

# **Liuenneen hiilidioksidin in-line-määritys prosessilinjasta**

Liangyu Chen

## **Sähkötekniikan korkeakoulu**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi  
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 10.10.2016.

**Työn valvoja:**

Prof. Arto Visala

**Työn ohjaaja:**

DI Arttu Leinonen

Tekijä: Liangyu Chen

Työn nimi: Liuenneen hiilidioksidin in-line-määrittäminen prosessilinjasta

Päivämäärä: 10.10.2016

Kieli: Suomi

Sivumäärä: 8+72

Sähkötekniikan ja automaation laitos

Professuuri: AS-84 Automaatiotekniikka

Työn valvoja: Prof. Arto Visala

Työn ohjaaja: DI Arttu Leinonen

Tässä työssä tutkittiin liuenneen hiilidioksidin pitoisuuden in-line-määrittämismenetelmää prosessiteollisuuden tarpeisiin. Menetelmässä mitattava neste erotetaan membraanilla kuivasta mittatilasta, josta pitoisuus määritellään huoneilman hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen tarkoitetulla analysaattorilla. Tutkimus tehtiin K-Patents Oy:n tiloissa Vantaalla työtä varten suunnitellulla mittausastialla.

Tutkimukseen valittiin ei-huokoisia polymeerimembraaneja, jotka olivat taustatutkimuksen perusteella parhaiten soveltuvat kyseiseen sovellukseen. Membraanien suorituskykyä ja mekaanista kestävyyttä tutkittiin luottamalla puhdasta hiilidioksidia deionisoituun veteen eri lämpötiloissa ja paineissa. Mittaukset suoritettiin jaksoittain siten, että mittaustila puhdistettiin ensin puhtaalla ilmalla, jonka jälkeen hiilidioksidin annettiin virrata mittaustilaan ja sen hiilidioksidipitoisuuden kasvua seurattiin.

Menetelmään liittyvää laskentaa varten luotiin membraanien hiilidioksidin läpäisy malli, jonka tarkoitus on kuvata mitattavan nesteen hiilidioksidipitoisuuden ja mittaustilan pitoisuuden kasvunopeuden yhteyttä. Laboratoriokokeiden tulosten perusteella määritettiin vakiot, joilla pitoisuus saadaan laskettua kokeissa käytetyillä membraaneilla. Mittatiedot kerättiin K-Patents Oy:n kehittämällä sulautetulla tiedonkeruuelektronikalla, joka oli yhteydessä tietokoneeseen, johon tiedot tallennettiin ja jolla niiden analysointi suoritettiin.

Tässä työssä kehitetyllä menetelmällä saatiin määritettyä nesteen hiilidioksidipitoisuus membraanin erottamasta mittaustilasta kohtuullisella tarkkuudella, joskin parannettavaa on erityisesti membraanin suorituskyvyssä korkeissa paineissa. Menetelmään perustuvan in-line-prosessimittalaitteen kehittäminen on mahdollista tutkimalla uusia membraanivaihtoehtoja, kehittämällä laitteen mekaanisia ominaisuuksia, ja selvittämällä mallin lämpötilariippuvuudet.

Avainsanat: Hiilidioksidi, in-line-määrittäminen, polymeeri, membraani, laadunvalvonta

Author: Liangyu Chen

Title: In-line measuring of dissolved carbon dioxide

Date: 10.10.2016

Language: Finnish

Number of pages: 8+72

Department of Electrical Engineering and Automation

Professorship: AS-84 Automation Technology

Supervisor: Prof. Arto Visala

Advisor: M.Sc. (Tech.) Arttu Leinonen

A method for in-line measuring of dissolved carbon dioxide for process industries was developed in this thesis. In the method a semipermeable membrane is used to separate process liquid from a dry measure chamber, where the measuring is done using a room air carbon dioxide probe. The research was done in K-Patents Oy's laboratory in Vantaa, Finland using the test vessel designed for this work.

Non-porous polymer membranes were selected as the most suitable for this application based on literature research. Their performance and mechanical durability was studied by dissolving carbon dioxide gas into deionized water in different temperatures and pressures. The measurements were done in periods that can be divided into two stages: first the measurement chamber was purged with dry air and then the changes in concentration of the carbon dioxide was measured and analyzed.

A model for the carbon dioxide permeation was created for calculating the carbon dioxide concentration indirectly. The model connects the concentration in the measured liquid and the concentration changes in the measure chamber. Data from the sensors was collected by using electronics designed by K-Patents and they were connected to a computer where the actual analyzing was done. The analyzed experiment results were used to define constants in the permeation model.

The method created in this thesis was proven to work but it is noted that its accuracy needs improvements. Especially membranes' performance in high pressures must be improved. However, the method is promising and an in-line process sensor implementing this carbon dioxide measurement method is possible to develop by exploring better membrane materials, improving sensor's mechanical properties and defining the model's temperature dependencies.

Keywords: Carbon dioxide, in-line measuring, polymer, membrane,  
quality control

## Esipuhe

Haluan kiittää K-Patents Oy:tä mahdollisuudesta tehdä tämä diplomityö sekä erityisesti ohjaajaani Arttu Leinosta valtavasta avusta koko prosessin aikana. Kiitokset kuuluvat myös Tuomo Lautamäelle avusta mittausastian suunnittelussa.

Kokonaisuudessaan työn valmistumiseen meni lähes vuosi, joten erityisesti vaikeina aikoina on tarvittu ystävien ja perheen tukea. Tutkimusta on ollut erittäin mielenkiintoista ja opettavaista tehdä, kun tietää, että tutkimus liittyy oikeaan tuotekehitysprojektiin.

Lopuksi haluan vielä kiittää lukion matematiikan opettajaa sanoista, jotka aikoinaan valmistivat meidät tulevaan koitokseen, ja jotka kuuluvat seuraavasti: “olette opiskelijoita eli ette edes vielä ihmisiä”. Nyt opiskelijaelämä on takana ja on aika aloittaa eläminen!

Helsingissä, 20.9.2016

Liangyu Chen

# Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoriaa</b>	<b>3</b>
2.1	Laadunvalvonta tehdasprosesseissa . . . . .	3
2.1.1	Laadunvalvonnan haasteita . . . . .	4
2.1.2	Määrittymenetelmät . . . . .	4
2.1.3	Näytteistävä määrittäminen . . . . .	5
2.1.4	Jatkuva määrittäminen . . . . .	6
2.2	Taitekerroin . . . . .	7
2.2.1	Liuksen taitekerroin . . . . .	9
2.2.2	Kokonaisuudesta . . . . .	11
2.3	Refraktometria . . . . .	12
2.3.1	Refraktometri . . . . .	14
2.3.2	Refraktometri teollisuudessa . . . . .	14
2.4	Hiilidioksidin liukeneminen veteen . . . . .	15
2.4.1	Henryn vakion lämpötilariippuvuus . . . . .	17
2.4.2	Hiilidioksidin reaktio veden kanssa . . . . .	18
2.5	Membraanitekniikka . . . . .	19
2.5.1	Ominaisläpäisevyys ja selektiivisyys . . . . .	20
2.5.2	Läpäisymekanismit . . . . .	22
2.5.3	Absorptio-diffuusiomalli . . . . .	23
2.5.4	Membraani nesteen ja kaasun rajapinnassa . . . . .	24
2.5.5	Orgaaniset membraanit . . . . .	27
2.5.6	Epäorgaaniset membraanit . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Hiilihapotettujen juomien laadunvalvonta prosessissa</b>	<b>29</b>
3.1	Hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen nesteestä . . . . .	29
3.2	Kaasun erottaminen nesteestä . . . . .	30
3.3	Hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen ilmasta . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Koelaitteisto</b>	<b>32</b>
4.1	Mittauslaitteisto . . . . .	32
4.1.1	Mittausastia . . . . .	32
4.1.2	Mittausstila . . . . .	34
4.1.3	Hiilidioksidianalysointorit . . . . .	35
4.1.4	Muut anturit . . . . .	37
4.1.5	Membraanit . . . . .	38
4.2	Mittaus tiedon keräys . . . . .	38
4.2.1	Digitaaliset viestit . . . . .	39
4.2.2	Analogiset viestit . . . . .	40
4.3	Mittaus tiedon käsittely . . . . .	40

<b>5</b>	<b>Laboratoriokokeet</b>	<b>41</b>
5.1	Alustavat kokeet . . . . .	41
5.1.1	Hiilidioksidin liuotus . . . . .	41
5.1.2	Membraanimateriaalien soveltuvuus . . . . .	43
5.1.3	Hiilidioksidipitoisuuden kasvu mittaustilassa . . . . .	45
5.1.4	Membraanien ja veden molekyylien kulkeutumisen vastusten suhde . . . . .	47
5.1.5	Pumpun nopeuden vaikutus hiilidioksidin liuotukseen . . . . .	49
5.2	Varsinaiset kokeet . . . . .	50
5.2.1	Käytettyjen menetelmien kuvaus . . . . .	50
5.2.2	Pitoisuuden laskennallinen määrittäminen . . . . .	51
5.2.3	Referenssimittaus . . . . .	51
5.2.4	Membraanien tutkiminen . . . . .	51
5.2.5	Paineen vaikutus . . . . .	52
5.2.6	Lämpötilan vaikutus . . . . .	52
5.3	Hiilidioksidin läpäisyn malli . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Tulokset &amp; tulosten käsittely</b>	<b>55</b>
6.1	Mittaustulokset . . . . .	55
6.2	Mittausten toistettavuus . . . . .	59
6.3	Algoritmi pitoisuuden laskemiseen . . . . .	59
6.4	Membraanin kalibrointi . . . . .	61
<b>7</b>	<b>Tulosten arviointi ja aiheen rajaaminen</b>	<b>62</b>
7.1	Astian soveltuvuus . . . . .	62
7.2	Mittausprosessin virheet . . . . .	62
7.3	Mittavirheet . . . . .	63
7.4	Laskennassa tehdyt yksinkertaistukset . . . . .	63
7.5	Tutkimus- ja parannusehdotukset . . . . .	65
7.5.1	Riippumattomuus nesteen virtausnopeudesta . . . . .	66
7.5.2	Membraanien kostumisen vähentäminen . . . . .	66
7.5.3	Mittausvasteen nopeuttaminen . . . . .	66
7.5.4	Parempi malli hiilidioksidin läpäisylle . . . . .	67
7.5.5	Membraanien ominaisuuksien lämpötilariippuvuus . . . . .	67
<b>8</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>68</b>

## Symbolit

$\alpha$	keskipolarisoituvuus
$\alpha_{A,B}$	arvon $A$ ja $B$ suhde
$\gamma_L$	nesteen pintajännitys
$\Delta H^\ominus$	liuoksen entalpian muutos
$\Delta c_t$	hiilidioksidipitoisuuden keskimääräinen muutos ajassa $t$
$\Delta c(t)$	hiilidioksidipitoisuuden muutosnopeus ajanhetkellä $t$
$\varepsilon_r$	suhteellinen permittiivisyys
$\theta$	nesteen ja pinnan kohtaamiskulma
$\theta_a$	valon tulokulma rajapintaan $a - b$
$\theta_b$	valon lähtökulma rajapinnasta $a - b$
$\theta_c$	valon kokonaisheijastuksen kriittinen kulma
$\mu_r$	suhteellinen permeabiliteetti
$\rho_i$	aineen $i$ tiheys, $\rho = \frac{m}{V}$
$\rho_{m,i}$	aineen $i$ molaaritiheys, $\rho_m = \frac{n}{V}$
$\chi_m$	magneettinen susceptibiliteetti
$A$	pinta-ala
$A_i$	aineen $i$ molaarinen refraktiivisuus/yhden moolin kokonaispolarisoituvuus
$c$	valon nopeus tyhjiössä, $\approx 3 \times 10^8$ m/s
$c_g$	kaasun konsentraatio nesteessä
$c_i$	aineen $i$ konsentraatio, $c_i = \frac{n_i}{V}$
$D$	diffuusiokerroin, $(\frac{m^2}{s})$
$d_{max}$	membraanin huokosten halkaisija
$E_d$	diffuusion aktivointienergia
$E_p$	läpäisevyyden näennäinen aktivointienergia
$H_s$	liukenemisen entalpiamuutos, kts. $\Delta H^\ominus$
$H^{cp}$	Henryn vakio, $(\frac{mol}{m^3 \cdot Pa})$
$J$	molaarinen virtaus, $(\frac{mol}{m^2 \cdot s})$
$k_m$	membraanin läpäisevyyttä kuvaava kerroin, $(\frac{ppm}{s \cdot kPa})$
$K_H$	hydrataatioreaktion tasapainovakio
$l$	paksuus
$M$	aineen moolimassa
$N$	molekyylä per yksikkötilavuus
$n_i$	aineen $i$ ainemäärä, $n_i = \frac{m}{M}$
$n$	valon taitekerroin
$N_A$	Avogadron vakio, $= 6,022 \times 10^{23}$
$P$	ominaisläpäisevyys, $(\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa})$
$p_g$	kaasun osapaine
$Q$	kaasun kokonaisvirtaus, $(\frac{mol}{s})$
$R$	ideaalikaasun kaasuvakio, $= 8,314\,459\,8 \frac{m^3 \cdot Pa}{K \cdot mol}$
$R_i$	materiaalin $i$ molekyylien kulkeutumisen vastus, $(\frac{m^2 \cdot s \cdot Pa}{mol})$
$S$	liukoisuuskerroin, kts. $H^{cp}$

$T$	lämpötila Kelvineinä
$V_{m,i}$	aineen $i$ molaaritulavuus, $V_m = \frac{V}{n}$
$v$	valon nopeus väliaineessa
$\bar{V}_i$	aineen $i$ molaaritulavuus tietyssä liuottimessa
$x_i$	aineen $i$ konsentraatio-osuus
Å	Ångström, pituuden yksikkö, $= 1 \times 10^{-10}$ m

## Lyhenteet

<i>CAN</i>	Controller Area Network
<i>FD</i>	Full-Duplex
<i>HD</i>	Half-Duplex
<i>NIRS</i>	Near-Infrared Spectroscopy
<i>NMR</i>	Nuclear Magnetic Resonance
<i>MVE</i>	Multiple Volume Expansion
<i>OSI – malli</i>	Open Systems Interconnection Reference Model
<i>PI</i>	Process Instrument
<i>PTFE</i>	Polytetrafluorieteeni, kauppanimi Teflon
<i>PVDF</i>	Polyvinylideeni fluoridi
<i>PP</i>	Polypropeeni
<i>UART</i>	Universal Asynchronous Receiver/Transmitter



# 1 Johdanto

Tehtaassa valmistetun tuotteen laadun suhteen on monia vaatimuksia, jotka voivat olla asiakkaiden, valmistajan itse, viranomaisten tai jonkun muun tahon, kuten valmistettavan tuotteen lisenssin omistajien, asettamia. Laadukkaan ja hyväksytyyn tuotteen valmistaminen vaatii jatkuvaa laadunseurainta useassa vaiheessa tuotantoa ja mahdollisten virheiden havaitseminen ajoissa voi säästää merkittävästi kuluja tai jopa pelastaa koko tuote-erän.

