energy Rev.*, **2005**, *9*, 255–271.
7. Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J. ja Armstrong, F., *Inorganic Chemistry*, 6. painos, Oxford University Press, Oxford, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2014, ss. 296–315.
8. Jolly, W. L., Hydrogen, Chemical element, Britannica, 2022, <https://www-britannica-com.ezproxy.jyu.fi/science/hydrogen/Production-and-applications-of-hydrogen> (14.10.2022).
9. Nelson, D. L. ja Cox, M. M., *Lehninger, Principles of biochemistry*, 5. painos, W. H. Freeman and Company, New York, 2008.
10. Speltini, A. ja Profumo, A., Towards Green, Enhanced Photocatalysts for Hydrogen Evolution, *Catalysts*, **2021**, *11*, 1–2.
11. Falcone, P. M.; Hiete, M. ja Sapio, A., Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, **2021**, *31*, 100506.
12. Sivill, L.; Bröckl, M.; Semkin, N.; Ruismäki, A.; Pilpola, H.; Laukkanen, O.; Lehtinen, H.; Takamäki, S.; Vasara, P. ja Patronen, J., *Vetytalous- mahdollisuudet ja rajoitteet*, Valtioneuvoston Kanslia, Helsinki, 2022.
13. Wang, M.; Wang, G.; Sun, Z.; Zhang, Y. ja Xu, D., Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation, *Global Energy Interconnection*, **2019**, *2*, 436–443.

14. Grimes, C. A., Varghese, O. K. ja Ranjan, S., Photoelectrolysis. Kirjassa: Grimes, C. A., Varghese, O.K. ja Ranjan, S. (toim.), *Light, Water, Hydrogen*, Springer, Boston, Massachusetts, 2008, ss. 115–190.
15. Chilar, J., *Hydrogen generation in Europe: Overview of costs and key benefits*, Publications Office of the European Union, Luxemburg, 2020.
16. Blanco, H.; Nijs, W.; Ruf, J. ja Andre, F., Potential for hydrogen and Power-to-Liquid in a low-carbon EU energy system using cost optimization, *Applied Energy*, **2018**, *232*, 617–639.
17. McAllister, S.; Chen, J.-Y. ja Fernandez-Pello, A. C., *Fundamentals of Combustion Processes*, Springer, New York, 2011, ss. 41.
18. Adamopoulos, P. M.; Papagiannis, I.; Raptis, D. ja Lianos, P., Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂/WO₃ Bilayer Photocatalyst in the Presence of Ethanol as a Fuel, *Catalysts*, **2019**, *9*, 3–14.
19. Marbán, G. ja Valdés-Solís, T., Towards the hydrogen economy?, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, *32*, 1625-1637.
20. Quintas, D.; Holland, O.; Aghvami, H. ja Bogucka, H., Overview of Energy Saving Techniques for Mobile and Wireless Access Network. Kirjassa: Obaidat, M. S.; Anpalagan, A. ja Woungang, I. (toim.), *Handbook of Green Information and Communication Systems*, 1. painos, Academic Press, Yhdysvallat, 2012.
21. Kapdan, I. K. ja Kargi, F., Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme. Microb. Technol.*, **2006**, *38*, 569–582.
22. Hashem, Nehrir, M. ja Wang, C., Fuell cells. Kirjassa: Rashid, M. H. (toim.), *Electric Renewable Energy Systems*, Academic Press Inc, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2016, ss. 92–113.
23. Do, H. H.; Nguyen, T. H. C.; Nguyen, T. V.; Xia, C.; Nguyen, D. L. T; Raizada, P.; Singh, P.; Nguyen, V.-H.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y. ja Le, Q. V., Metal-organic-framework based catalyst for hydrogen production: Progress and perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 37552–37568.
24. Zhang, F.; Zhao, P.; Niu, M. ja Maddy, J., The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, *41*, 14535–14552.
25. Dincer, I. ja Acar, C., A review on potential use of hydrogen in aviation applications, *Int. J. Sustain. Aviat.*, **2016**, *2*, 74–100.
26. Möller, S. ja Kluukeri, I., Kokkolaan suunniteilla Suomen suurin vihreän vedyn hanke-vihreälle ammoniakille on maailmalla kysyntää, Yle Uutiset, 2022, <https://yle.fi/a/3-12677057> (17.11.2022).

27. Flexens, Finland's largest hydrogen plant planned in Kokkola, 2022, <https://flexens.com/finlands-largest-hydrogen-plant-planned-in-kokkola/> (23.1.2023).
28. Gasgrid, Kokkolan alueen vetykehitys kiihtyy – Gasgrid ja Flexens käynnistävät selvityksen vetyverkon kehittämisestä Kokkolassa ja kutsuvat alueen toimijat selvitystyöhön mukaan, 2022, <https://gasgrid.fi/2022/11/15/kokkolan-alueen-vetykehityskiihtyy-gasgrid-ja-flexens-kaynnistavat-selvityksen-vetyverkon-kehittamisesta-kokkolassa-ja-kutsuvat-alueen-toimijat-selvitystyohon-mukaan/> (10.1.2023).
29. Mäntylä, J.-M., Suomessa on tapahtumassa kaikessa hiljaisuudessa vetyvallankumouskatso kartalta, yltääkö vihreä siirtymä kotikuntaasi, 2023, <https://yle.fi/a/74-20014811> (31.1.2023).
30. Woods, P.; Bustamante, H. ja Aguey-Zinsou, K.-F., The hydrogen economy- Where is the water?, *Energy Nexus*, **2022**, 7, 100123.
31. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, Päätös ympäristövaikutuksen arviointimenettelyn (YVA) soveltamisesta yksittäistapauksessa, vihreän vedyn tuotantolaitos, Harjavalta, 2019, https://www.harjavalta.fi/wp-content/uploads/2021/12/Paatos_ymparistovaikutusten-arviointimenettelyn-soveltaminen_P2X-Solutions-Oy_01122021.pdf (24.4.2023).
32. Sallinen, P., Valmiiksi vetyä varten, *Energia uutiset*, 2021, <https://www.energiuutiset.fi/kategoriat/markkinat/valmiiksi-vetya-varten.html> (21.10.2022).
33. United Nations, Economic and Social Council, A comprehensive and science-based terminology, classification and taxonomy for hydrogen, ECE/Energy, 2022, 8 https://unece.org/sites/default/files/2022-08/ECE_ENERGY_2022_8e.pdf (18.10.2022).
34. Howarth, R. W. ja Jacobson, M. Z., How green is blue hydrogen?, *Energy Sci. Eng.*, **2021**, 9, 1676–1687.
35. Beswick, R. R.; Oliveira, A. M. ja Yan, Y., Does the Green Hydrogen Economy Have a Water Problem?, *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6, 3167-3169.
36. Dawood, F.; Anda, M. ja Shafiullah, G. M., Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 3847–3869.
37. Kayfeci, M.; Keçebaş, A. ja Bayat, M., Chapter 3- Hydrogen production. Kirjassa: Calise, F.; D'Accadia, F. D.; Santarelli, M.; Lanzini, A. ja Ferrero, D. (toim.), *Solar Hydrogen Production- Processes, systems and technologies*, Academic Press Inc, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2019.
38. Walker, S. B; Mukherjee, U.; Fowler, M. ja Elkamel, A., Benchmarking and selection of Power-to-gas utilizing electrolytic hydrogen as an energy storage alternative, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 7717–7731.