Prosessiteollisuudessa tuote virtaa putkistoissa ja sen laatua seurataan analysointilaitteilla, joita voi olla esimerkiksi eri laboratoriolaitteet tai suoraan tehdaslinjoihin asennettavat anturit. Laboratorioanalysointilaitteilla on perinteisesti saatu hyvin tarkkoja tuloksia, mutta niiden vasteaika on hyvin suuri ja analysointilaitteet voivat poiketa tehdasprosessin todellisista olosuhteista. Tämän takia teollisuudessa on pyritty siirtymään paikan päällä suoritettaviin mittauksiin. Teknologian kehitys on mahdollistanut suoraan prosessiputkesta määrittävien analysointilaitteiden kehittämisen. Mahdollisimman lähellä todellista prosessia tehty mittaukset antavat tarkemman kuvan tuotteen tilasta ja mahdollistaa jatkuva-aikaisemman seurannan.

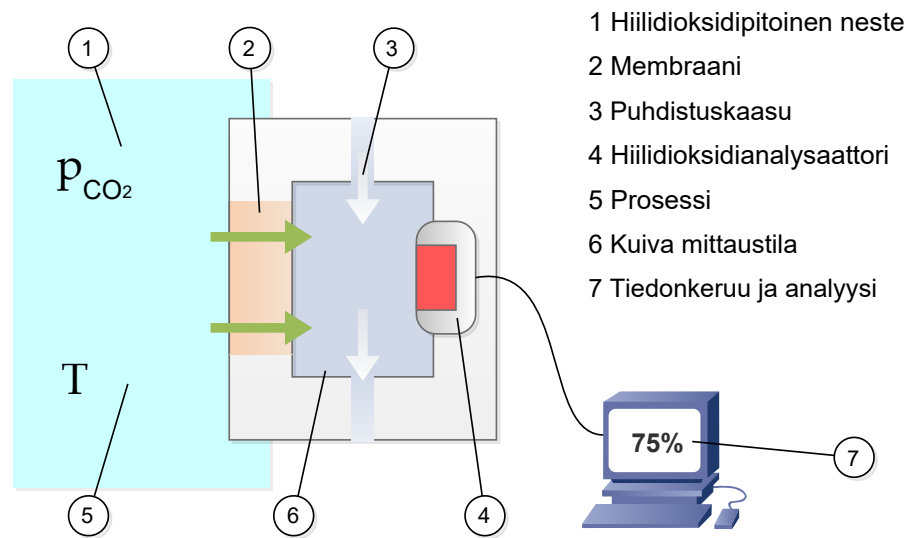
Virvoitusjuomien tärkeimpiä ominaisuuksia ovat sokeripitoisuus, maku, liuennon hiilidioksidin määrä ja ulkonäkö. Sokeripitoisuus on mahdollista määrittää refraktometrillä, joka perustuu nesteen taitekertoimen mittaamiseen. Nesteen taitekertoimeen vaikuttaa kuitenkin kaikki siihen liuenneet aineet, joten muun muassa liuennut hiilidioksidi voi aiheuttaa epätarkkuutta sokeripitoisuuden määrittämisessä. Sen lisäksi että hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen on itsessään tärkeä mittatieto, se voi olla hyödyksi myös muiden pitoisuuksien määrittämisessä. Tätä varten halutaan kehittää menetelmä juoman hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseksi suoraan prosessilinjasta.

Liuennon hiilidioksidin pitoisuuden voi määrittää joko suoraan nesteestä tai tuomalla se kaasufaasiin määritettäväksi. Jälkimmäinen menetelmä perustuu siihen, että tasapainotilanteessa nesteestä vapautuvan ja siihen liukenevan kaasun siirtymisnopeus rajapinnassa on yhtä suuri. Kaasun nestefaasin osahöyrynpaineen ja kaasufaasin osapaineen suhde on vakio, joten liuennon hiilidioksidin pitoisuuden saa selville määrittämällä kaasun hiilidioksidipitoisuus. Tässä työssä kaasun erottaminen tehdään membraanin kautta ja analyysi kaupallisesti saatavilla olevalla ilman hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen tarkoitettulla analysointilaitteella.

Membraanitekniikka on yleisesti tunnettu menetelmä kaasujen erottamiseen nesteestä ja niitä voi olla sekä orgaanisia ja epäorgaanisia että huokoisia tai ei-huokoisia. Membraanimateriaalin ja -rakenteen valinnalla voidaan vaikuttaa sekä sen kykyyn läpäistä tiettyjä kaasuja ja pidättää toisia että kuinka hyvin se pystyy pidättämään nestettä.

Tutkimusta varten valittiin kolme sopivaa membraanimateriaalia ja niiden soveltuvuutta liuennon hiilidioksidin määrittämiseen testattiin työtä varten suunnitellulla mitta-astialla. Membraanien valinnassa kiinnitettiin eniten huomiota niiden ja veden väliseen vuorovaikutukseen, koska membraanin kostuminen voi aiheuttaa muutoksia suorituskykyyn ja veden läpäisy voi aiheuttaa ongelmia mittalaitteille.

Ennen varsinaisia kokeita tehtiin sarja alustavia kokeita astian toimivuuden varmistamiseksi ja oikeiden parametrien valitsemiseksi varsinaisia kokeita varten.



**Kuva 1:** Tässä työssä tutkittavan liuenteen hiilidioksidin pitoisuuden määrittämenetelmän periaate.

Alustavien kokeiden perusteella muotoiltiin lopullinen koesuunnitelma ja kehiteltiin hiilidioksidin läpäisyn malli, jolla kuvataan hiilidioksidin siirtymistä mitattavasta nesteestä mittaustilaan. Mallin avulla voidaan laskea mittaustuloksista hiilidioksidin pitoisuus prosessinesteessä.

Tämän työn lopputuloksena oli toimiva hiilidioksidipitoisuuden määrittämismenetelmä, joka havainnollistetaan kuvassa 1. Sen toimivuus todennettiin laboratoriokokeissa, jossa tutkittiin luodun mallin tarkkuutta ja mittaustulosten toistettavuutta. Kokeiden tuloksista tehtiin johtopäätös, että menetelmä on soveltuva liuenteen hiilidioksidin pitoisuuden määrittämiseen rajatuissa olosuhteissa. Tulosten analyysissä ilmi tulleisiin ongelmakohtiin tulee kiinnittää huomiota jatkotutkimuksissa ja prosessimittalaitteen prototyyppejä kehitettäessä.

## 2 Teoriaa

Virvoitusjuomateollisuudessa tuotteen sokeripitoisuutta mitataan refraktometrillä nesteen taitekertoimen avulla ja juoman hiilidioksidipitoisuutta mitataan erillisellä analysaattorilla. Todellisuudessa kaikki nesteeseen liuenneet aineet, muun muassa kaasut, vaikuttavat taitekertoimeen, ja täten aiheuttavat virheitä sokeripitoisuuden määrittämisessä. Tämän työn tarkoitus on kehittää menetelmä hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen, jota voidaan käyttää muiden mittausten tarkkuuden parantamiseksi.

Tässä työssä keskitytään prosessiteollisuuteen, jossa tuote kulkee nestemäisenä tai kaasumaisena putkistoissa jossakin vaiheessa valmistusta. Putkea, jossa suurin osa tuotteesta kulkee, kutsutaan pääputkeksi tai päälinjaksi, ja siitä haarautuvia pienempiä putkia kutsutaan sivuputkiksi tai sivulinjaksi.

### 2.1 Laadunvalvonta tehdasprosesseissa

Tehtaiden tavoite on tuottaa mahdollisimman tasalaatuista, laatuvaatimusten mukaisia tuotteita mahdollisimman tehokkaasti ja vähillä kuluilla. Laatuvaatimukset voivat olla joko tehtaan, tuotteen tilaajan tai viranomaisien asettamia rajoituksia tai vaatimuksia. Vaatimusten tarkkailusta ja tuotannon ohjaamisesta vaatimukset täyttävien tuotteiden valmistamiseksi puhutaan yleisesti laadunvalvontana, mutta se voidaan jakaa edelleen seuraaviin menetelmiin: laadunvalvontaan (Quality Control), laadunvarmistukseen (Quality Assurance) ja prosessinohjaukseen (Process Control).

Edellä esitellyt laadunvalvontaprosessit suoritetaan kaikissa vaiheissa tuotantoa. Prosessinohjaus on osa tehdasautomaatiota ja sen tarkoitus on ohjata prosessia reaaliaikaisten mittausten perusteella halutun lopputuloksen saavuttamiseksi. Kyseessä on matalimman tason mittauksesta ja ohjauksesta, joka voi yksinkertaisimmillaan tarkoittaa esimerkiksi lämpötilan mittaamista ja lämmityksen säätämistä.

Laadunvarmistusta tehdään analyttisen kemian menetelmin tuotantovaiheessa, jotta virheet voidaan havaita mahdollisimman aikaisin ja tehdä tarvittavat korjaukset prosessinohjauksen parametreihin. Laadunvalvonta käsittää varmistuksen sekä lähtöaineiden että lopullisen tuotteen laadusta ja vaatimusten täyttämistä ennen kuin ne otetaan vastaan tai toimitetaan eteenpäin, ja sitä voidaan suorittaa samoin menetelmin kuin laadunvarmistusta. [1]

Laadukkaan tuotteen valmistamisen lisäksi tehtaiden tavoitteina on myös muun muassa tehokkuuden parantaminen ja toimintaympäristön pitäminen turvallisena. Tehokkuuden parantamiseen liittyy raaka-aineiden käytön, virheellisten tuotteiden, ja reaktiojätteiden määrän minimoiminen. Näihin voidaan päästä lyhentämällä näytteenottoon, sen kuljetukseen ja analyysiin kuluva aikaa. Toimintaympäristö voidaan pitää turvallisena sekä infrastruktuurille että henkilöstölle seuraamalla vaarallisten olosuhteiden muodostumista.

Teollisuudessa on ennen ollut tapana luottaa tehtaan ulkopuolella sijaitseviin laboratorioihin laadunvalvonnassa, koska joidenkin suureiden määrittäminen on ollut mahdollista vain laboratorio-olosuhteissa. Uusien materiaalien, optisten komponenttien, membraanitekniikoiden, parempien venttiilien ja suodattimien sekä älykkäiden, ympäristön muutoksia kompensoivien analysaattoreiden avulla on pystytty kehittä-

mään uusia prosessianalyysimenetelmiä [2]. Parempien anturitekniikoiden tullessa markkinoille teollisuudessa on siirrytty yhä enemmän paikan päällä suoritettaviin mittauksiin [3]. Ulkoisia laboratorioita käytetään kuitenkin edelleen säännöllisesti mittaustulosten jäljitettävyyden varmistamiseksi.

Monissa varhaisissa paikan päälle siirretyissä antureissa oli ilmaisimien, joita työntekijät kävivät lukemassa ja tarkastamassa ympäri tehdasta. Aidosti älykäs mittausjärjestelmä vaatisi kuitenkin anturin yhteyteen lähettimen, joka siirtää mittatiedon keskitettyyn valvomoon. Lähettimeen voidaan yleensä asettaa hälytysrajoja, joiden avulla virhetilanteisiin voidaan reagoida nopeammin. Etävalvottu järjestelmä toimii parhaiten, kun käytetään mahdollisimman toimintavarmaa ja vähän huoltoa vaativaa teknologiaa. [2]

### 2.1.1 Laadunvalvonnan haasteita

Laadunvalvonnassa haasteina ovat muun muassa viiveet, näytteenoton toteutus, oikean informaation tulkitseminen mittatiedoista ja määritettyjen tietojen hyödyntäminen prosessinohjauksessa [4]. Ne ovat läsnä lähes kaikissa tapauksissa, mutta erityisesti tuotteen reaaliaikaisessa määrittämisessä viiveiden osuus muuttuu merkittäväksi. Viiveitä syntyy esimerkiksi ohjauksessa, sekoittumisessa, reaktioissa ja mittauksessa. Haasteet hankaloittavat tuotteen pitämistä tasalaatuisena ja voi aiheuttaa virheitä tuotteissa.