39. Dincer, I. ja Acar, C., Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 11094–11111.
40. Office of Energy efficiency & renewable energy, Hydrogen Resources, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-resources> (8.11.2022).
41. Appl, M., *Ammonia, Principles and Industrial Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
42. Faramawy, S.; Zaki, T. ja Sakr, A. A.-E., Natural gas origin, composition, and processing: A review, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2016**, *34*, 34–54.
43. Hosseini, S. E. ja Wahid, M. A., Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2016**, *57*, 850–866.
44. Agrawal, K. K.; Jain, S.; Jain, A. K. ja Dahiya, S., Assessment of greenhouse gas emissions from coal and natural gas thermal power plants using life cycle approach, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *11*, 1157–1164.
45. Hosseini, S. E. ja Wahid, M. A., Development of biogas combustion in combined heat and power generation, *Renw. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, *40*, 868–875.
46. Willett, W.; Rockström, J.; Loken, B.; Springmann, M.; Lang, T.; Vermeulen, S.; Garnett, T.; Tilman, D.; DeClerck, F.; Wood, A.; Jonell, M.; Clark, M.; Gordon, L. J.; Fanzo, J.; Hawkes, C.; Zurayk, R.; Rivera, J. A.; Vries, W. D., Sibanda, L. M.; Afshin, A.; Chaudhary, A.; Herrero, M.; Agustina, R.; Branca, F.; Lartey, A.; Fan, S.; Crona, B.; Fox, E.; Bignet, V.; Troell, M.; Lindahl, T.; Singh, S.; Cornell, S.E.; Reddy, K. S.; Narain, S.; Nishtar, S.; Murray, C. J. L., Food in the Anthropocene: the EAT–Lancet Commission on healthy diets from sustainable food systems, *The Lancet Commissions*, **2019**, *393*, 447–492.
47. Mahmoud, M.; Ramadan, M.; Naher, S.; Pullen, K.; Abdelkareem, M. A. ja Olabi, A.-G., A review of geothermal energy-driven hydrogen production systems, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, **2021**, *22*, 100854.
48. Basheer, A. A. ja Ali, I., Water photo splitting for green hydrogen energy by green nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 11564–11573.
49. Ibrahim, A. A., Hydrogen Production from Light Hydrocarbons. Kirjassa: Evyaz, M. (toim.), *Advances in Hydrogen Generation Technologies*, IntechOpen Ltd., Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2018.
50. Chen, H. L.; Lee, H. M.; Chen, S. H.; Chao, Y. ja Chang, M. B., Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogenproduction-interaction, integration, and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, *85*, 1–9.

51. Damen, K.; Van Troost, M.; Faaij, A. ja Turkenburg, W., A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2006**, *32*, 215–246.
52. King, D. L.; Brooks, K. P.; Fischer, C. M.; Pederson, L.; Rawlings, G.; Stenkamp, S. V.; TeGrotenhuis, W.; Wegeng, R. ja Whyatt, G. A., Fuel reformation: Catalyst requirements in microchannel architectures. Kirjassa: Wang, Y. ja Holladay, J. D. (toim.), *Microreactor technology and process intensification*, 1. painos, ACS Symposium Series, Washington D.C., 2009, ss. 119–128.
53. Ersoz, A., Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 7084–7094.
54. Turpeinen, E.; Mäki, T.; Angerman, M. ja Ruuska, J., Closed Gas Loop Principles in Reduction and Combustion Processes. Part I: Gas Reforming Principles and Case Studies with Steel Plant Process Gases, University Press of Oulu, Oulu, Suomi, ss. 88.
55. Boon, J.; Cobden, P. D.; Van Dijk, H. A. J. ja Van Sint Annaland, M., High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *122*, 219–231.
56. Hy4heat (WP2) Hydrogen purity & colourant, Hydrogen Purity- Final Report, Department for Business, Energy & Industrial Strategy, 2019, <https://static1.squarespace.com/static/5b8eae345cfd799896a803f4/t/5e58ebfc9df53f4eb31f7cf8/1582885917781/WP2+Report+final.pdf> (8.11.2022).
57. Korsov, V. J. ja Fleming, G. K., Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.*, **1993**, *83*, 1–80.
58. Wang, Q., Hydrogen Production. Kirjassa: Chen, W. Y.; Seiner, J.; Suzuki, T. ja Lackner, M. (toim.), *Handbook of Climate Change Mitigation*. Springer, New York, 2012.
59. Nikolaidis, P. ja Poullikkas, A., A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017**, *67*, 597–611.
60. Keipi, T.; Tolvanen, H. ja Kontinen, J., Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies, *Energy Convers. Manage.*, **2018**, *159*, 264–273.
61. Bromberg, L.; Cohn, D. R. ja Rabinovich, A., Plasma reformer-fuel cell system for decentralized power applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**, *22*, 83–94.
62. Newborough, M. ja Cooley, G., Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours, *Fuel Cells Bulletin*, **2020**, *11*, 16–22.

63. Hao, Y.; Jin, W. X. ja Yu, X., Research progress on hydrogen-rich gas production via pyrolysis and gasification of biomass, *Contemporary Chemical Industry*, **2015**, *35*, 53–57.
64. Basu, P., *Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory*, Elsevier, Oxford, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2010.
65. Bizkarra, K.; Barrio, V. L.; Arias, P. L. ja Cambra, J. F., Biomass Fast Pyrolysis for Hydrogen Production from Bio-Oil. Kirjassa: Sankir, M. ja Sankir, N.D. (toim.), *Hydrogen Production Technologies*, Beverly & Hoboken: Scrivener Publishing & Wiley, 2017, 307–362.
66. Fantozzi, F.; Laranci, P. ja Bidini, G., CFD Simulation of Biomass Pyrolysis Syngas vs. Natural Gas in a Microturbine Annular Combustor, *Conf. Proc. ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea, and Air*, Glasgow, Yhdistynyt Kuningaskunta, 14.-18.6.2010, ss. 1–10.
67. Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A. ja Alexeev, N., Plasma catalytic reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1999**, *24*, 1131–1137.
68. Sekiguchi, H. ja Yoshihiro, M., Steam plasma reforming using microwave discharge, *Thin Solid Films*, **2003**, *435*, 44–48.
69. Paulmier, T. ja Fulcheri, L., Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming, *Chemical Engineering Journal*, **2005**, *106*, 59–71.
70. Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D. ja Dumesic, J. A., A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Appl. Catal., B*, **2005**, *56*, 171–186.
71. Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L. ja Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*, **2009**, *139*, 244–260.
72. Corona, I.; Stekrova, M.; Reinikainen, M.; Simell, P.; Lefferts, L. ja Lehtonen, J., A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, *41*, 11003–11032.
73. Demirbas, M. F., Hydrogen from Various Biomass Species via Pyrolysis and Steam Gasification Processes, *Energy Sources*, **2006**, *28*, 245–252.
74. Asadullah, M.; Ito, S.-I.; Kunimori, K.; Yamada, M. ja Tomishige, K., Energy Efficient Production of Hydrogen and Syngas from Biomass: Development of Low-Temperature Catalytic Process for Cellulose Gasification, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 4476–4481.
75. Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2004**, *30*, 219–230.

76. Gil, J.; Corella, J.; Aznar, M. P. ja Caballero, M. A., Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution, *Biomass Bioenergy*, **1999**, *17*, 389–403.
77. Yamada, O., Generation of hydrogen gas by reforming biomass with superheated steam, *Thin Solid Films*, **2006**, *509*, 207–211.
78. Couto, N. D.; Rouboa, A.; Silva, V.; Monteiro, E. ja Bouziane, K., Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas, *Energy Procedia*, **2013**, *36*, 596–606.
79. Bridgwater, A. V., The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*, **1995**, *14*, 631–653.
80. Fan, Y.-T.; Zhang, Y.-H.; Zhang, S.-F.; Hou, H.-W. ja Ren, B.-Z., Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost, *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97*, 500–505.
81. Levin, D. B.; Pitt, L. ja Love, M., Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, *29*, 173–185.
82. Lin, C. Y.; Lay, C. H.; Sen, B.; Chu, C. Y.; Kumar, G.; Chen, C. C. ja Chang, J. S., Fermentative hydrogen production from wastewaters: a review and prognosis, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, *37*, 15632–15642.
83. Azwar, M. Y.; Hussain, M. A. ja Abdul-Wahab, A. K., Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, *31*, 158–73.
84. ElMekawy, A.; Hegab, H. M.; Dominguez-Benetton, X. ja Pant, D., Internal resistance of microfluidic microbial fuel cell: challenges and potential opportunities, *Bioresour. Technol.*, **2013**, *142*, 672–82.
85. Do, M. H.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Liu, Y.; Chang, S. W.; Nguyen, D. D.; Nghiem, L. D. ja Ni, B. J., Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: a mini review, *Sci. Total Environ.*, **2018**, *639*, 910–20.
86. Steinfeld, A., Solar thermochemical production of hydrogen- a review, *Solar Energy*, **2005**, *78*, 603–615.
87. De Falco, M; Marelli, L. ja Iaquaniello, G., *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, Springer, Lontoo, Englanti, 2011.
88. Naterer, G. F.; Dincer, I. ja Zamfirescu, C., *Hydrogen Production from Nuclear Energy*, Springer-Verlag, Lontoo, 2013.