Liian myöhään havaittu virhe voi johtaa koko tuotantoerän uudelleenvalmistukseen [3]. Kemian prosesseissa aineita joudutaan usein käsittelemään ongelmajätteinä ja niiden vaarallisuus ympäristölle on arvioitava, mikä voi olla kallista. Tämän takia teollisuudessa ollaan usein valmiita panostamaan reaaliaikaisiin mittalaitteisiin, jotta vältetään ylimääräiset riskit ja tappiot.

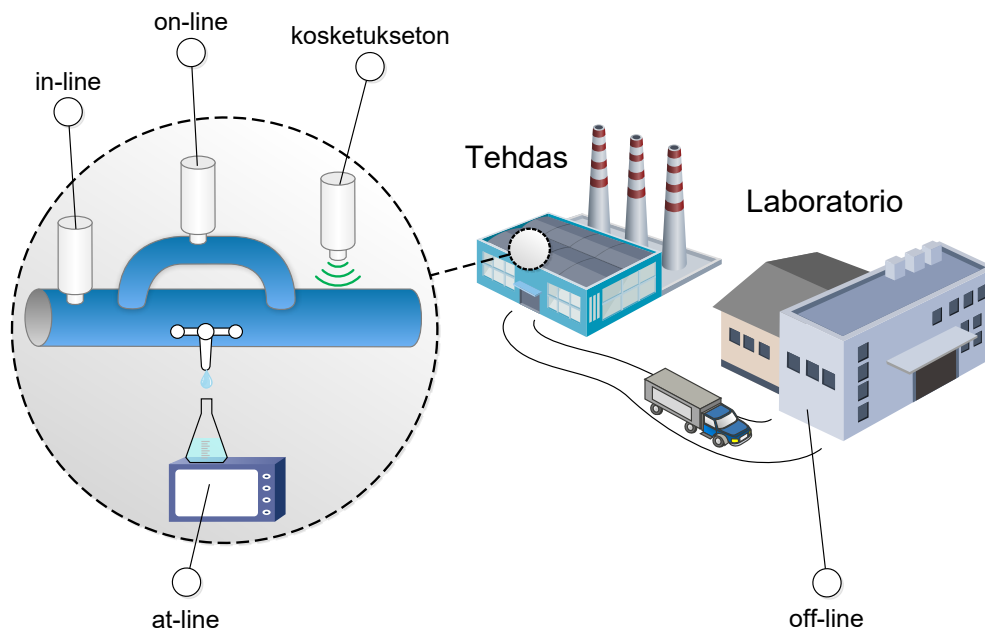
Suurin osa prosessianalyysissä esiintyvistä ongelmista liittyy näytteenkäsittelyyn, joten siihen on kiinnitettävä paljon huomiota. Todellista tilannetta vastaavan näytteen saaminen prosessista ei ole itsestään selvä tehtävä, vaan vaatii huolellisen näytteenkäsittelyn ja analyysin. Tämän takia näytteenkäsittelyn teknologiaan ja suunnitteluun on panostettu paljon. [2]

### 2.1.2 Määrittämenetelmät

Määrittämenetelmät voidaan jaotella näytteistäviin ja jatkuviin määrittäksiin. Näyteistykseällä tarkoitetaan tässä tapauksessa tapahtumaa, jossa tuotetta otetaan, joko automaattisesti tai manuaalisesti, pois prosessilinjasta erilliseen näyteastiaan analysoitavaksi. Sen sijaan jatkuvassa mittauksessa anturin mittapää on suoraan yhteydessä tuotteeseen prosessilinjassa. Eri määrittämenetelmät on havainnollistettu kuvassa 2.

Näytteistävät menetelmät jaetaan edelleen off-line- ja at-line-määrittäykseen. Näissä näytteenotto tehdään manuaalisesti tai korkeintaan puoliautomaattisesti, ja analyysi suoritetaan erillisellä laitteella. Off-line-määrittäys tehdään välittömän tuotantotilan ulkopuolella sijaitsevassa laboratorioissa, kun taas at-line-määrittäyksessä laboratorio tai analyysin suoritettava laitteisto sijaitsee samoissa tiloissa tuotannon kanssa. [3]

Jatkuviin menetelmiin kuuluvat on-line-, in-line- ja kosketukseton määrittäys. Jatkuvissa menetelmissä määrittäys tehdään suoraan prosessivirrasta ilman erillistä esi-



**Kuva 2:** Prosessianalyysimenetelmät jaoteltuna näytteenoton ja analyysin perusteella.

käsittelyä siten, että on-line-analysointori mittaa määrittystä varten rakennetusta sivulinjasta ja in-line-laite suoraan päälinjasta. Kosketukseton analyysi voidaan tehdä joko sivu- tai päälinjasta hyödyntäen jotain fysikaalista ilmiötä, joka ei vaadi suoraa kosketusta prosessituotteeseen. [3] Jatkuviissa menetelmissä näytteistykseällä tarkoitetaan elektronista näytteistystä, eikä sitä pidä sekoittaa aikaisemmin mainittuun määrittämenetelmäjaotteluun.

### 2.1.3 Näytteistävä määrittä

Off-line- ja at-line-menetelmissä näytteenotto tapahtuu manuaalisesti tai puoliautomaattisesti ottamalla näyte erilliseen näyteastiaan, ja analysointi suoritetaan erillisessä laboratoriossa [3]. Kuljetukseen ja näytteen valmisteluun kuluva aika sekä joidenkin analyysien kesto takia näytteenoton ja analyysin valmistumisen välinen aika on usein pitkä, tietyissä tilanteissa päiviä [5]. Tuotantoa ei yleensä pidetä odotustilassa tätä aikaa, vaan tuotetta pidetään väliivarastossa, kunnes sen laatu voidaan varmistaa.

Off-line-määrittäksessä laboratorio sijaitsee tuotantotilan välittömän läheisyyden ulkopuolella, eli esimerkiksi toisessa rakennuksessa tai se voi olla ulkopuolinen keskitetty laboratorio. Näytteet tutkitaan laitteistolla, jonka käyttö vaatii koulutetun henkilökunnan. Tämän kaltaiseen ratkaisuun voidaan päätyä, jos tarvittava määrittästaajuus on pieni, ja on järkevämpää keskittää laboratorio ja muut resurssit käyttöasteen maksimoimiseksi. Tämä tarkoittaa sitä, että laitteet ovat yleensä yleiskäyttöisiä ja näytteen tutkiminen vaatii enemmän esikäsitteilyä. [6]

At-line-määrittelyllä pyritään ratkaisemaan joitakin off-line-määrittelyksen ongelmia. Tutkimuslaitteiston sijainti lähellä prosessia mahdollistaa nopeamman mitausvasteen ja paremman hallinnan koko näytteenkäsittelyprosessista. At-line-analyysaattorit ja -menetelmät ovat usein optimoitu tietyn prosessin tarpeisiin, mikä yksinkertaistaa analyysiprosessia ja vähentää kuluja. [6]

Manuaaliseen näytteenkäsittelyyn sisältyy useita ongelmia ja riskejä, jotka on otettava huomioon analyysiprosessin suunnittelussa. Kontaminaatoriski on aina läsnä kun käsitellään prosessivirrasta poistettua näytettä, eli vaarana on vieraiden aineiden joutuminen näytteeseen. Myös prosessiyhde pitää suunnitella siten, että sinne ei pääse prosessiin kuulumattomia aineita näytteenoton yhteydessä. Lisäksi jokainen analyysikerta hävittää tuotetta, koska tutkimuslaitteet vaativat aina tietyn määrän näytettä jokaista analyysiä varten.

Laboratoriossa ei aina pystytä määrittämään todellista tilannetta prosessiputkessa, koska muun muassa lämpö- ja paineolosuhteet voivat olla analyysin aikana erilaiset prosessiin nähden [1]. Olosuhteita pyritään kuitenkin kompensoimaan, mutta yleensä se on melko hankalaa. Jotkin reaktiot voivat jatkua näytteen kuljetuksen aikana, mikä voi vaikuttaa näytteen edustavuuteen tai aiheuttaa vaaratilanteita kuljetuksessa.

Edellä mainittujen syiden takia näytteistävät menetelmät eivät sovellu prosessituotteen jatkuvaan reaaliaikaiseen seuraamiseen, vaan paremminkin aineen koostumuksen ja rakenteen määrittämiseen [4] tai lopullisen tuotteen laadun varmistamiseen. Manuaalinen näytteenotto ja näytteen analyysi erillisillä laboratoriolaitteilla on hidasta ja kallista, joten tarvetta nopeammalle ja automatisoidummalle laadunvalvonnalle on olemassa.

#### 2.1.4 Jatkuva määrittely

Näytteistävän määrittelyksen tekniikoiden ongelmien korjaamiseksi on kehitetty analyysaattoreita, jotka mittaavat suoraan prosessivirrasta ilman näytteen tuomista ulkoiselle mittalaitteelle. On-line- ja in-line mittauksista suorittavan analyysaattorin mittapää on kosketuksissa prosessissa kulkevaan nestemäiseen tai kaasumaiseen tuotteeseen. Näitä osia, jotka ovat kosketuksissa prosessissa kulkevaan aineeseen, kutsutaan kostuviksi osiksi. [4]

On-line- ja in-line-analyysaattoreiden tyypillisiä ominaisuuksia ovat nopea mitausvaste ja lyhyt näytteenottoväli. Korkealla mittaustaajuudella voidaan päästä tilanteeseen, jossa yhteen mittaussykliin kuluva aika on hyvin lyhyt verrattuna prosessin muutoksiin kuluvaan aikaan, mikä mahdollistaa tarkemman prosessin seurannan ja sitä kautta tehokkaamman prosessin ohjauksen. On-line- ja inline-määrittelyllä säästetään kuljetus- ja henkilöstökustannuksia, jolloin käyttökustannukset pienenevät. Usein käyttökustannuksia tärkeämpi hyöty tulee kuitenkin paremmasta prosessitehokkuudesta, raaka-aineiden säästöstä ja ennen kaikkea laadukkaamman tuotteen valmistuksesta, kun tehtaissa siirrytään käyttämään jatkuva-aikaisia menetelmiä. [3]

On-line- ja in-line-antureiden asennuspaikka voi aiheuttaa ongelmia niiden kestävyys- ja huollettavuuden suhteen. Sensorit asennetaan suoraan prosessiputkiin, jolloin voivat ne altistua mekaaniselle tärinälle ja korkealle lämpötilalle. Tämän takia prosessimittalaitteilta vaaditaan hyvää mekaanista ja kemiallista kestävyttä, ja

niiden on toimittava pitkään luotettavasti ja huoltovapaana. [4] In-line-antureiden huoltamisessa täytyy ottaa huomioon se, että ne on asennettu suoraan päälinjaan, jolloin huolto vaatii yleensä tuotannon keskeyttämisen. Tämän takia huollot pyritään ajoittamaan säännöllisiin huoltoseisokkeihin. On-line-anturit voidaan eristää muusta järjestelmästä, joten niiden huolto voidaan suorittaa vapaammin.

Laboratorio- ja prosessianalysointilaitteiden erilaisten ominaisuuksien takia näytteistävät ja jatkuva-aikaiset menetelmät soveltuvat eri asioiden määrittämiseen. Esimerkiksi aineen rakenteen tai seossuhteen määrittämisessä off-line-menetelmät ovat korvaamattomia, kun taas in-line- ja on-line-menetelmät soveltuvat paremmin laatuparametrien tarkkailuun, kuten jonkin aineen konsentraatioon lopullisessa tuotteessa. Tästä syystä lähellä prosessia suoritettua jatkuvaa määrittämistä käytetään usein osana reaaliaikaista prosessinohjausta. [4]

Uusia menetelmiä eri pitoisuuksien jatkuvaan on-line- ja in-line-määrittämiseen tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti [3]. Viime aikoina on tehty tutkimuksia, joissa pyritään kehittämään in-line-menetelmiä määrittämään suureita, joita on aikaisemmin ollut mahdollista määrittää vain off-line-menetelmillä. Yksi esimerkki on bakteerien biomassan määrän tutkiminen bakteerien hapenkulutuksen ja hiilidioksidin tuotannon avulla. [7].

Kosketukseton määrittäminen on erikoistapaus in-line- ja on-line-määrittämisestä, sillä se perustuu jonkin langattoman ilmiön hyödyntämiseen, jolloin suoraa kosketusta tuotteeseen ei tapahdu. Esimerkkejä kosketukseton määrittämisen tekniikoista ovat röntgen, ultraääni, ydinmagneettinen resonanssi (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), infrapunaemissio tai lähi-infrapunaspektroskopia (Near-Infrared Spectroscopy, NIRS) [8].