89. Orhan M. F.; Dincer, I. ja Rosen, M., Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copper-chlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 6456–6466.
90. Abanades, S.; Charvin, P.; Lemont, F. ja Flamant, G., Novel two-step SnO₂/SnO water splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, *33*, 6021–6030.
91. Kogan, A., Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products-II, Experimental feasibility study, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, *25*, 739–745.
92. Norbeck, J. M.; Heffel, J. W.; Durbin, T. D.; Tabbara, B.; Bowden, J. M. ja Montani, M. C., *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, USA, 1996, ss. 548.
93. Pettersson, J.; Ramsey, B. ja Harrison, D., A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **2006**, *157*, 28–34.
94. Grigoriev, S. A.; Porembsky, V. I. ja Fateev, V. N., Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, *31*, 171–175.
95. Sørensen, B., *Hydrogen and Fuel Cells, Emerging Technologies and Applications*, Elsevier Academic Press, New York, USA, 2005, ss. 450.
96. Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P.-C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J. ja Blake, D., Renewable Hydrogen Production, *Int. J. Energy Res.*, **2008**, *32*, 379–407.
97. National Academy of Science, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
98. Zheng, Y.; Wang, J.; Yu, B.; Zhang, W.; Chen, J.; Qiao, J. ja Zhang, J., A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 1427–1463.
99. Holleman, A. ja Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. painos, Walter de Gruyter, München, 2007.
100. Xiang, J. B., Progress of Solar Energy Hydrogen Production Technology, *Energy and Conservation*, **2018**, *158*, 67–69.
101. Ameta, R.; Ameta, S. C. ja Solanki, M. S., Photocatalysis. Kirjassa: Ameta, S. C. ja Ameta R. (toim.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Emerging Green Chemical Technology*, 1. painos, Academic Press, New York, USA, 2018, 135–175.

102. Chen, X.; Shen, S.; Guo, L. ja Mao, S. S., Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6503–6570.
103. Sun, Y.; Wang, D.; Bai, S. ja Jia, J.; Quin, Y. ja Jin, J., Study of non-thermal plasma-assisted catalysis for CO oxidation, *Spec. Petrochem.*, **2011**, *28*, 27–31.
104. Mazzarino, I. ja Piccinini, P., Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by supported catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*, 3107.
105. Parmon, V. N., Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology, *Catal. Today*, **1997**, *39*, 137–144.
106. Zhu, S. ja Wang, D., Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1700841.
107. Teichner, S. J., The origins of photocatalysis, *J. Porous Mater.*, **2008**, *15*, 311–314.
108. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. ja Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 69–96.
109. Ghiselli, G.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. ja Mansilla, H. D., Destruction of EDTA using Fenton and Foto-fenton-like reactions under UV-A irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **2004**, *167*, 59–67.
110. Bauer, R.; Waldner, G.; Fallman H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S. ja Maletzky, P., The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment- Novel developments, *Catal. Today*, **1999**, *53*, 131–144.
111. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K. ja Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **2001**, *293*, 269–271.
112. Upadhyaya, S. ja Ollis, D. F., Simple photocatalysis model for photoefficiency enhancement via controlled, periodic illumination, *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 2625–2631.
113. Gaya, U. I., *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands, Dordrecht, Alankomaat, 2014.
114. Herrmann, J.-M.; Guillard, C. ja Pichat, P., Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catal. Today*, **1993**, *17*, 7–20.
115. Guo, S.; Li, X.; Li, J. ja Wei, B., Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems, *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 1343.
116. Rioja-Cabanillas, A.; Valdesueiro, D.; Fernández-Ibáñez, P. ja Byrne, J.A., Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment, *J. Phys. Energy*, **2021**, *3*, 012006.

117. Mao, S.S. ja Shen, S., Hydrogen production: catalysing artificial photosynthesis, *Nat. Photonics*, **2013**, 7, 944–946.
118. Binas, V.; Venieri, D.; Kotzias, D. ja Kiriakidis, G., Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality, *J. Materiomics*, **2017**, 3, 3–16.
119. Mano, T.; Nishimoto, S.; Kameshima, Y. ja Miyake, M., Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 264, 221–229.
120. Mills, A. ja Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1997**, 108, 1–35.
121. Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O. O.; Li, D. ja Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **2010**, 216, 179–182.
122. Tan, H. L.; Denny, F.; Hermawan, M.; Wong, R. J.; Amal, R. ja Ng, Y. H., Reduced graphene oxide is not a universal promoter for photocatalytic activities of TiO₂, *J. Materiomics*, **2017**, 3, 51–57.
123. Song, X. C.; Zheng, Y. F.; Ma, R.; Zhang, Y. Y. ja Yin, H. Y., Photocatalytic activities of Mo-doped Bi₂WO₆ three-dimensional hierarchical microspheres, *J. Hazard Mater.*, **2011**, 192, 186–191.
124. Ju, Y., Synthesis of surface sulfated BiWO with enhanced photocatalytic performance, *Journal Of Environmental Sciences- China*, **2012**, 24, 2180–2190.
125. Zhang, L.; Wang, W.; Zhou, L. ja Xu, H., Bi₂WO₆ Nano- And microstructures: Shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities, *Small*, **2007**, 3, 1618–1625.
126. Alshammari, A.; Jiang, Z. ja Cordova, K. E., Metal Organic Frameworks as Emerging Photocatalysts. Kirjassa: Cao, W. (toim.), *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, IntechOpen, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2016.
127. Wang, R.; Wu, L.; Chica, B.; Gu, L.; Xu, G. ja Yuan Y., Ni(dmgh)₂ complex coupled with metal-organic frameworks MIL-101(Cr) for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation, *J. Materiomics*, **2017**, 3, 58–62.
128. Zhou, H.-C. ja Kitagawa, S., Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5415.

129. Coha, M.; Farinelli, A.; Tiraferri, M.; Minella, M. ja Vione, D., Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research, *Chem. Eng. J.*, **2021**, *414*, 128668.
130. Pan, L.; Vlachopoulos, N. ja Hagfeldt, A., Directly Photoexcited Oxides for Photoelectrochemical Water Splitting, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 4337–4352.
131. Fernandez-Ibanez, P.; McMichael, S.; Rioja Cabanillas, A.; Alkharabsheh, S.; Tolosana Moranchel, A. ja Byrne, J.A., New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation, *Curr. Opin. Chem.*, **2021**, *34*, 100725.
132. Guaraldo, T.T.; Gonçales, V.R.; Silva, B.F.; Torresi, S.I.C. ja Zandoni, M.V.B., Hydrogen production and simultaneous photoelectrocatalytic pollutant oxidation using a TiO₂/WO₃ nanostructured photoanode under visible light irradiation, *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, *765*, 188–196.
133. Amberchan, G.; Lopez, I.; Ehlke, B.; Barnett, J.; Bao, N. Y.; Allen, A.; Singaram, B. ja Oliver, S. R. J., Aluminum Nanoparticles from a Ga-Al Composite for Water Splitting and Hydrogen Generation, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, *5*, 2636–2643.
134. Altuwirqi, R. M.; Baatiyah, B.; Nugali, E.; Hashim, Z. ja Al-Jawhari, H., Synthesis and Characterization of Aluminum Nanoparticles Prepared in Vinegar Using a Pulsed Laser Ablation Technique, *J. Nanomaterials*, **2020**, *2020*, 1–5.
135. Xu, S.; Zhao, X. ja Liu, J., Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2018**, *92*, 17–37.
136. Williams, M., Hydrogen A to Z series: P for Purity, Gen H₂ Discover Hydrogen, 2022, <https://genh2hydrogen.com/hydrogen-a-to-z-series-p-for-purity/> (15.11.2022).
137. Yang, Y.; Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, S. ja Lin, L., Comparison of Hydrogen Specification in National Standards for China, *Conf. Proc. E3S Web.*, 2019, *118*, 03042.
138. Iida, S. ja Sakata, K., Hydrogen Technologies and Developments in Japan, *Clear Energy*, **2019**, *3*, 105–113.
139. Rego de Vasconcelos, B. ja Lavoie, J.M., Recent Advances in Power-to-X Technology for the Production of Fuels and Chemicals, *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 1–24.
140. Universal Industrial Gases, Inc., Hydrogen (H₂) Properties, Uses, Applications – Hydrogen Gas and Liquid Hydrogen, <http://www.uigi.com/hydrogen.html> (13.12.2022).