Kosketuksettomalla määrittämisellä on useita etuja verrattuna in-line- ja on-line-menetelmiin. Kontaminaatioriski asennuksen, määrittämisen ja huollon aikana voidaan välttää johtuen anturin sijainnista prosessilinjan ulkopuolella. Samasta syystä kosketukseton anturi ei aiheuta prosessivirtaan häiriöitä, eikä se välttämättä altistu prosessin aggressiivisille olosuhteille. Laitte voidaan asentaa ja poistaa häiritsemättä prosessia, joten huolto voidaan tehdä ilman, että prosessia tarvitsee pysäyttää sen ajaksi.

## 2.2 Taitekerroin

Taitekerroin kuvaa aineiden optista ominaisuutta taittaa valoa, kun valo siirtyy aineesta toiseen. Valo kuvataan yleensä sähkömagneettisena aaltoliikkeenä, jolla on tietty amplitudi, aallonpituus ja värähtelykulma. Aineen taitekerroin ( $n$ ) määritellään valon nopeuden tyhjiössä suhteena valon nopeuteen kyseisessä aineessa kaavan 1 mukaan.

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

jossa  $c$ , valon nopeus tyhjiössä  
 $v$ , valon nopeus väliaineessa

Einsteinin yleisen suhteellisuusteoria mukaan valon nopeus väliaineessa on korkeintaan yhtä suuri kuin valon nopeus tyhjiössä, joten taitekerroin ei voi olla pienempi kuin yksi. Määritelmän mukaisesti tyhjiölle taitekerroin on yhtäsuuri kuin yksi. Aine on sitä optisesti tiheämpää mitä hitaammin valo etenee sen lävitse. [9]

Maxwellin yhtälöiden mukaan valon nopeus väliaineessa voidaan kirjoittaa aineen suhteellisen permittiivisyyden ja permeabiliteetin avulla [10]. Valon nopeus väliaineessa on esitetty kaavassa 2.

$$v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad (2)$$

jossa  $\varepsilon_r$ , aineen suhteellisen permittiivisyys  
 $\mu_r$ , aineen suhteellisen permeabiliteetti

Suhteellinen permeabiliteetti kuvaa aineen kykyä ylläpitää magneettikenttää sisällään suhteessa tyhjiöön. Sama ilmiö voidaan kuvata myös magneettisella susceptibiliteetillä, joka on aineen magnetoituman ja ulkoisen magneettikentän voimakkuuden suhde. Näiden suureiden välinen suhde toisiinsa on esitetty kaavassa 3. [9]

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (3)$$

jossa  $\chi_m$ , magneettinen susceptibiliteetti

Ei-magneettisten aineiden, kuten erityisesti tässä työssä käsiteltävien veden, ilman, hiilidioksidin ja polymeerien, magneettinen susceptibiliteetti on hyvin pieni (veden  $\chi_m \approx -12 \times 10^{-6}$ ) eli suhteellinen permeabiliteetti on hyvin lähellä yhtä [11]. Tässä tapauksessa jälkimmäinen voidaan approksimoida yhdeksi, joten taitekertoimen kaava supistuu yhtälöiden 1 ja 2 avulla kaavaksi 4. [12]

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (4)$$

Aineen suhteellinen permittiivisyys kuvaa aineen kykyä kompensoida siihen kohdistuvaa sähköistä kenttää suhteutettuna tyhjiöön. Nesteissä kääntyilevät pooliset molekyylit kompensoivat ulkoista sähköistä kenttää ja niiden määrä vaikuttaa suhteelliseen permittivyyteen. Yksittäisten molekyylien polaarisuus ei kuitenkaan ole merkityksellistä, sillä tutkittaessa suuria joukkoja molekyyliä keskipolarisoituvuuden ( $\alpha$ ) määrittäminen riittää. Se voidaan tehdä yhtälön 5 avulla.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (5)$$

jossa  $N$ , molekyyliä per yksikkötilavuus

Yhdistämällä kaavat 4 ja 5, saadaan johdettua sen ensimmäisten keksijöidensä



mukaan nimetty Lorenz-Lorentzin yhtälö 6. [12]

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (6)$$

Yhden moolin aineen kokonaispolarisoituvuus ( $A_i$ ) voidaan laskea molekyylin keskipolarisoituvuudesta kaavalla 7.

$$A_i = \frac{4\pi}{3} N_a \alpha \quad (7)$$

jossa  $N_a$ , Avokadron vakio,  $6,022 \times 10^{23}$

Tätä kutsutaan myös molaariseksi refraktiivisuudeksi ja se on yleensä käytännöllisempi suure kuin yhden molekyylin keskipolarisoituvuus. Yhdistelemällä yhtälöt 6 ja 7 molaarinen refraktiivisuus voidaan esittää kaavan 8 muodossa. [12]

$$A_i = \frac{N_a}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (8)$$

Moolitiheys ( $\rho_m$ ) kertoo ainemäärän yksikkötilavuudessa ja sillä on seuraavanlaiset yhteydet muihin suureisiin puhtaiden aineiden tapauksessa, kuten kaavassa 9 on esitetty. Näistä jälkimmäisin pätee ideaalikaasuille. [12]

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{N_a}{N} = \frac{M}{\rho} = \frac{RT}{p_g} \quad (9)$$

jossa  $M$ , aineen moolimassa  
 $\rho$ , aineen tiheys

Yhdistämällä yhtälöt 8 ja 9 Lorenz-Lorentzin yhtälö muotoutuu yhtälöksi 10. [12]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = A_i \rho_m \quad (10)$$

Puhtaan aineen taitekertoimella on siis yhteys aineen molaariseen refraktiivisuuteen ja moolitiheyteen. Havaitaan myös, että poolisilla ja tiheillä aineilla on suuri taitekerroin.

### 2.2.1 Liuoksen taitekerroin

Edellä esitetty teoria pätee puhtaiden aineiden taitekertoimelle. Liuoksessa molekyylit kuitenkin yleensä vuorovaikuttavat muihin molekyyliin eri tavalla kuin puhtaissa aineissa. Usein aineet eivät liukene kaikkiin liuottimiin additiivisesti, eli yhden tilavuusyksikön ainetta lisääminen liuottimeen ei aina lisää liuoksen kokonais-

tilavuutta yhdellä tilavuusyksiköllä. Täten liuoksen moolitiheys käyttäytyy myös epäadditiivisesti. Tässä osiossa tarkastellaan liuoksen taitekertoimen määrittämistä.

Liuoksen molaarinen refraktiivisuus ( $A_l$ ) eli yhden moolin aineen kokonaispolari-soituvuus muodostuu sen komponenttien molaaristen refraktiivisuuksien painotetun summan avulla kaavan 11 mukaisesti.

$$A_l = \sum_{i=1}^n x_i A_i \quad (11)$$

jossa  $x_i$ , aineen  $i$  osakonsentraatio  
 $A_i$ , aineen  $i$  molaarinen refraktiivisuus

Aineen osakonsentraatio on määritelty kaavassa 12.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (12)$$

jossa  $n_i$ , liuenneen aineen  $i$  ainemäärä  
 $n_{tot}$ , liuoksen kokonaisainemäärä

Liuoksen moolitiheys on moolitilavuuden käänteisluku. Yhteys on esitetty kaavassa 13. Moolitilavuus on tilavuus, jonka yksi mooli ainetta vie.

$$\rho_{m,l} = \frac{1}{V_{m,l}} \quad (13)$$

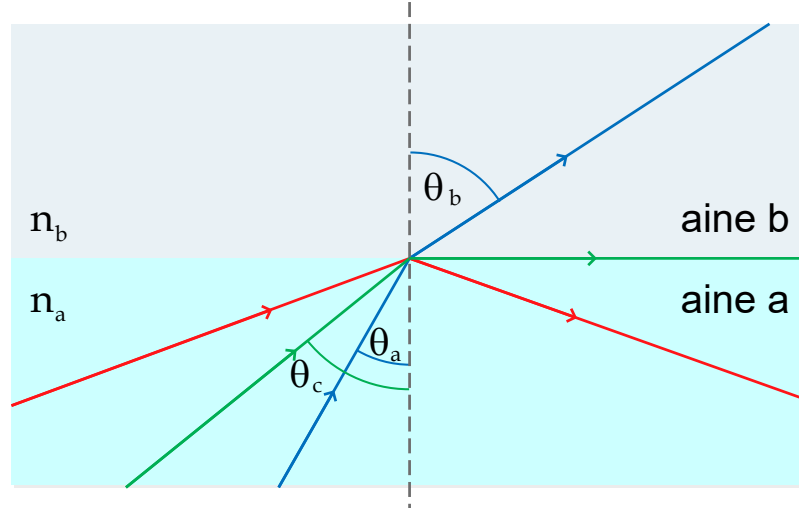
jossa  $\rho_{m,l}$ , aineen moolitiheys  
 $V_{m,l}$ , aineen moolitilavuus

Liuoksessa molekyylit voivat asettua lomittain toisiinsa nähden tai reagoida toistensa kanssa, joten liuoksen tilavuus ei ole välttämättä additiivinen. Tilavuuden kasvu ei myöskään ole välttämättä lineaarista, vaan riippuu liuoksen konsentraatiosta. Tästä syystä aineen moolitilavuus määritellään aina aine-liuotin-kohtaisesti ja ilmoitetaan tilavuuden muutoksena kun yksi mooli ainetta lisätään puhtaaseen liuottimeen. Liuoksen moolitilavuus voidaan määrittää kaavan 14 avulla.

$$V_{m,l} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i \quad (14)$$

jossa  $\bar{V}_i$ , aineen  $i$  molaaritilavuus kyseisessä liuottimeessa

Liuoksen taitekerroin voidaan määrittää kaavalla 15, joka on saatu yhdistelemällä kaavat 10, 11, 13 ja 14. [13]



**Kuva 3:** Sinisen säteen tulokulma on pienempi, vihreän tulokulma on sama ja punaisen tulokulma on suurempi kuin kriittinen kulma,  $\theta_c$ .

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i A_i}{\sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i} \quad (15)$$

Optisella alueella taitekerroin kuvastaa ainoastaan elektronista polarisaatiota, johon molekyylien väliset voimat eivät vaikuta merkittävästi. Tämän takia liuoksen taitekertoimen approksimaatiolle voidaan esittää kaava 16. [13]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_{i=1}^n x_i A_i \rho_{m,i} \quad (16)$$

Tämä approksimaatio on tarkka pienillä liukoisuuksilla ja kun liuoksen tilavuus on additiivinen [14]. Liuoksen taitekerroin voidaan siis laskea, jos tiedetään liuottimen ja siihen liuenneiden aineiden taitekertoimet ja konsentraatiot.

### 2.2.2 Kokonaisheijastuminen

Valon kulkusuunta voi muuttua kun se saapuu vinosti rajapintaan, jossa väliaineen taitekerroin muuttuu. Ilmiö perustuu valon aaltoluonteen aiheuttamaan destruktiiviseen interferenssiin itsensä kanssa sen kulkunopeuden muuttuessa. Tässä työssä syitä tälle ilmiölle ei kuitenkaan käsitellä enempää.

Valon tulo- ja lähtökulma määritellään pinnan normaalin suhteen, kuten kuvassa 3 on havainnollistettu. Valon taittumiselle pätee Snellin laki, joka on esitetty kaavassa 17 [9].

$$\frac{\sin \theta_a}{\sin \theta_b} = \frac{n_b}{n_a} \quad (17)$$

jossa  $\theta_a$ , valon tulokulma aineesta  $a$   
 $\theta_b$ , valon lähtökulma aineessa  $b$   
 $n_a$ , aineen  $a$  taitekerroin  
 $n_b$ , aineen  $b$  taitekerroin

Valo taittuu normaalista ulospäin, kun se siirtyy optisesti tiheämmästä aineesta harvempaan. Tästä syystä tulokulman ollessa tiettyä kulmaa suurempi, taittunut säde alkaa kulkea pinnan suuntaisesti (lähtökulma on  $90^\circ$ ) ja tätä suuremmilla kulmilla tapahtuu niin kutsuttu kokonaisheijastuminen, jolloin valo ei etene toiseen aineeseen. Kyseistä rajakulmaa kutsutaan kokonaisheijastuksen kriittiseksi kulmaksi, joka voidaan määrittellä kaavalla 18. [15]

$$\sin \theta_c = \frac{n_b}{n_a}, \text{ kun } n_a > n_b \quad (18)$$

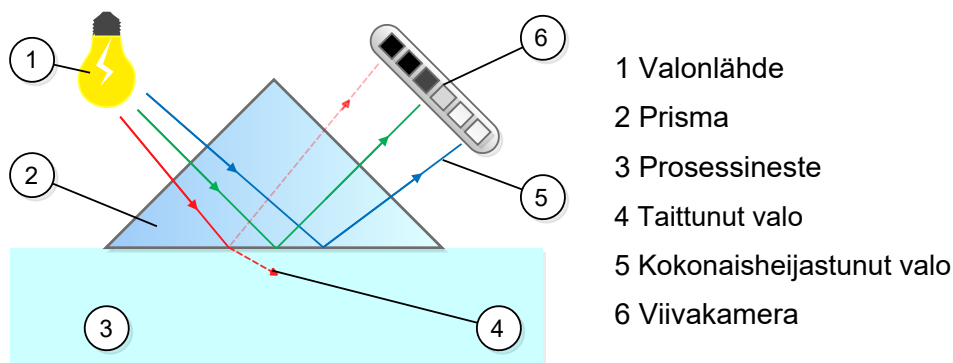
Kokonaisheijastuneelle valolle pätee heijastuslaki eli tulevan ja kokonaisheijastuneen valon kulma pinnan normaalin suhteen on sama [9].

## 2.3 Refraktometria

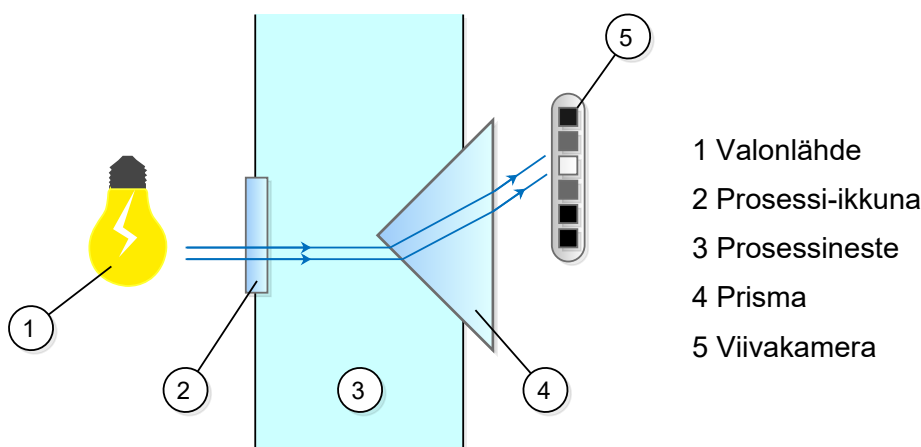
Refraktometria tarkoittaa menetelmää aineen taitekertoimen mittaamiseen ja se perustuu nimensä mukaisesti valon taittumiseen. Taitekerroin voidaan määrittää esimerkiksi hyödyntämällä valon kokonaisheijastumista kahden aineen rajapinnan välillä tai valon taittumista mitattavan aineen läpi. Valon taittumisesta puhutaan enemmän osiossa 2.2.

Menetelmät voidaan jakaa kahteen pääluokkaan: kokonaisheijastukseen perustuviin tai vastavalomenetelmiin. Kokonaisheijastukseen perustuvissa menetelmissä pääosa valosta heijastuu rajapinnasta takaisin ja ilmaisimella on asennettu samalle puolelle mitattavaa ainetta kuin valonlähde. Vastavalomenetelmissä sen sijaan valo kulkee näytteen läpi ja sen ominaisuuksia, kuten kulmaa tai intensiteettiä, tutkitaan mitattavan aineen toisella puolella olevalla ilmaisimella.

Kokonaisheijastukseen perustuvissa menetelmissä valonsäteet kohtaavat prisman ja mitattavan aineen rajapinnan eri kulmissa ja riippuen kokonaisheijastuksen rajakulmasta, osa valonsäteistä heijastuu ja osa taittuu. Yksi kokonaisheijastukseen perustuva menetelmä on niin kutsuttu sisäisen heijastuksen menetelmä, joka on esitetty kuvassa 4. Siinä eri kulmista tulevat valonsäteet kohtaavat prisman ja mitattavan aineen rajapinnan. Kriittistä kulmaa loivemmissä kulmissa tulevat säteet kokonaisheijastuvat takaisin prismaan ja siitä edelleen ilmaisimelle, kun jyrkemmistä kulmista tulevat taittuvat rajapinnan läpi prisman ulkopuolelle. Ilmaisimelle muodostuu valon ja varjon raja, josta voidaan päätellä mitattavan aineen taitekerroin. [16]



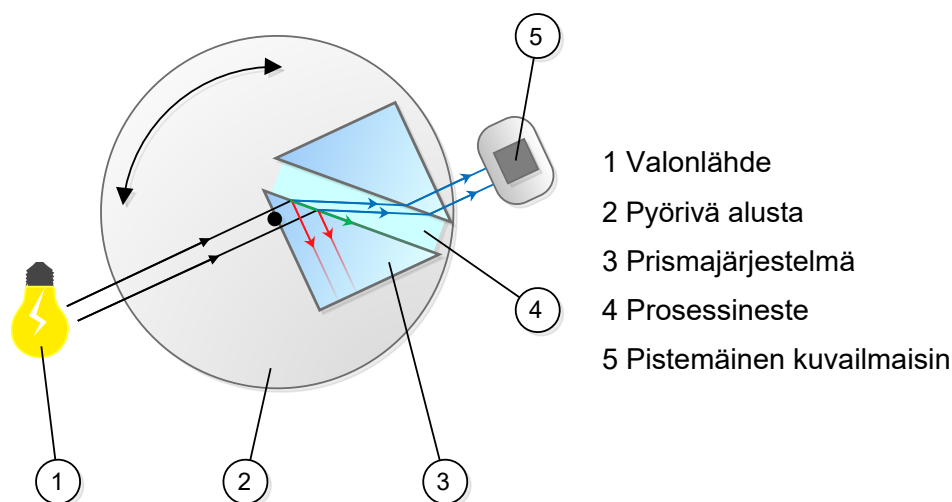
**Kuva 4:** Sisäisen heijastuksen menetelmä. Punainen säde taittuu prosessinesteeseen, vihreä saapuu kriittisessä kulmassa ja sininen heijastuu kokonaan prisman sisällä.



**Kuva 5:** Vastavalomenetelmä.

Vastavalomenetelmässä kohdistettu ja yhdensuuntainen valo kulkee mitattavan aineen läpi ja kohtaa vinosti prisman ja mitattavan aineen rajapinnan. Valo taittuu tässä rajapinnassa eri kulmaan riippuen nesteen ja prisman taitekertoimista takana olevalle ilmaisimelle. Taittuneen valon valaisema kohta ilmaisimella kertoo aineen taitekertoimen suhteessa prisman taitekertoimeen. Menetelmässä valo kulkee mitattavan aineen läpi, mikä rajoittaa sen käytön aineisiin, jotka päästävät valoa hyvin lävitseen. Edellä kuvailtu vastavalomenetelmä on havainnollistettu kuvassa 5. [17]

Eräs vastavalomenetelmä perustuu osittain myös kokonaisheijastukseen. Niin kutsuttu kahden prisman menetelmässä kohdistettu ja yhdensuuntainen valo ohjataan prismajärjestelmälle, jossa ohut kerros näytettä kulkee kahden prisman välissä. Prismajärjestelmä on asennettu kääntyvälle alustalle, jonka kulmaa muuttamalla voidaan valon tulokulmaa prismalle ohjata. Tietyissä kulmissa valo kokonaisheijastuu prisman ja näytteen välisessä rajapinnassa, jolloin prismajärjestelmän takana sijaitsevalle ilmaisimelle tulevan valon määrä pienenee merkittävästi. Tästä kulmasta



**Kuva 6:** Kahden prisman menetelmä.

voidaan päätellä mitattavan aineen taitekerroin. Kuva 6 havainnollistaa menetelmän. [18]

### 2.3.1 Refraktometri

Refraktometri on laite, jota käytetään aineen taitekertoimen määrittämiseen. Yksi ensimmäisiä refraktometrejä oli kehittäjänsä mukaan nimetty Abbe-refraktometri, joka perustuu valon kokonaisheijastumiseen sen kulkeutuessaan prismojen ja mitattavan näytteen läpi. Laitteessa osa valosta heijastuu takaisin ja osa läpäisee prismajärjestelmän, jolloin ilmaisimelle muodostuu varjo, jonka sijainnin perusteella taitekerroin voidaan tulkita visuaalisesti. [19]

Myöhemmin on kehitetty Abben refraktometrin menetelmään perustuvia laitteita, kuten kädessä pidettäviä, digitaalisia, ja teollisuuteen tarkoitettuja refraktometrejä. Digitaalisissa refraktometreissa ilmaisu tapahtuu automaattisesti digitaalisen ilmaisimen avulla visuaalisen tarkkailun sijaan. Teollisuuden käyttöön tarkoitetuissa inline-prosessirefraktometreissa tärkeimpiä vaatimuksia ovat tarkkuus ja automatisoitu määrittäminen.

### 2.3.2 Refraktometri teollisuudessa

Eräs teollisuudessa käytetystä refraktometrillä, joka on suunniteltu liuennan aineen pitoisuuden määrittämiseksi prosessiputkesta, perustuu kokonaisheijastukseen. Laitteessa ilmaisu tehdään rivikameralla, jonka signaali muutetaan digitaaliseksi ja laskenta-algoritmien avulla tieto muutetaan taitekerrointiedoksi. Refraktometrillemme ohjelmoitujen käyräkertoimien avulla monen aineen pitoisuus voidaan laskea taitekertoimesta, kun tiedetään näiden kahden suureen riippuvuus toisistaan. [20]

Refraktometrin tarkkuuteen vaikuttaa muun muassa optiset epätarkkuudet ja sähköiset häiriöt. Optisia epätarkkuuksia ovat esimerkiksi tuotetun valon aallonpituuden ja intensiteetin vaihtelu ja prisman geometrian epäideaalisuus. Sähköisiä

häiriöitä ovat elektroniikan käyttöjännitteen vaihtelut ja kohina kamerassa ja A/D-muuntimessa. Näistä ajasta riippumattomat tekijät voidaan kuitenkin kompensoida laskennassa.

Valon käytös kokonaisheijastuksen rajakulman läheisyydessä ei myöskään ole täysin binääristä, vaan osa ennen kriittistä kulmaa saapuvasta valosta heijastuu Fresnelin teorian mukaan [21] ja osa kriittisen kulman jälkeen tulevasta valosta tunkeutuu prisman läpi näytteeseen katoavaisena kenttänä [22]. Lisäksi näytteeseen taittunut valo saattaa sirotta näytteessä olevista partikkeleista tai heijastua prosessiputkesta takaisin prismaan ja sitä kautta kameraan. Nämä ilmiöt aiheuttavat pyöreyttä optisessa kuvassa ja vaikeuttavat taitekertoimen määrittystä.

## 2.4 Hiilidioksidin liukeneminen veteen

Kaasun ja nesteen rajapinnassa tapahtuu molekyylien vaihtoa molempiin suuntiin eli toisin sanoen kaasua liukenee nesteeseen ja höyrystyy saman rajapinnan kautta. Nettomolekyylienvaihto on näiden eri suuntiin vaikuttavien ilmiöiden yhteisvaikutus. Molekyylien vaihdon nopeuteen vaikuttaa kaasukomponenttien osapaineet kaasufaasissa ja osahöyrinpaineet nesteessä.

Henry havaitsi tutkimuksissaan, että eri kaasut liukenevat eri määriin samaan nesteeseen samoissa olosuhteissa ja että kaasun liukoisuus veteen on riippuvainen kaasun paineesta ja lämpötilasta. Liukoisuuden ja paineen yhteydestä voidaan kirjoittaa kaava 19, jota kutsutaan myös Henryn laiksi. [23]

$$c_g = H^{cp} p_g \quad (19)$$

jossa  $c_g$ , kaasun konsentraatio nesteessä, ( $\frac{mol}{l}$ )  
 $H^{cp}$ , kaasulle ominainen, lämpötilariippuvainen Henryn vakio, ( $\frac{mol}{m^3 \cdot Pa}$ )  
 $p_g$ , kaasun osapaine kaasufaasissa

Todellisuudessa liukoisuuden ja osapaineen riippuvuus ei ole lineaarinen, vaan siihen vaikuttaa lämpötilan lisäksi monia muita tekijöitä, kuten paineolosuhteet ja pH. Paineen vaikutus vakioon on kuitenkin olematon, kun ollaan tekemisissä lähellä ilmakehän paineolosuhteita. [24] Hiilidioksidi muodostaa veden kanssa heikon hapon, joten sen merkitys liukoisuuteen on pieni. Hiilidioksidin ja veden reaktiosta puhutaan lisää osiossa 2.4.2.