141. Chen, G.; Liu, S.; Shi, Q.; Gan, J.; Jin, B.; Men, Y. ja Liu, H., Hydrogen-polarized vacuum photolysis system for enhanced destruction of perfluoroalkyl substances, *J. Hazard. Mater. Lett.*, **2022**, *3*, 100072.
142. Gandia, L. M.; Arzamendi, G. ja Diéguez, P. M., *Renewable hydrogen technologies: Production, purification, storage, applications and safety*, 1. painos, Elsevier, Amsterdam, 2013.
143. Züttel, A., Hydrogen storage and distribution systems, *Mitining Adapt. Strat. Glob. Change*, **2007**, *12*, 343–365.
144. Hebling, C., *Renewable Hydrogen for Energy Storage and Mobile Applications*, F-Cell, Stuttgart, 8–9, 2012.
145. Kauranen, P.; Solin, J.; Törrönen, K.; Koivula, J. ja Laurikko, J., Vetytiekartta-Vetyenergian mahdollisuudet Suomelle, *VTT*, **2013**, 1–88.
146. Chalmers, J. M. ja Dent, G., *Industrial analysis with vibrational spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Lontoo, Yhdistynyt kuningaskunta, 1997.
147. Ursúa, A.; Gandia, L. ja Sanchis, P., Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends, *Proc. IEEE*, **2012**, *100*, 410–426.
148. Decourt, B.; Lajoie, B.; Debarre, R. ja Soupa, O., *The hydrogen-based energy conversion FactBook*, The SBC Energy Institute, 2014.
149. Zeng, K. ja Zhang, D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2010**, *36*, 307–326.
150. Koponen, J., *Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems*, pro gradu - tutkielma, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 2015.
151. Wang, N.; Zhang, X.M.; Wang, Y.; Yu, W.X. ja Chan, H.L.W., Microfluidic reactors for photocatalytic water purification, *Lab Chip*, **2014**, *14*, 1074–1082.
152. Vaccari, L.; Birarda, G.; Businaro, L.; Pacor, S. ja Grenzi, G., Infrared microspectroscopy of live cells in microfluidic devices (MD-IRMS): toward a powerful label-free cell-based assay, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 4768–4775.
153. Persichetti, G.; Testa, G. ja Bernini, R., Optofluidic jet waveguide enhanced Raman spectroscopy, *Sens. Actuat. B-Chem.*, **2015**, *207*, 732–739.

154. Li, Y.; Lin, B.; Ge, L.; Guo, H.; Chen, X. ja Lu, M., Real-time spectroscopic monitoring of photocatalytic activity promoted by graphene in a microfluidic reactor, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 28803.
155. Coley, C. W.; Abolhasani, M.; Lin, H. K. ja Jensen, K. F., Material-efficient microfluidic platform for exploratory studies of visible-light photoredox catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 9847–9850.
156. Li, J.; Zhao, F.; Fan, W.; Chen, M. ja Guo, X., Automatic measurement and analysis of kinetics for photocatalytic reactions in continuous microflow, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *447*, 137546.
157. Smith, E. ja Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, 1. painos, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2005.
158. Gordy, W. ja Cook, R. L., *Microwave Molecular Spectra*, 3. painos, John Wiley & Sons, New York, 1984.
159. Brown, J. ja Carrington, A., *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2003.
160. LibreText Chemistry, Rotational Spectroscopy, 2022, bit.ly/3MSw9bv (3.11.2022).
161. McNab, I. R., Rotational Spectroscopy, Theory. Kirjassa: Lindon, J. C. (toim.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, New York, USA, 2000.
162. Du, P.; Schneider, J.; Luo, G.; Brennessel, W. W. ja Eisenberg, R., Visible Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons Catalyzed by Molecular Cobaloxime Catalysts, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4952–4962.
163. Park, H.; Ou, H.-H.; Kang, U.; Choi, J. ja Hoffmann, M. R., Photocatalytic conversion of carbon dioxide to methane on TiO₂/CdS in aqueous isopropanol solution, *Catal. Today*, **2016**, *266*, 153–159.
164. Li, L.; Duan, L.; Wen, F.; Li, C.; Wang, M.; Hagfeldt, A. ja Sun, L., Visible light driven hydrogen production from a photo-active cathode based on a molecular catalyst and organic dye-sensitized p-type nanostructured NiO, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 988.
165. Huber, F. L.; Amthor, S.; Schwarz, B.; Mizaikoff, B.; Streb, C. ja Rau, S., Multi-phase real-time monitoring of oxygen evolution enables in operando water oxidation catalysis studies, *Sustain. Energy Fuels*, **2018**, *2*, 1974.

166. Schwarz, J.; Ilic, A.; Kaufhold, S.; Ahokas, J.; Myllyperkiö, P.; Pettersson, M. ja Wärnmark, K., Simultaneous non-invasive gas analysis in artificial photosynthesis reactions using rotational Raman spectroscopy, *Sustainable Energy Fuels*, **2022**, 19.
167. Cooper, V. G.; May, A. D.; Hara, E. H. ja Knapp, H. F. P., Dicke narrowing and collisional broadening of the $S_0(0)$ and $S_0(1)$ Raman line of H_2 , *Can. J. Phys.*, **1968**, 46, 2019–2023.
168. LibreTexts Chemistry, Vibrational Spectroscopy, 2021, bit.ly/433wUE6 (19.12.2022).
169. Singh, K. S.; Majik, M. S. ja Tilvi, S., Vibrational Spectroscopy for Structural Characterization of Bioactive Compounds, *Compr. Anal. Chem.*, **2014**, 65, 115–148.
170. Sathyanarayana, D.N., *Vibrational Spectroscopy, Theory and Applications*, 1. painos, New Age International (P) Ltd., New Delhi, Intia, 2004.
171. Jones, L., *Inorganic Vibrational Spectroscopy*, 1. painos, Marcel Dekker, Los Alamos, New Mexico, 1971.
172. Rojalin, T., *Konventionaalinen Raman - spektroskopia ja aika – erotteinen Raman-spektroskopia lääkeaineiden ja biomolekyylien tutkimuksessa*, pro gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Helsinki, 2014.
173. Skoog, D. A.; Crouch, S. R. ja Holler, F. J., *Principles of Instrumental Analysis*, 6. painos, Thomson Brooks/Cole, Belmont, Kalifornia, 2007.
174. Housecroft, C. E. ja Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, 3. painos, Pearson Prentice Hall, New York, 2008.
175. Sinko, P. J. *Martins's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6. painos, Lippincott Williams & Wilkins, a Wolters Kluwer business, Baltimore, 2011.
176. Hassing, S., What Is Vibrational Raman Spectroscopy: A Vibrational or an Electronic Spectroscopic Technique or Both?. Kirjassa: Khan, M. (toim.), *Modern Spectroscopic Techniques and Applications*, IntechOpen Ltd., Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2020.
177. Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A. ja Settle, F.A., *Instrumental Methods of Analysis*, 7. painos., CBS Publishers, New Delhi, 1986.
178. Long, D. A., *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, Chichester, Iso-Britannia, 2002.
179. Du, Z.; Zhang, X.; Xi, S.; Li, L.; Luan, Z.; Lian, C.; Wang, B. ja Yan, J., In situ Raman spectroscopy study of synthetic gas hydrate formed by cold seep flow in the South China Sea, *Journal of Asian Earth Sciences*, **2018**, 168, 197–206.
180. Li, L.; Zhang, X.; Luan, Z.; Du, Z.; Xi, S.; Wang, B.; Cao, L.; Lian, C. ja Yan, J., Raman

- vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H₂ up to 400°C and 40 MPa, *J. Raman Spectrosc.*, **2018**, *49*, 1722–1731.
181. Clouter, M. J.; Kieft, H. ja Jain, R. K., Pure vibrational Raman spectra of simple liquids: O₂, N₂, CO, CH₄, CF₄, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 673.
182. Wartewig, S., IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing, Wiley - VHC, Weinheim, Germany, 2003.
183. Harris, D. C. ja Lucy, C. A., *Quantitative Chemical Analysis*, 10. painos, Macmillan International Higher Education, New York, 2020.
184. Mendham, J.; Deney, R. C.; Barnes, J. D. ja Thomas, M. J. K., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 6. painos, Pearson Education Limited, 2000.
185. Hästbacka, K., Kaasukromatografia. Kirjassa: Kivalo, P. (toim.), *Instrumentti-analytiikka 3, Kromatografia, Termoanalyysi*, Teknillisten tieteiden akatemia ry, Jyväskylä, Suomi, 1980, ss. 75.
186. Villalobos, R. ja Nuss, G. R., Measurement of Hydrogen in Process Streams by Gas Chromatography, *ISA Transactions*, **1965**, *4*, 281–286.
187. Sanvely, K. ja Subramaniam, B., Thermal Conductivity Detector Analysis of Hydrogen Using Helium Carrier Gas and HayeSep® D Columns, *J. Chromatogr. Sci.*, **1998**, *36*, 191–196.
188. Weijun, Y., Analytical accuracy of hydrogen measurement using gas chromatography with thermal conductivity detection, *J. Sep. Sci.*, **2015**, *38*, 2640–2646.
189. Toonen, A. ja Loon, R., Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC, Agilent Technologies, 2013, <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3199EN.pdf> (10.2.2023).
190. Valdes, T. I., Electrolyzers and Water: Saving Water, Powering the World with Green Hydrogen, Plug Power Inc., 2022, <https://www.plugpower.com/water-electrolysis-powering-the-world-with-green-hydrogen/> (21.11.2022).
191. Kinnunen, J., *Jätevedenpuhdistus rinnakkaissaostuslaitoksella - esimerkkinä Kinnulan jätevedenpuhdistamo*, opinnäytetyö, Oulun seudun ammattikorkeakoulu, Oulu, 2013.
192. Ritter, L.; Solomon K.; Sibley, P.; Hall, K.; Keen, P.; Mattu, G. ja Linton, B., Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry, *J. Toxicol. Environ. Health, part A*, **2002**, *65*, 1–142.

193. Rögener, F.; Thesus, S.; Chusov, A. ja Lednova, J., How membrane bioreactor technology can help to solve both German and Russian wastewater problems, *Water Security and Climate Change Conference*, Cologne, Germany, 20.09.2017, ss.7.
194. Suomen ympäristökeskus, Jätevedenpuhdistamolla tapahtuu, Vesi.fi, 2019, <https://www.vesi.fi/vesitieto/jatevedenpuhdistamolla-tapahtuu/> (21.11.2022).
195. Laitinen, J.; Nieminen, J.; Saarinen, R. ja Toivikko, S., *Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT), Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot*, Ympäristöministeriö, Helsinki, 2014.
196. Kuokkanen, A. ja Niemelä, A., Jäteveden tertiäärikäsittelyn vaikuttavuus ja käyttökustannukset, Vesitalous 3 / 2014, https://vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/05/Vesitalous_1403_netti_72.pdf (21.11.2022).
197. Arola, K. ja Mänttari, M., *Membraanisoodatuksen hyödyntäminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa, Case: Pirkkalan Särkisalmen jätevedenpuhdistamo*, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Erotustekniikan laboratorio, Lappeenranta, 2013.
198. Alonso, E.; Santos, A.; Solis, G. J. ja Riesco, P., On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment, *Desalination*, **2001**, *141*, 39–51.
199. Lignell, I. ja Rautiainen, J., *Metsä-Sairilan jätevedenpuhdistamon prosessisuunnitelma*, Ramboll Finland Oy, 2015.
200. Fujishima, A. ja Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, *238*, 37–38.
201. Judd, S. ja Jefferson, B., *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier, Oxford, Iso-Britannia, 2003.
202. Shon, H. K.; Phuntsho, S.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Cho, J. ja Kim, J. H., Physico-Chemical Processes for Organic Removal from Wastewater Effluent, *Water and Wastewater Treatment Technologies*, 2005, <https://www.eolss.net/Sample-Chapters/C07/E6-144-07.pdf> (22.11.2022).
203. Lignell, I.; Mikola, A. ja Venejärvi, V., *MBR-opas: MBR-prosessien suunnittelu, ohjaus ja hankinta Suomessa*, Ramboll Finland Oy, 2015.
204. Baker, R., *Membrane Technology and Applications*, 3. painos, John Wiley & Sons, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2012.

205. Pinnekamp, J. ja Friedrich, H., *Membrane Technology for Waste Water Treatment*, 2. painos, Institute of Environmental Engineering of the RWTH Aachen University & Ministry for Environment and Nature Conservation, Agriculture and Consumer Protection of the federal state North Rhine-Westphalia, Saksa, 2003.
206. Zhang, T. C.; Surampalli, R. Y.; Tyagi, R. D.; Kao, C. M.; Ong, S. L. ja Vigneswaran, S., *Membrane technology and environmental applications*, American society of civil engineers, Reston, Virginia, 2012.
207. Li, N. N.; Matsuura, T.; Ho, W. S. W. ja Fane, A. G., *Advanced membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
208. Bunani, S.; Yörükoğlu, E.; Sert, G.; Yüksel, Ü.; Yüksel, M. ja Kabay, N., Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water, *Desalination*, **2013**, *315*, 33–36.
209. Gómez, M.; Plaza, F.; Garralón, G.; Pérez, J. ja Gómez, M. A., A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico – chemical - UV process and macrofiltration-ultrafiltration technologies, *Desalination*, **2007**, *202*, 369–376.
210. Lee, S.; Elimelech, M.; Booa, C. ja Honga, S., Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO), *Journal of Membrane Science*, **2010**, *365*, 34–39.
211. Judd, S., *The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*, 2. painos, Elsevier, Oxford, Iso-Britannia, 2011.
212. Murthy, G. V. P, ja Choudhari, L. B, Treatment Of Distillery Spent Wash By Combined Uf And Ro Processes, *Global NEST Journal*, **2009**, *11*, 235–240.
213. Moresi, M.; Ceccantoni, B. ja Lo Presti, S., Modeling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis, *J. Membr. Sci.*, **2002**, *209*, 405–420.
214. Arsuaga, J. M.; Lopez-Munoz; M. J.; Sotto, A. ja Rosario, G., Retention of phenols and carboxylic acids by nanofiltration/reverse osmosis membranes: Sieving and membrane solute interaction effects, *Desalination*, **2006**, 731–733.
215. Zhao, R. ja Deng, Y., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Rep.i*, **2015**, *1*, 167–176.
216. Parsons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2004.

217. Mantzavinos, D. ja Psillakis, E., Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2004**, *79*, 431–454.
218. Comninellis, C.; Kapalka, A.; Malato, S.; Parsons, S. A.; Poullos, I. ja Mantzavinos, D., Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2008**, *83*, 769–776.
219. Munter, R., Advanced oxidation processes - Current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **2001**, *2*, 59–80.
220. Huang, C.; Dong, C. ja Tang, Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manag.*, **1993**, *13*, 361–377.
221. Al Mayyahi, A. ja Al-Asadi, H. A. A., Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review, *Asian Journal of Applied Science and Technology*, **2018**, *2*, 18–30.
222. Xu, F.; Dan, Z.; Zhao, W.; Han, G. ; Sun, Z. ; Xiao, K. ; Jiang, L. ja Duan, N., Electrochemical analysis of manganese electrodeposition and hydrogen evolution from pure aqueous sulfate electrolytes with addition of SeO₂, *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *741*, 149-156.