Henryn vakio voidaan määrittää myös Bunsenin kertoimen avulla, jos kaasu käyttäytyy kuin ideaalikaasu, ja liuotin on kokoonpuristumatonta nestettä kaavan 20 osoittamalla tavalla [25].

$$H^{cp} = \alpha_B \frac{1}{RT^\circ} \quad (20)$$

jossa  $\alpha_B$ , Bunsenin kerroin  
 $R$ , ideaalikaasun kaasuvakio  
 $T^\circ$ , lämpötila standardiolosuhteissa, 273,15 K

Bunsenin kerroin kertoo kaasun tilavuuden standardiolosuhteissa, joka on liennut yksikkötilavuuteen liuotinta standardipaineessa. Kaava kertoimen laskemiselle on esitetty kaavassa 21. [25]

$$\alpha_B = \frac{V_g^\circ}{V_s^*} \quad (21)$$

jossa  $V_g^\circ$ , liunneen kaasun tilavuus, kun  $T = 273,15$  K,  $p = 1$  bar  
 $V_s^*$ , liuottimen tilavuus, kun  $p = 1$  bar

Kaasun liukenemisesta voidaan puhua myös kaasun absorptiona, jota ilmaistaan liukoisuuskertoimella ( $S$ ). Liukoisuuskerroin kuvaa kaasun määrää, joka liukenee yksikkötilavuuteen liuotinta tietyssä paineessa, kuten kaavassa 22 on esitetty. Liuotin voi olla toinen kaasu, neste tai kiinteä aine, esimerkiksi membraani.

$$S = \frac{n_g}{V_s p_g} \quad (22)$$

jossa  $n_g$ , liunneen kaasun ainemäärä  
 $V_s$ , liuottimen tilavuus  
 $p_g$ , liunneen kaasun paine

Ideaalikaasun tilanyhtälöllä saadaan tilavuudelle ja ainemäärälle standardiolosuhteissa yhteys, joka on esitetty kaavassa 23 [11].

$$\frac{n_g}{V_g^\circ} = \frac{p_g^\circ}{RT^\circ} \quad (23)$$

jossa  $p_g^\circ$ , paine standardiolosuhteissa,  $p = 1$  bar

Yhdistelemällä kaavat 22 ja 23, saadaan liukoisuuskertoimelle kaavan 24 mukainen yhteys.

$$S = \frac{V_g^\circ}{V_s} \frac{1}{RT^\circ} \quad (24)$$

Vertailemalla edellistä kaavaa kaavoihin 20 ja 21 havaitaan, että ideaalikaasuilla ja



**Taulukko 1:** Joidenkin kaasujen Henryn vakion arvot ( $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ ) ja lämpötilariippuvuudet [24]. Henryn vakiosta käytetään myös nimeä liukoisuuskerroin.

Kaasu	$H^{cp}, \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \right)$	$\frac{-\Delta H^\ominus}{R}, (K)$
<i>Ar</i>	$1,4 \times 10^{-5}$	1500
<i>CO</i>	$9,7 \times 10^{-6}$	1300
<i>CO<sub>2</sub></i>	$3,3 \times 10^{-4}$	2400
<i>H<sub>2</sub></i>	$7,7 \times 10^{-6}$	500
<i>N<sub>2</sub></i>	$6,4 \times 10^{-6}$	1300
<i>O<sub>2</sub></i>	$1,3 \times 10^{-5}$	1500

kokoonpuristumattomilla nesteillä Henryn vakion arvoja voidaan käyttää liukoisuuskerroimen arvoina.

#### 2.4.1 Henryn vakion lämpötilariippuvuus

Kuten aikaisemmin on mainittu, Henry havaitsi, että kaasujen liukoisuus nesteeseen riippuu nesteen lämpötilasta. Myöhemmissä tutkimuksissa on selvitetty, että Henryn vakion lämpötilariippuvuus käyttäytyy yhtälön 25 mukaisesti. Kyseistä yhtälöä kutsutaan van 't Hoffin yhtälöksi. [26]

$$\frac{d \ln H^{cp}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^\ominus}{R} \quad (25)$$

jossa  $T$ , nesteen lämpötila  
 $\Delta H^\ominus$ , liuoksen entalpian muutos

Van 't Hoffin yhtälö kuvaa kemiallisten reaktioiden tasapainovakioiden lämpötilariippuvuutta. Yhtälö olettaa, että liuoksen entalpian muutos  $\Delta H^\ominus$  on vakio kaikissa lämpötiloissa. Todellisuudessa entalpian lämpötilariippuvuus ei ole lineaarinen, mutta olosuhteissa lähellä maanpintaa ja pienissä, noin 20 K lämpötilamuutoksissa  $\Delta H^\ominus$  voidaan kuitenkin olettaa vakioksi [26, 27]. Ottamalla määrätyn integraalin yhtälöstä 25 kahden lämpötilan välillä, Henryn vakio voidaan kirjoittaa yhtälön 26 muodossa. Taulukon 1 arvojen avulla voidaan ratkaista Henryn vakion arvo lämpötilassa  $T$ .

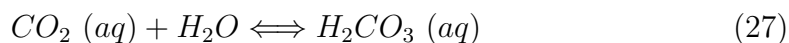
$$H^{cp} = H^{cp\ominus} \times \exp\left(\frac{-\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right) \quad (26)$$

jossa  $H^{cp\ominus}$ , Henryn vakio lämpötilassa  $T^\ominus$

Tämän työn laboratoriokokeissa lämpötila pysyy suhteellisen vakiona ja painemuutokset ovat pieniä. Tästä syystä voidaan todeta edellä mainittujen oletuksien pitävän paikkansa.

#### 2.4.2 Hiilidioksidin reaktio veden kanssa

Kaasun liukeneminen nesteeseen voi tarkoittaa sekä kemiallista reagointia nesteen kanssa että kaasumolekyylien sekoittumista nesteeseen. Hiilidioksidi voi reagoida veden kanssa muodostaen hiilihappoa (divetykarbonaatti,  $H_2CO_3$ ). Reaktiota kutsutaan hiilidioksidin hydraatioksi ja sen reaktioyhtälö on esitetty kaavassa 27.

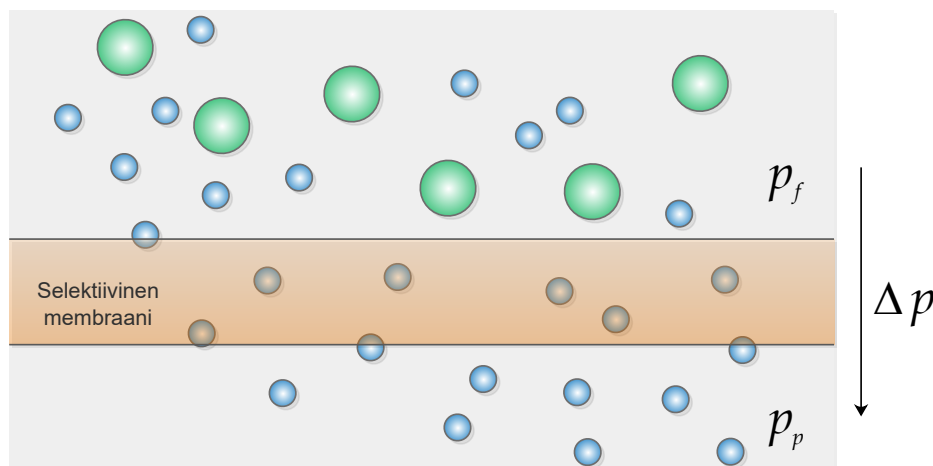


Vain osa liuenneesta hiilidioksidista reagoi veden kanssa edellä mainitulla tavalla. Tasapainotilanteessa vedessä olevan kaasumaisen hiilidioksidin ja hiilihapon konsentraatioiden suhde on vakio, ja se voidaan ilmaista tasapainovakiolla, joka on jokaiselle reaktiolle ominainen. [28] Hydrataatioreaktion tasapainovakio ( $K_H$ ) määritellään yhtälön 28 mukaisesti.

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2 (aq)]} \quad (28)$$

jossa  $[H_2CO_3]$ , hiilihapon konsentraatio  
 $[CO_2 (aq)]$ , liuoksen hiilidioksidin konsentraatio

Vakiosta ei pysty päättelemään reaktion nopeutta, mutta siitä voidaan päätellä onko tasapainotilassa enemmän lähtö- vai reaktiotuotteita. Jos  $K$  on merkittävästi suurempi kuin 1, tasapaino on voimakkaasti reaktiotuotteiden puolella. Vastaavasti jos  $K$  on merkittävästi pienempi kuin 1, vain pieni osa lähtöaineista reagoi. Hiilidioksidin hydrataation tasapainovakio on suuruusluokkaa noin  $1,0 \times 10^{-3}$  eli suurin osa liuenneesta hiilidioksidista jää kaasumaiseen muotoon vedessä [29].



**Kuva 7:** Kuvassa konsentraatioero on kaasun osapaine-ero ( $\Delta p$ ) syöttöpuolen ( $p_f$ ) ja läpäisypuolen ( $p_p$ ) välillä. Vihreät molekyylit pidättäytyvät toisella puolella, kun siniset läpäisevät membraanin.

## 2.5 Membraanitekniikka

Membraani on fyysinen rajapinta kahden faasin välillä ja se mahdollistaa selektiivisen aineenvaihdon näiden kesken. Membraanien käyttö on osoittautunut tehokkaaksi tavaksi erottaa kaasu- ja nestefaaseja toisistaan. Sen etuja on suhteellisen yksinkertainen tekniikka ilman liikkuvia osia, hyvä skaalautuvuus ja helppokäyttöisyys, eikä se vaadi faasimuutosta, kuten useat kemialliset menetelmät. [30]

Membraanimateriaalit voidaan jakaa orgaanisiin, epäorgaanisiin ja näiden hybrideihin. Epäorgaanisia membraaneja ovat esimerkiksi erilaiset metalliset ja keraamiset materiaalit, kun taas orgaaniset membraanit voidaan jakaa polymeereihin ja biologisiin materiaaleihin. Hybrideissä on yhdistetty orgaanisia ja epäorgaanisia kerroksia hyödyntäen kunkin materiaalin vahvuudet, jolloin lopputuloksena on yleensä parempi selektiivisyys sekä mekaaninen ja kemiallinen kestävyys. Yleisesti epäorgaanisten membraanien etuja ovat niiden parempi lämpötila- ja kemiallinen kestävyys, kun taas orgaanisten membraaneilla on parempi suorituskyky. [31] Membraanien suorituskyvystä puhutaan luvussa 2.5.1.

Kuvassa 7 havainnollistetaan membraanin perusrakenne ja toimintaperiaate. Aineenvaihto membraanin läpi perustuu aineen konsentraatioeroon membraanin eri puolilla ja läpäisy-suunta on vapaasti tapahtuvassa tilanteessa korkeammasta pitoisuudesta pienempään. Membraanilla on mahdollista erottaa esimerkiksi eri faaseja toisistaan tai eri aineita samasta faasista.

Membraanin rakenne voi olla huokoinen tai ei-huokoinen. Huokoisessa membraanissa on suuri määrä membraanin läpäiseviä huokosia eli rakenne muistuttaa tavanomaista suodatinta. Kyseisillä membraaneilla aineen läpäisy tapahtuu aineen kulkeutumiseen huokosten läpi ja selektiivisyys yleensä joko molekyylien koko- tai painoeroihin. Ei-huokoinen membraani sisältää taskuja, jotka eivät pääasiassa ole yhteydessä toisiinsa, mutta joiden välillä kaasumolekyylit pääsevät kuitenkin kulkeu-

tumaan. Ei-huokoisissa membraaneissa kaasujen suodatus perustuu yleensä kemiallisiin ominaisuuksiin, mikä tarkoittaa että niillä on mahdollista erottaa myös fyysisesti samankokoisia molekyyleja. Yleisesti huokoisten membraanien läpäisykyky on hyvä ja selektiivisyys heikkoa, kun taas ei-huokoiset membraanit tarjoavat päinvastaisesti paremman selektiivisyyden läpäisykyvyn kustannuksella. [32]

### 2.5.1 Ominaisläpäisevyys ja selektiivisyys

Membraanien kaasun läpäisyn suorituskykyä mitataan yleensä ominaisläpäisevyydellä ( $P_i$ ) kaasulle  $i$ . Suorituskyky voidaan myös määrittää vertailemalla kahden kaasun ominaisläpäisevyyttä keskenään, mikä ilmaistaan kahden kaasun välisellä selektiivisyydellä. Kaasupari sisältää yleensä kaasun, jota halutaan päästää läpi ja kaasun, joka halutaan pidättää. [33]

Ominaisläpäisevyys kuvaa membraanimateriaalin kykyä läpäistä tiettyä ainetta, eli se on jokaiselle kaasulle ominainen suure. Sen suuruuteen vaikuttavat kaasumolekyylien absorptio membraaniin ja diffuusio membraanin läpi kaavan 29 mukaisesti. Absorptiota ilmaistaan liukoisuuskertoimella ja diffuusiota diffuusiokertoimella. [30]

$$P_i = D_i S_i \quad (29)$$

jossa  $P$ , ominaisläpäisevyys,  $(\frac{\text{mol}\cdot\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}})$   
 $D_i$ , diffuusiokerroin,  $(\frac{\text{m}^2}{\text{s}})$   
 $S_i$ , liukoisuuskerroin,  $(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\cdot\text{Pa}})$

Membraanin fysikaalinen rakenne ja kaasumolekyylin koko, muoto ja polaarisuus vaikuttavat diffuusioon, kun taas membraanien ja kaasumolekyylien väliset vuorovaikutukset vaikuttavat kaasun absorptioon. [30] Kaasun absorptiota membraaniin voidaan ajatella kaasun liukenemisena, jolloin liukoisuuskertoimen arvoina voidaan käyttää Henryn vakion arvoja, jotka on esitetty taulukossa 1. [34]

Membraanin ideaalinen selektiivisyys ( $\alpha_{A,B}$ ) määritellään kaasun  $A$  ja  $B$  ominaisläpäisevyyden suhteena, mikä on esitetty kaavassa 30.

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (30)$$

Selektiivisyys voidaan myös määrittää liukoisuuskertoimien ja diffuusiokertoimien suhteiden tulona yhtälöllä 31, kaavojen 29 ja 30 avulla. [30]

$$\alpha_{A,B} = \left(\frac{D_A}{D_B}\right) \left(\frac{S_A}{S_B}\right) \quad (31)$$

Membraanin ominaisläpäisykyky on lämpötilariippuvaista, koska absorptioon ja diffuusioon vaikuttavat muun muassa kaasumolekyylien ja membraanin väliset vuorovaikutukset. Liukoisuuskertoimen lämpötilariippuvuus on esitetty kappaleessa 2.4.1, mutta se voidaan kirjoittaa myös Arrheniuksen yhtälön avulla kaavan 32

mukaisesti. Myös diffuusiokertoimen lämpötilariippuvuus voidaan kirjoittaa samassa muodossa, kuten kaavassa 33 on esitetty. [30]

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (32)$$

jossa  $S_0$ , liukoisuuskertoimen taajuustekijä  
 $\Delta H_s$ , absorption entalpiamuutos

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (33)$$

jossa  $D_0$ , diffuusiokertoimen taajuustekijä  
 $E_d$ , diffuusion aktivointienergia

Tällöin ominaisläpäisevyyden lämpötilariippuvuus voidaan vastaavasti kirjoittaa yhtälön 34 avulla.

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (34)$$

jossa  $P_0$ , ominaisläpäisevyyden taajuustekijä,  $P_0 = S_0 D_0$   
 $E_p$ , läpäisevyyden näennäinen aktivointienergia,  $E_p = \Delta H_s + E_d$

Arrheniuksen yhtälö on kokeellisesti määritelty yhtälö, jota käytetään usein kuvaamaan reaktioiden lämpötilariippuvuutta.

Edellä esitetyn kaavan 29 lisäksi ominaisläpäisevyys voidaan määrittellä myös membraanin permeanssin ja paksuuden avulla kaavan 35 mukaisesti.

$$P = \Lambda l \quad (35)$$

jossa  $\Lambda$ , permeanssi,  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}\right)$   
 $l$ , membraanin paksuus,  $(m)$

Permeanssi kuvaa tietyn paksuisen membraanien läpäisykykyä ja voidaan laskea kaavalla 36.

$$\Lambda = \frac{J}{\Delta p} \quad (36)$$

jossa  $J$ , molaarinen virtaus,  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right)$

Molaarinen virtaus membraanin läpi määritellään aineen virtauksena pinta-alayksikköä kohden kaavan 37 mukaan.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (37)$$

jossa  $Q$ , kokonaisvirtaus, ( $\frac{mol}{s}$ )  
 $A$ , membraanin pinta-ala

Kokonaisvirtaus kertoo membraanin läpi kulkevan ainemäärän aikayksikössä kaavan 38 mukaisesti.

$$Q = \frac{n}{t} \quad (38)$$

Yhdistelemällä kaavat 35, 36, 37 ja 38 ominaisläpäisevyys voidaan määrittää kokonaisvirtauksen, paine-eron, membraanin paksuuden ja pinta-alan avulla kaavan 39 muodossa.

$$P = \frac{Ql}{\Delta p A} \quad (39)$$

Edellisten suureiden lisäksi on tarpeellista määrittää membraanimateriaalin molekyylien kulkeutumisen vastus, joka kuvastaa membraanin kykyä rajoittaa kaasun läpäisyä. Molekyylien kulkeutumisen vastus voidaan määrittää permeanssin käänteislukuna kaavan 40 mukaisesti.

$$R_i = \frac{1}{\Lambda} \quad (40)$$

jossa  $R_i$ , materiaalin  $i$  molekyylien kulkeutumisen vastus, ( $\frac{m^2 \cdot s \cdot Pa}{mol}$ )

### 2.5.2 Lämpäisy mekanismit

Kaasun siirtyminen membraanissa voi perustua yhtäaikaaisesti eri mekanismeihin, mutta pääasiallinen läpäisy mekanismi riippuu membraanin materiaalista ja rakenteesta sekä kaasumolekyylien ominaisuuksista. Eri läpäisy mekanismeihin kuuluvat muun muassa hydrodynaaminen- ja absorptio-diffuusiomallit. Hydrodynaamisessa mallissa läpäisy tapahtuu membraanin huokosten kautta, ja selektiivisyys perustuu sekä membraanin huokosten koon ja kaasumolekyylien kineettisen halkaisijoiden suhteeseen että kemiallisiin ominaisuuksiin. [30] Absorptio-diffuusiomallissa kaasu absorboituu membraaniin ja diffundoituu membraanin läpi [33].

Hydrodynaaminen malli on yleinen läpäisy mekanismi huokoisilla membraaneilla ja se voidaan edelleen jakaa useisiin mekanismeihin riippuen huokosten halkaisijoiden ja molekyylien kineettisten halkaisijoiden suhteesta. Yleisimmät hydrodynaamisen

mallin mekanismit ovat viskoosi virtaus, Knudsen-diffuusio, pintadiffuusio ja molekyyliseulonta (molecular sieving). [30]

Viskoosiksi virtaukseksi kutsutaan tilannetta, jossa kaasut läpäisevät huokokset ilman kontaktia ja suodatusta. Tilanne syntyy, kun huokosten koko on erittäin suuri verrattuna liikkuvien molekyylien kokoon. [31]

Knudsen-diffuusiota tapahtuu, kun huokosten koko on pienempi kuin molekyylien keskimääräiset kineettiset vapaat matkat. Tällöin kaasumolekyylit etenevät huokosen sisällä törmäillen sen pintaan ja samalla niiden matka huokosen läpi pitenee, jolloin molekyylien kulkeutuminen membraanissa hidastuu. Knudsen-diffuusiosta selektiivisyys perustuu membraanin läpi kulkeutuvien molekyylien molekyyli massaeroihin. [30]

Pintadiffuusio on pääasiallinen läpäisymekanismi siinä tapauksessa, jos huokokset ovat pienempiä kuin molekyylien kineettiset halkaisijat. Niiden vapaa liikkuminen huokosessa estyy, joten molekyylit adsorboituvat huokosen pinnalle ja kulkeutuvat pinta pitkin membraanin läpi. Molekyylit kulkeutuvat membraanissa sitä nopeammin, mitä enemmän ne vuorovaikuttavat huokosen pinnan molekyylien funktionaalisten ryhmien kanssa. [30]

Molekyyliseulontaa tapahtuu huokosten koon ollessa samassa mittaluokassa molekyylien fyysisen koon kanssa. Se muistuttaa perinteistä siivilöintiä, sillä molekyylit suodattuvat niiden fyysisen koon takia. [30]

Tässä työssä käsitellään ei-huokoisia polymeerimembraaneja, jolloin pääasiallinen läpäisymekanismi on absorptio-diffuusiomalli. Tästä syystä kyseistä mallia käsitellään tarkemmin seuraavassa osiossa.

### 2.5.3 Absorptio-diffuusiomalli

Absorptio-diffuusiomallissa kaasun kulkeutumisen membraanin lävitse voidaan ajatella koostuvan kolmesta vaiheesta: kaasun absorptiosta kaasun ja membraanin rajapinnassa, diffuusiosta membraanin sisällä ja desorptiosta. Kyseisessä mallissa oletetaan, että sorptionopeudet ovat huomattavasti suurempia kuin diffuusio membraanin sisällä, jolloin kaasun läpäisy nopeus rajoittuu diffuusion. [35]

Mekanismi on yleinen ei-huokoisilla polymeerimembraaneilla, koska polymeereillä on pitkien polymeeriketjujen muodostamia matriisirakenteita. Ketjujen väleihin jää koloja, jotka eivät ole suorassa yhteydessä toisiinsa, mutta joihin kaasumolekyylit voivat jäädä loukkuun. Kaasumolekyylit pääsevät diffusoitumaan kolojen välillä kuitenkin konsentraatiogradientin ja polymeeriketjujen värähtelyiden seurauksena. Absorptio ja diffuusio yhdessä vaikuttavat membraanin ominaisläpäisevyyteen, kuten kaavassa 29 on esitetty. [33]

Läpäisyä ajava voima on yleisesti konsentraatioero membraanien eri puolien välillä, mutta kaasujen yhteydessä konsentraatioerosta puhutaan yleensä osapaine-erona syöttö- ( $p_f$ ) ja läpäisy puolen ( $p_p$ ) välillä. [35]. Kaasumolekyylien virtausnopeus membraanissa saadaan kaavojen 35 ja 36 avulla kaavan 41 muotoon.

$$J = P \frac{\Delta p}{l}. \quad (41)$$

jossa  $\Delta p$ , osapaine-ero,  $\Delta p = p_f - p_p$

Kaava 41 on yleisesti käytetty kuvaamaan membraanin kaasun läpäisyä [35]. Kun tämä yhdistetään kaavaan 29, saadaan se kaavan 42 mukaiseen muotoon.

$$J = D \frac{S \Delta p}{l} \quad (42)$$

Käyttämällä kaavaa 19 absorptioon, osapaine-eron ja konsentraation riippuvuudesta toisistaan, voidaan kaasumolekyylien virtausnopeus kirjoittaa kaavan 43 muodossa. Kyseistä kaavaa kutsutaan Fick'n laiksi [36].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial l} \quad (43)$$

jossa  $\partial c$ , konsentraatioero  
 $\partial l$ , membraanin paksuus

Edellisistä kaavoista nähdään, että kaasun virtauksen suuruus on verrannollinen membraanin ominaisläpäisevyydestä ja konsentraatioerosta, mutta on kääntäen verrannollinen membraanin paksuuteen.

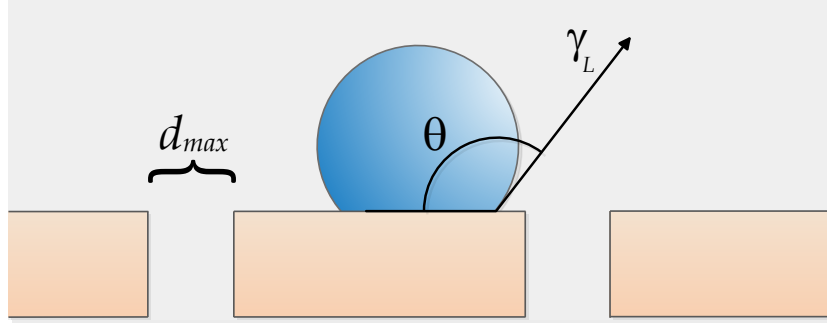
#### 2.5.4 Membraani nesteen ja kaasun rajapinnassa

Tähän mennessä ollaan puhuttu membraanien käytöstä kaasujen erottelemiseen, mutta tässä työssä niitä käytetään kuitenkin erottelemaan neste- ja kaasufaasi keskenään. Siksi seuraavaksi käsitellään membraanien toimintaa niiden ollessa kosketuksissa nesteen kanssa.

Materiaalit ovat joko hydrofoobisia tai hydrofilisiä riippuen kohtaamiskulmasta, joka muodostuu sen ja vesipisaran välille. Materiaalia kutsutaan hydrofoobiseksi, kun kohtaamiskulma on suurempi kuin  $90^\circ$ , eli kun se hylkii vettä. Vastaavasti hydrofiiliselä materiaalilla kulma on pienempi kuin  $90^\circ$  ja täysin kostuneella materiaalilla kulma on  $0^\circ$ . Hydrofiilinen materiaali kostuu helposti, kun se on kosketuksissa veden kanssa. Hydrofoobisen materiaalin ja vesipisaran kohtaamiskulma on havainnollistettu kuvassa 8. [37]

Huokoiset hydrofoobiset membraanit voivat kuitenkin päästää vettä sisäänsä, jos paine-ero membraanin eri puolien välillä ylittää kriittisen paineen ( $\Delta p_c$ , Critical Entry Pressure). Kriittiseen paineeseen vaikuttavat nesteen pintajännitys, nesteen ja membraanin välinen kohtaamiskulma sekä huokosten koko. Kulma voidaan laskea Laplace-Youngin yhtälöllä, joka on esitetty yhtälössä 44. [37]





**Kuva 8:** Vesipisara ja hydrofoobinen membraani, jonka pinta on huokoinen.

$$\Delta p_c = -\frac{4\gamma_L \cos \theta}{d_{max}} \quad (44)$$

jossa  $\gamma_L$ , nesteen pintajännitys, ( $\frac{mN}{m}$ )  
 $\theta$ , nesteen ja membraanin kohtaamiskulma  
 $d_{max}$ , huokosten halkaisija

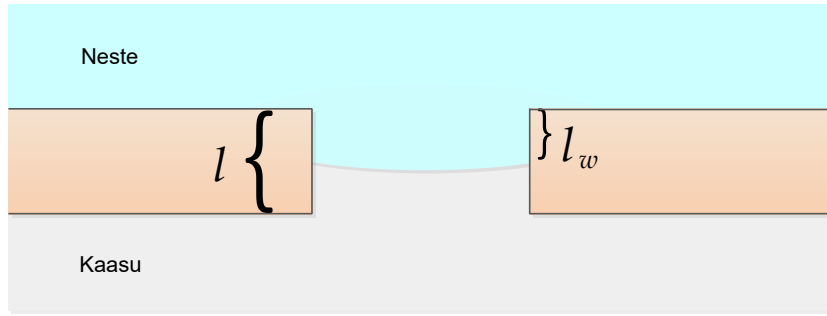
Laplace-Youngin yhtälö pätee membraanille, jonka huokokset ovat samankokoisia ja poikkileikkaukseltaan pyöreitä. Polymeerimembraaneissa kuitujen väleihin jäävät tilat ovat kuitenkin epäsäännöllisesti jakautuneita, joten kriittistä painetta on hankala laskea tarkasti, jos sitä on ylipäättään mahdollista tehdä. [37] Kyseessä on tästä syystä vain arvio paineesta, jossa membraani alkaa todennäköisesti päästämään nestettä lävitseen.