LIITTEET

LIITE 1: Vedyn puhtausmäärittäminen kansallisissa standardeissa

LIITE 2: Yleiset vesianalyysitulokset

LIITE 3: ICP-OES (27.3.2023)

LIITE 4: ICP-OES (27.4.2023)

LIITE 5: Sulfaatti- ja fosfaattipitoisuudet

LIITE 6: SEM-kuvat/ Ni-huopa

LIITE 7: SEM-kuvat/ RO-permeaatti

LIITE 8: SEM-kuvat/ AOP-vesi

LIITE 9: SEM-kuvat/ NF-permeaatti

LIITE 10: SEM-kuvat/ Talousvesi

LIITE 11: SEM-kuvat/ MBR-permeaatti

LIITE 12: SEM-kuvat/ Pohjavesi

Standardi	Laatu	Vedyn puhtaus (%)	Epäpuhtaudet (µmol/mol)							
			H ₂ O	O ₂	N ₂	Ar	He	CO	CO ₂	Hiilivedyt (CH ₄)
GB/T 3634.1–2006	Erinomainen laatu	≥99,95	Kastepiste ≤ -43°C	≤ 0,01%	≤ 0,04%		-	-	-	-
	Ensiluokkainen laatu	≥99,50	Ei vapaata vettä	≤ 0,02%	≤ 0,30%		-	-		
	Hyväksytty laatu	≥99,00	Vapaan veden pitoisuus ≤ 100 ml/40 l (kaasupullo)	≤ 0,40%	≤ 0,60%		-	-	-	-
GB/T 3634.2–2011	Puhdas vety	≥99,99	≤ 10	≤ 5	≤ 60	TBD*	-	≤ 5	≤ 5	CH ₄ ≤ 10
	Erittäin puhdas vety	≥99,999	≤ 3	≤ 1	≤ 5	TBD*	-	≤ 1	≤ 1	CH ₄ ≤ 1
	Ultrapuhdas vety	≥99,9999	≤ 0,5	O ₂ +Ar ≤ 0,2	≤ 0,4	O ₂ +Ar ≤ 0,2	-	≤ 0,1	≤ 0,1	CH ₄ ≤ 0,2
GB/T 16942–2009	Laatu I	≥99,9999	< 0,2	< 0,2	< 0,5	-	-	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	Laatu II	≥99,9997	< 0,2	< 0,2	< 2,0	-	-	< 0,2		< 0,2
	Laatu III	≥99,9995	< 0,5	< 0,5	< 2	-	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5
GB/T 37244–2018	Vety polttoaine PEM FCV:t	≥99,97	≤ 5	≤ 5	≤ 100		≤ 300	≤ 0,2	≤ 2	≤ 2

*TBD tarkoittaa toimittajien ja kysyjien määräyksiä.

Standardi	Laatu	Kokonaisriikkiyhdisteet (H ₂ S-pohjainen) (µmol/mol)	Formaldehydi (HCHO) (µmol/mol)	Metaanihappo (HCOOH) (µmol/mol)	Ammoniakki (NH ₃) (µmol/mol)	Kokonaishalogenoidut yhdisteet (halogenoitu ionipohja) (µmol/mol)	Enimmäishiukkaspitoisuus (mg/kg)
GB/T 16942–2009	Laatu I	-	-	-	-	-	TBD
	Laatu II	-	-	-	-	-	TBD
	Laatu III	-	-	-	-	-	TBD
GB/T 37244–2018	Vety polttoaine PEM FCV:t	≤ 0,004	≤ 0,01	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,05	≤ 1

Analyysi	Päivämäärä				
	7.2.2023	14.2.2023	21.2.2023	8.3.2023	29.3.2023
RO-PERMEAATTI					
pH	6,0	6,0	6,1	6,1	6,6
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	28,9	21,8	43,0	48,0	51,8
TDS (mg/l)	29,0	22,0	43,0	48,0	52,0
Resistiivisyys (Ωm)	346,3	459,7	233,0	208,0	193,0
Sameus (NTU)	0,5	0,2	0,3	0,3	0,1
Alkaliteetti (mmol/l)		0,05	0,14	0,17	
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)		0,13			
Fe II (mg/l)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Fe III (mg/l)	<0,01	<0,015	<0,01	<0,01	
Fe kok. (mg/l)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Al (mg/l)	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	
Mn (mg/l)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	
Koliformiset bakteerit (100 ml)		0	0	0	
E. coli (100 ml)		0	0	0	
Enterokokit (100 ml)				0	
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)		5	0		

Analyysi	Päivämäärä				
	7.2.2023	14.2.2023	21.2.2023	8.3.2023	29.3.2023
AOP-VESI	A/C	A	A	B	A/B
pH	6,8 / 6,9	6,9	6,8	6,9	7,1 / 7,1
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	466,7 / 474,3	469,7	481,3	560,3	405,5 / 407,3
TDS (mg/l)	466,0 / 473,7	468,7	481,0	560,0	404,3 / 407
Resistiivisyys (Ωm)	21,5 / 21,1	21,3	20,8	17,9	24,7 / 24,6
Sameus (NTU)	0,5 / 0,3	0,3	0,2	0,3	0,2 / 0,1
Alkaliteetti (mmol/l)		0,66	0,54	1,11	
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)		2,7			
Fe II (mg/l)	<0,01 / <0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Fe III (mg/l)	<0,01 / <0,01	<0,02	<0,01	<0,01	
Fe kok. (mg/l)	0,006 / 0,004	<0,015	<0,01	<0,01	
Al (mg/l)	<0,02 / <0,02	<0,02	<0,02	<0,05	
Mn (mg/l)	0,02 / 0,02	<0,02	<0,005	<0,005	
Koliformiset bakteerit (100 ml)		0	0	0	
E. coli (100 ml)		0	0	0	
Enterokokit (100 ml)				0	
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)		30	10		

Analyysi	Päivämäärä				
	7.2.2023	14.2.2023	21.2.2023	8.3.2023	29.3.2023
NF-PERMEAATTI					
pH	6,7	6,8	6,7	6,9	7,1
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	473,7	461,0	475,3	557,0	417,3
TDS (mg/l)	473,3	460,3	475,0	554,7	416,7
Resistiivisyys (Ωm)	21,1	21,7	21,1	18,0	24,0
Sameus (NTU)	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Alkaliteetti (mmol/l)		0,62	0,53	1,13	
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)		2,7			
Fe II (mg/l)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Fe III (mg/l)	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	
Fe kok. (mg/l)	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Al (mg/l)	<0,02	<0,02	0,03	<0,03	
Mn (mg/l)	0,020	0,070	<0,005	<0,005	
Koliformiset bakteerit (100 ml)		0	0	0	
E. coli (100 ml)		0	0	0	
Enterokokit (100 ml)				0	
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)		>200	0		

Analyysi	Päivämäärä				
	7.2.2023	14.2.2023	21.2.2023	8.3.2023	29.3.2023
MBR-PERMEAATTI					
pH	6,7	6,7	6,7	7,0	7,0
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	683,0	707,3	743,0	862,3	679,7
TDS (mg/l)	682,7	706,3	742,3	861,7	679,0
Resistiivisyys (Ωm)	14,6	14,1	13,5	11,6	14,7
Sameus (NTU)	1,6	1,9	4,2	1,4	0,9
Alkaliteetti (mmol/l)		1,30	1,22	2,61	
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)		6,4			
Fe II (mg/l)	0,07	0,08	0,10	0,08	
Fe III (mg/l)	0,09	0,12	0,13	0,12	
Fe kok. (mg/l)	0,16	0,20	0,23	0,19	
Al (mg/l)	0,04	0,04	0,08	0,05	
Mn (mg/l)	0,1	0,1	0,1	0,07	
Koliformiset bakteerit (100 ml)		>2419,6	>2419,6	>2419,6	
E. coli (100 ml)		980	2420	1553	
Enterokokit (100 ml)				980	
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)		>200	>200		

Analyysi	Päivämäärä		
	14.2.2023	8.3.2023	5.4.2023
TALOUSVESI			
pH	8,1	8,2	6,6
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	226,7	255,3	277,0
TDS (mg/l)	227,0	255,3	276,3
Resistiivisyys (Ωm)	44,1	39,1	36,1
Sameus (NTU)	0,4	1,0	4,5
Alkaliteetti (mmol/l)	0,92	1,03	1,05
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)	4,3		4,2
Fe II (mg/l)	<0,01	<0,01	11,18
Fe III (mg/l)	<0,05	<0,02	0,48
Fe kok. (mg/l)	0,05	0,02	11,66
Al (mg/l)	0,03	<0,05	0,03
Mn (mg/l)	<0,005	<0,005	0,63
Koliformiset bakteerit (100 ml)	0	0	
E. coli (100 ml)	0	0	
Enterokokit (100 ml)			
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)	19		

Analyysi	Päivämäärä		
	14.2.2023	8.3.2023	5.4.2023
POHJAVESI			
pH	6,6	6,5	6,6
Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	289,3	273,3	277,0
TDS (mg/l)	289,0	273,0	276,3
Resistiivisyys (Ωm)	34,6	36,6	36,1
Sameus (NTU)	3,3	3,5	4,5
Alkaliteetti (mmol/l)	1,06	1,02	1,05
Kovuus ($^{\circ}\text{dH}$)	4,5		4,2
Fe II (mg/l)	9,76	8,8	11,18
Fe III (mg/l)	0,34	0,74	0,48
Fe kok. (mg/l)	10,10	9,54	11,66
Al (mg/l)	<0,02	0,03	0,03
Mn (mg/l)	0,66	0,64	0,63
Koliformiset bakteerit (100 ml)	0	0	
E. coli (100 ml)	0	0	
Enterokokit (100 ml)			
Heterotrofinen pesäkeluku (1 ml)	0		

Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
Calb Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
Multi Std 5	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
Multi Std 4	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)	Sm 359.260 (mg/L)	Eu 381.967 (mg/L)
Multi Std 2	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
RO	0,001	-0,004	-0,027	0,000	0,000	-0,004	1,060	0,000
AOP/B	0,001	0,001	-0,024	0,003	0,000	-0,007	10,691	0,000
AOP/A	0,002	-0,004	-0,027	0,003	0,000	0,004	10,689	0,001
NF	0,002	-0,002	-0,014	0,004	0,000	-0,006	10,582	0,000
Talousvesi	0,003	-0,004	-0,035	0,025	0,000	0,002	32,949	0,001
MBR	0,004	0,026	-0,047	0,002	0,000	-0,010	26,077	0,000
Pohjavesi	0,002	0,006	-0,016	0,056	0,000	-0,009	20,233	0,000

Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
Calb Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)				
Multi Std 5	10,000	10,000	10,000	10,000				
Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)						
Multi Std 4	10,000	10,000						
Sample Id	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)	Yb 328.937 (mg/L)	Lu 261.542 (mg/L)
Multi Std 2	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
RO	0,001	0,000	-0,001	-0,003	-0,004	0,003	2,103	0,000
AOP/B	0,000	0,000	-0,001	-0,002	0,004	-0,002	16,298	0,004
AOP/A	0,001	0,000	0,000	-0,001	0,003	-0,002	16,282	0,002
NF	0,001	0,000	-0,002	-0,003	0,004	-0,003	16,046	0,004
Talousvesi	0,002	0,000	-0,001	0,021	0,008	-0,007	4,944	0,003
MBR	0,002	0,000	0,000	0,038	0,012	0,006	31,914	0,004
Pohjavesi	0,004	0,000	-0,002	11,097	0,017	-0,013	5,651	0,002

Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id	Th 283.730 (mg/L)							
Multi Std 2	10,000							
Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
RO	0,269	0,002	8,014	0,001	0,000	0,017	0,016	0,005
AOP/B	2,025	0,021	58,360	0,000	0,008	0,032	0,010	0,049
AOP/A	2,013	0,021	58,426	0,002	0,001	0,032	0,002	0,049
NF	2,017	0,019	57,349	0,000	0,000	0,031	-0,038	0,049
Talousvesi	5,875	0,001	13,686	0,002	-0,005	0,018	-0,033	0,167
MBR	6,209	0,064	86,340	0,004	-0,003	0,046	-0,017	0,122
Pohjavesi	7,141	0,515	13,520	0,012	-0,006	0,023	-0,022	0,181

Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)				
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000				
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)
RO	-0,013	0,010	0,001	0,003	0,078	-0,031	-0,001	-0,001
AOP/B	-0,012	0,029	0,006	0,006	0,099	-0,016	-0,003	-0,007
AOP/A	0,010	-0,008	0,005	0,007	0,096	-0,014	-0,004	-0,011
NF	-0,006	0,019	0,005	0,010	0,097	-0,021	-0,003	-0,015
Talousvesi	-0,016	0,017	0,009	0,002	0,013	-0,028	-0,002	-0,018
MBR	-0,012	-0,009	0,012	0,027	0,111	-0,023	-0,004	-0,022
Pohjavesi	-0,008	0,154	0,013	0,009	0,014	-0,023	-0,006	-0,021

Sample Id	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)
RO	0,012	0,000	0,282	0,724	0,000	0,000	-0,005	0,000
AOP/B	0,049	0,000	0,486	4,518	-0,002	0,000	-0,008	0,001
AOP/A	0,027	0,001	0,498	4,433	-0,008	-0,001	-0,007	0,000
NF	0,041	-0,003	0,753	4,356	-0,011	-0,001	-0,008	0,000
Talousvesi	0,035	0,000	15,265	4,748	-0,008	-0,001	-0,009	0,000
MBR	1,044	0,000	20,673	4,546	-0,010	-0,001	-0,020	0,001
Pohjavesi	0,038	-0,012	15,080	5,662	-0,040	-0,001	-0,008	0,001

Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
RO	0,002	-0,001	0,097	0,003	0,005	0,000	0,000	-0,001
AOP/B	-0,001	-0,001	0,230	0,013	0,032	0,004	-0,001	0,006
AOP/A	-0,002	0,000	0,084	0,012	0,031	0,001	-0,001	0,003
NF	-0,001	0,000	0,229	0,013	0,034	0,004	0,000	0,007
Talousvesi	-0,007	-0,001	0,233	0,032	0,092	0,005	0,000	0,002
MBR	-0,007	-0,001	0,132	0,029	0,096	0,002	-0,001	0,000
Pohjavesi	-0,006	-0,017	0,318	0,010	0,058	-0,001	-0,006	-0,005

Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)
RO	0,003	0,001	0,002	0,002	0,003	-0,001	0,001	0,000
AOP/B	-0,015	0,009	0,000	0,000	0,001	-0,001	-0,003	-0,001
AOP/A	-0,017	0,003	0,000	0,000	0,000	0,003	-0,003	0,000
NF	-0,014	0,013	0,000	0,000	0,001	0,001	-0,002	-0,002
Talousvesi	-0,043	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,006	-0,001
MBR	-0,042	-0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	-0,003	-0,001
Pohjavesi	-0,024	0,045	0,000	0,000	0,001	-0,005	-0,010	0,000

Sample Id	Sm 359.260 (mg/L)	Eu 381.967 (mg/L)	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Sm 359.260 (mg/L)	Eu 381.967 (mg/L)	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)
RO	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,003	0,003
AOP/B	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	-0,002	0,000	0,001
AOP/A	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	-0,001	0,001	0,000
NF	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,001
Talousvesi	-0,001	0,000	0,000	-0,004	0,000	-0,002	0,000	0,001
MBR	-0,002	0,000	0,001	-0,003	0,000	-0,001	0,000	0,001
Pohjavesi	0,001	0,000	0,004	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000

Sample Id	Yb 328.937 (mg/L)	Lu 261.542 (mg/L)	Th 283.730 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000
Sample Id			
Multi Std 3			
Sample Id			
Multi Std 5			
Sample Id			
Multi Std 4			
Sample Id			
Multi Std 2			
Sample Id	Yb 328.937 (mg/L)	Lu 261.542 (mg/L)	Th 283.730 (mg/L)
RO	0,002	0,002	-0,039
AOP/B	0,000	0,000	-0,327
AOP/A	0,000	0,000	-0,322
NF	0,000	0,000	-0,327
Talousvesi	0,000	0,000	-0,837
MBR	0,000	0,000	-0,931
Pohjavesi	0,000	-0,001	-0,994

Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
Multi Std 5	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
Multi Std 4	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Pd 340.458 (mg/L)	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)	Sm 359.260 (mg/L)
Multi Std 2	100,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	As 188,979 (mg/L)	Ba 233,527 (mg/L)	Be 313,107 (mg/L)	Bi 223,061 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)
RO	0,000	-0,007	-0,005	0,002	0,002	0,002	1,008	0,001
AOP/B	0,000	-0,004	-0,005	0,004	0,001	-0,034	12,189	0,001
AOP/A	0,000	-0,008	-0,013	0,004	0,000	-0,030	12,150	0,000
NF	0,001	0,003	-0,025	0,005	0,000	-0,022	11,911	0,002
Talousvesi	0,001	0,000	-0,030	0,023	0,000	-0,012	28,186	0,002
MBR	0,001	0,020	-0,002	0,004	0,000	-0,024	28,912	0,001
Pohjavesi	0,000	0,008	-0,032	0,066	0,000	-0,036	22,785	0,001

Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)			
Multi Std 5	10,000	10,000	10,000	10,000	1,000			
Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)						
Multi Std 4	10,000	10,000						
Sample Id	Eu 381.967 (mg/L)	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)	Yb 328.937 (mg/L)
Multi Std 2	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	In 230,606 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Li 670,784 (mg/L)
RO	0,000	0,001	0,003	-0,001	0,004	0,001	1,603	0,000
AOP/B	-0,001	0,001	0,000	-0,001	0,004	0,005	13,079	0,006
AOP/A	0,000	0,000	0,000	-0,005	0,005	-0,001	12,971	0,005
NF	0,000	0,000	-0,002	-0,002	0,005	0,004	12,785	0,003
Talousvesi	0,000	-0,001	0,001	0,058	0,007	-0,008	4,087	0,002
MBR	0,001	0,000	0,000	0,055	0,010	-0,001	19,410	0,002
Pohjavesi	0,005	0,000	-0,002	12,167	0,007	-0,012	5,811	0,002

Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id	Lu 261.542 (mg/L)	Th 283.730 (mg/L)						
Multi Std 2	10,000	10,000						
Sample Id	Mg 285,213 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Rb 780,023 (mg/L)	Se 196,026 (mg/L)	Sr 407,771 (mg/L)
RO	0,237	0,005	6,305	0,003	0,008	0,025	0,000	0,006
AOP/B	2,187	0,029	45,212	0,000	0,003	0,036	-0,030	0,062
AOP/A	2,156	0,029	45,354	0,001	-0,004	0,033	-0,030	0,062
NF	2,127	0,027	44,696	0,002	0,004	0,032	-0,004	0,060
Talousvesi	4,851	0,003	11,467	0,001	0,004	0,022	-0,037	0,137
MBR	6,152	0,090	68,292	0,004	-0,001	0,038	-0,024	0,153
Pohjavesi	7,843	0,750	14,708	0,013	0,001	0,029	-0,057	0,198

Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)			
Multi Std 3	10,000	10,000	10,000	10,000	0,100			
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Tl 190,801 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	V 290,880 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Mo 202,031 (mg/L)	Nb 309,418 (mg/L)
RO	0,004	-0,010	0,002	0,005	0,048	0,001	0,001	0,009
AOP/B	0,007	-0,007	0,006	0,012	0,060	-0,012	-0,004	0,002
AOP/A	0,008	-0,011	0,006	0,015	0,060	-0,012	-0,002	-0,001
NF	0,007	-0,011	0,005	0,017	0,059	0,002	-0,003	-0,004
Talousvesi	0,003	-0,017	0,012	0,004	0,005	-0,009	-0,005	-0,005
MBR	0,004	-0,013	0,015	0,021	0,062	-0,012	-0,005	-0,009
Pohjavesi	-0,008	-0,018	0,018	0,012	0,008	-0,014	-0,008	-0,009

Sample Id	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	P 213,617 (mg/L)	Re 197,248 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ta 226,230 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)	W 207,912 (mg/L)	Zr 343,823 (mg/L)
RO	0,006	0,004	0,248	1,159	0,001	0,001	0,002	0,002
AOP/B	-0,006	0,003	0,664	6,861	-0,004	0,001	0,001	0,001
AOP/A	-0,001	0,002	0,662	6,855	0,000	0,000	-0,003	0,000
NF	0,000	0,001	0,856	6,714	-0,004	0,000	-0,003	0,000
Talousvesi	-0,016	0,001	13,305	5,544	-0,002	-0,001	-0,009	0,000
MBR	0,041	0,002	21,169	7,329	-0,009	0,000	-0,009	0,000
Pohjavesi	-0,029	-0,013	16,641	8,731	-0,045	0,000	-0,005	0,000

Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Au 267.595 (mg/L)	Hf 277.336 (mg/L)	Ir 205.222 (mg/L)	Pd 340.458 (mg/L)	Pt 265.945 (mg/L)	Rh 343.489 (mg/L)	Ru 240.272 (mg/L)	Sb 206.836 (mg/L)
RO	0,011	0,002	-0,019	0,000	0,003	0,008	0,004	-0,004
AOP/B	0,002	-0,001	0,345	0,000	0,032	0,003	0,001	-0,003
AOP/A	-0,002	0,000	0,107	0,000	0,031	0,003	-0,001	-0,009
NF	0,003	-0,001	0,106	0,000	0,037	0,001	0,000	-0,014
Talousvesi	-0,007	-0,001	0,195	0,000	0,079	-0,002	0,000	-0,011
MBR	-0,004	0,000	0,129	0,000	0,092	0,003	0,000	-0,006
Pohjavesi	-0,005	-0,020	0,278	0,000	0,043	0,001	-0,004	-0,006

Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Sn 189.927 (mg/L)	Te 214.281 (mg/L)	Sc 361.383 (mg/L)	Y 371.029 (mg/L)	La 408.672 (mg/L)	Ce 413.380 (mg/L)	Pr 422.293 (mg/L)	Nd 406.109 (mg/L)
RO	-0,001	0,029	0,001	0,004	0,005	0,003	0,003	0,006
AOP/B	-0,017	0,035	0,000	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002
AOP/A	-0,022	0,055	-0,002	0,001	0,001	0,003	-0,001	0,000
NF	-0,021	0,047	-0,002	0,000	0,001	0,002	-0,002	0,002
Talousvesi	-0,032	0,038	-0,003	0,000	0,000	0,002	-0,002	0,001
MBR	-0,034	0,044	-0,003	0,000	0,000	0,002	-0,002	0,001
Pohjavesi	-0,030	0,042	-0,003	0,000	0,001	-0,004	-0,010	0,001

Sample Id	Sm 359.260 (mg/L)	Eu 381.967 (mg/L)	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sample Id								
Multi Std 3								
Sample Id								
Multi Std 5								
Sample Id								
Multi Std 4								
Sample Id								
Multi Std 2								
Sample Id	Sm 359.260 (mg/L)	Eu 381.967 (mg/L)	Gd 342.247 (mg/L)	Tb 350.917 (mg/L)	Dy 353.170 (mg/L)	Ho 339.898 (mg/L)	Er 349.910 (mg/L)	Tm 346.220 (mg/L)
RO	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,002	0,004
AOP/B	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,003
AOP/A	0,001	0,001	0,000	-0,001	0,001	0,000	0,001	0,002
NF	0,001	0,000	0,000	-0,002	0,001	0,000	0,001	0,000
Talousvesi	0,001	0,000	0,000	-0,005	0,000	-0,001	0,000	0,001
MBR	0,001	0,000	0,000	-0,004	0,000	-0,001	0,000	0,000
Pohjavesi	0,002	0,000	0,006	-0,004	-0,001	0,000	-0,001	0,000

Sample Id	Yb 328.937 (mg/L)	Lu 261.542 (mg/L)	Th 283.730 (mg/L)
Calib Blank 1	0,000	0,000	0,000
Sample Id			
Multi Std 3			
Sample Id			
Multi Std 5			
Sample Id			
Multi Std 4			
Sample Id			
Multi Std 2			
Sample Id	Yb 328.937 (mg/L)	Lu 261.542 (mg/L)	Th 283.730 (mg/L)
RO	0,004	0,005	-0,033
AOP/B	0,003	0,002	-0,335
AOP/A	0,001	0,001	-0,337
NF	0,001	0,000	-0,330
Talousvesi	0,000	0,000	-0,804
MBR	0,000	0,000	-1,027
Pohjavesi	0,000	-0,001	-1,167

ICP 27.3.2023

Sulfaattipitoisuus S (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)
RO	0,282 0,844271638
AOP/B	0,486 1,457545786
AOP/A	0,498 1,49213356
NF	0,753 2,256492048
Talousvesi	15,265 45,7342782
MBR	20,673 61,93521398
Pohjavesi	15,080 45,17924091

Fosfaattipitoisuus P (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)
RO	0,012 0,038274159
AOP/B	0,049 0,149769369
AOP/A	0,027 0,082073653
NF	0,041 0,124922146
Talousvesi	0,035 0,107481898
MBR	1,044 3,20277506
Pohjavesi	0,038 0,117851883

ICP 27.4.2023

Sulfaattipitoisuus S (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)
RO	0,248 0,7431
AOP/B	0,664 1,9895
AOP/A	0,662 1,9836
NF	0,856 2,5649
Talousvesi	13,305 39,8668
MBR	21,169 63,4304
Pohjavesi	16,641 49,8627

Fosfaattipitoisuus P (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)
RO	0,006 0,018
AOP/B	0,000 0,000
AOP/A	0,000 0,000
NF	0,000 0,000
Talousvesi	0,000 0,000
MBR	0,041 0,1257
Pohjavesi	0,000 0,000