Membraania kutsutaan kostuneeksi, jos sen huokokset tai kolot ovat täyttyneet nesteellä. Tilanteessa, jossa vain osa membraanin poikkileikkauksesta on kostunut, kutsutaan membraania osittain kostuneeksi. Tämä on havainnollistettu kuvassa 9. Kostumissuhde ( $x_w$ ) on osuus membraanin paksuudesta, joka on täyttynyt nesteellä, kuten kaavassa 45 on määritetty.

$$x_w = \frac{l_w}{l} \quad (45)$$

jossa  $l_w$ , vesikerroksen paksuus huokosessa  
 $l$ , membraanin paksuus

Nesteen ja kaasun rajapinnassa kaasun kulkeutumisenopeus membraanissa on kääntäen verrannollinen rajapinnan molekyylien kulkeutumisen kokonaisvastukseen ( $R_o$ ). Kokonaisvastus koostuu molekyylien kulkeutumisen vastuksesta nesteessä ( $R_l$ ), membraanissa ( $R_m$ ), ja kaasussa ( $R_g$ ) kaavan 46 mukaisesti. [37]



**Kuva 9:** Poikkileikkaus osittain kostuneesta membraanista.

$$R_o = \frac{1}{\Lambda_g} + \frac{1}{\Lambda_m} + \frac{1}{S_l \Lambda_l} = R_g + R_m + R_l \quad (46)$$

jossa  $\Lambda_i$ , aineen  $i$  permeanssi  
 $S_l$ , kaasun liukoisuuskerroin nesteeseen  $l$

Kostuneen membraanin vastus ( $R_{m,l}$ ) on riippuvainen kaasun liukoisuudesta nesteeseen kaavan 47 osoittamalla tavalla. [37]

$$R_m = R_{m,l} = \frac{1}{S_m \Lambda_m} \quad (47)$$

jossa  $R_{m,l}$ , molekyylien kulkeutumisen vastus kostuneessa membraanissa  
 $S_m$ , kaasun liukoisuuskerroin membraaniin  $m$

Molekyylien kulkeutumisen vastus on kääntäen verrannollinen liukoisuuskertoimen arvoon, mikä on useimmille kaasuille paljon suurempi kuin yksi, joten vastus kostuneessa membraanissa on huomattavasti suurempi kuin kuivassa. Joidenkin kaasujen liukoisuuskertoimen arvot on listattu taulukossa 1.

Osittain kostuneen membraanin molekyylien kulkeutumisen vastus noudattaa sarjavastuksen periaatetta, eli muodostuu kaavan 48 mukaisesti. [38]

$$R_m = x_w R_{m,l} + (1 - x_w) R_{m,g} \quad (48)$$

jossa  $R_{m,g}$ , molekyylien kulkeutumisen vastus kuivassa membraanissa

Dindore et al tutkivat käytännössä molekyylien kulkeutumisen vastuksien suhteita toisiinsa määrittämällä kaasun siirtymisnopeutta nestefaasista kaasufaasiin erilaisilla membraaneilla (PTFE ja PP) ja ilman membraania faasien välillä. He havaitsivat, että rajapinnassa olevan membraanin materiaali (tai oliko rajapinnassa membraa-

nia ollenkaan) ei vaikuttanut kaasumolekyylien siirtymisnopeuteen rajapinnan läpi. Johtopäätös oli, että valittujen membraanien molekyylien kulkeutumisen vastus on merkityksetön suhteessa veden vastukseen, mikäli membraanit olivat kuivia. Suuri paine-ero aiheutti membraanin osittaisen kostumisen ja kaasun läpäisyn hidastumisen. [37] Tästä voidaan päätellä, että molekyylien kulkeutumisen nopeus rajoittuu kulkunopeuteen nesteessä.

### 2.5.5 Orgaaniset membraanit

Yksi ensimmäisistä hiilidioksidin erottamiseen käytetystä membraaneista oli materiaaliltaan selluloosa-asetaattia. Kyseinen membraani on asymmetrinen eli koostuu tiheästä selektiivisestä pinnasta ja huokoisesta tukimateriaalista. Sen heikkous oli kuitenkin hiilidioksidin läpäisykyvyn heikkeneminen käytössä membraanin kemiallisen rakenteen muuttumisen ja tukimateriaalin rakenteen kokoonpainumisen myötä. Muun muassa näiden syiden takia uusimmat tutkimukset ovat keskittyneet membraanien kestävyuden kehittämiseen läpäisykyvyn ja selektiivisyyden parantamisen sijaan. [33]

Membraanien suorituskykyä voidaan kasvattaa parantamalla joko kaasun diffuusiota muuttamalla membraanimateriaalin polymeerirakennetta tai absorptiota muuttamalla membraanin koostumusta. Kaasu diffundoituu paremmin, kun vapaan tilan määrää kasvatetaan polymeerin sisällä [33], ja absorboituu membraaniin sitä paremmin mitä suuremmat vuorovaikutukset polymeerien ja kaasumolekyylien välillä vaikuttavat.

Hiilidioksidimolekyyli on voimakkaasti poolinen, joten se absorboituu erittäin hyvin poolisiin polymeereihin. Täten sopivan funktionaalisen ryhmän lisääminen polymeeriin parantaa hiilidioksidin absorptiota ja membraanin läpäisykykyä. [30]

Orgaaniset membraanit voidaan jakaa kumisiin (rubbery) ja lasisiin (glassy) polymeereihin riippuen onko niiden toimintalämpötila yli vai alle polymeerin oman lasittumispisteen (glass transition temperature) [33]. Orgaanisilla membraaneilla kaasun läpäisevyys on yleisesti kääntäen verrannollinen membraanin selektiivisyydelle. Kumisilla membraaneilla päästään yleensä hyvään läpäisevyyteen, mutta heikkoon selektiivisyyteen, kun taas lasisilla membraaneilla on päinvastoin heikko läpäisevyys, mutta hyvä selektiivisyys. Lasiset membraanit ovat teollisuudessa yleisempiä, koska teollisuudessa arvostetaan enemmän parempaa selektiivisyyttä ja mekaanista kestävyyttä. [30]

Yleisesti orgaanisten membraanien suorituskyky heikkenee lämpötilan kasvaessa. Eräessä tutkimuksessa vertailtiin polymeerimembraanien kaasujen läpäisevyyttä, absorptiota, ja diffuusiota lämpötilan funktiona. Tutkimuksessa todettiin, että lämpötilan nosto heikensi kaasujen selektiivisyyttä. Polymeeriketjujen tiheys kasvoi lämpötilan noustessa, mikä pienensi vapaan tilan määrää membraanin sisällä. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut eri kaasujen absorption suhteeseen, joten läpäisevyyden selektiivisyyden huonontuminen johtui yksinomaan diffuusion selektiivisyyden huonontumisesta. Suuremmat molekyylit hyötyvät enemmän polymeeriketjujen lisääntyneestä värähtelystä kuin pienemmät, joten esimerkiksi  $CO_2/CH_4$  (kokoero 0,5 Å) läpäisyn selektiivisyys heikkenee enemmän kuin  $CO_2/N_2$  (kokoero 0,34 Å). [30]

### 2.5.6 Epäorgaaniset membraanit

Epäorgaaniset membraanit voidaan jakaa materiaaliltaan keraamisiin ja metallisiin, ja rakenteeltaan huokosiin ja ei-huokosiin. Epäorgaanisten membraanien etu orgaanisiin verrattuna on niiden parempi lämpötilankesto ja läpäisykyky, mutta kaasujen selektiivisyys on yleensä heikompaa. Yleisiä epäorgaanisia membraanimateriaaleja ovat hiili, alumiini ja eri mineraalit. [30]

Hiileen perustuvia epäorgaanisia membraaneja valmistetaan kuivatislaamalla polymeerejä korkeassa lämpötilassa. Tuloksena on huokoinen materiaali, jonka huokokset ovat hyvin tasakokoisia. Huokosten halkaisijoiden vaihtelu voi olla jopa alle 1 nm, mikä mahdollistaa hyvin samankokoisten molekyylien suodattamisen koon perusteella. Hiilimembraanien mekaaninen kestävyys on yksinään heikkoa, joten ne vaativat yleensä jonkin tukirakenteen, esimerkiksi huokoisen alumiinimembraanin. [30]

Alumiinimembraanien huokokset ovat yleensä kokoluokkaa 2 – 50 nm, mikä tarkoittaa että pääasiallinen läpäisymekanismi on Knudsen-diffuusio. Tämän takia ne eivät sovellu saman painoisten molekyylien erottelemiseen, tai jos haluttu molekyyli on painavampi kuin muut. Alumiinia käytetäänkin siksi pääasiassa tukirakenteena, koska sen mekaaniset ominaisuudet ovat hyvät. [30]

Hiilidioksidimolekyylien suuren koon takia niitä ei ole mahdollista kerätä molekyyliseulonnalla epäorgaanisilla membraaneilla, esimerkiksi vedyn ja hiilidioksidin seoksesta, mutta päällystämällä huokokset jollakin sopivalla funktionaalisella ryhmällä, saadaan lisättyä hiilidioksidin absorptiota membraaniin ja täten myös parantamaan kaasun läpäisyä. Hiilidioksimolekyylien ja membraanin huokosten välisten vuorovaikutusten takia läpäisy perustuu tällöin pintadiffuusioon. [33]

### 3 Hiilihapotettujen juomien laadunvalvonta prosessissa

Monien virvoitusjuomien valmistuksessa sokeripitoisuuden määrittäminen kuuluu laadunvalvontaan. Pitoisuus voidaan määrittää esimerkiksi epäsuorasti refraktometrillä nesteen taitekertoimen avulla. Taitekertoimeen vaikuttaa kaikki nesteeseen liuenneet aineet, joten virvoitusjuomiin absorboitunut hiilidioksidi voi aiheuttaa virheitä sokeripitoisuuden määrittämisessä.

Sokerin pitoisuus juomassa voidaan ilmoittaa grammoina liuennutta sokeria per tilavuusyksikkö (g/l) tai Brix-yksiköllä. Yksi Brix ( $^{\circ}Bx$ ) vastaa yhtä grammaa sakkaroosia sadassa grammassa nestettä ja sitä on perinteisesti käytetty viinin valmistuksessa sokeripitoisuuden ilmoittamiseksi.

Virvoitusjuomien valmistuksessa yksi vaihe on hiilidioksidikaasun liuottaminen nestemäiseen juomaan. Hiilidioksidipitoisuuden määrittämisellä varmistutaan liuotuksen onnistumisesta ja juoman ominaisuuksista. Pitoisuus ilmoitetaan yleensä grammoina per litra, mutta se voidaan ilmoittaa liuenneen kaasun ja nesteen tilavuuden suhteena ( $V_{g,atm}/V$ ), kun kaasu on tuotu normaaliin ilmanpaineeseen. Esimerkiksi normaalin hiilihapotetun juoman hiilidioksidipitoisuus on noin 9 g/l. [39]

Teollisuudessa prosessinohjaukseen tarvitaan mahdollisimman viiveetöntä tietoa, joten analyysi pyritään tekemään suoraan prosessilinjasta mikäli mahdollista. Määrittäykseen soveltuvia menetelmiä on useita ja ne voidaan jakaa suoraan nesteestä tehtäviin tai kaasufaasissa suoritettaviin. Jälkimmäiseen liittyen kaasun erottaminen nesteestä kaasufaasiin mittausta varten voidaan myös tehdä usealla eri tavalla. Seuraavissa osioissa käsitellään mahdollisia menetelmiä ja kunkin menetelmän soveltuvuus prosessimittalaitteiden käyttöön arvioidaan.

#### 3.1 Hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen nesteestä

Nesteen hiilidioksidipitoisuus voidaan analysoida massaspektrometrin keinoin, sitouttamalla kemiallisesti tai hyödyntämällä nesteen pH:n muutosta, kun siihen liukenee hiilidioksidia. Massaspektrometria on nopea keino nesteen koostumuksen analyysiin, mutta laitteisto on suhteellisen kallis verrattuna muihin hiilidioksidianalyysiaattoreihin [39]. Hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen pH:n muutoksen avulla on yleisempää, mutta täytyy ottaa huomioon, että moni muukin aine voi aiheuttaa pH:n muutosta nesteessä, joten menetelmä soveltuu vain kun tiedetään myös muiden aineiden vaikutus. pH voidaan määrittää esimerkiksi titraamalla tai Severinghaus-elektrodilla.

Severinghaus-elektrodi on kehittäjänsä mukaan nimetty pH-elektrodi, jota käytetään nesteen hiilidioksidipitoisuuden analysoimiseen. Elektrodissa on pieni määrä nestemäistä puoliläpäisevään teflonkuoreen suljettua vetykarbonaattia, jonka pH:n muutosta seurataan. Elektrodin ollessa kosketuksissa hiilidioksidia sisältävään näytteeseen, siirtyy näytteestä puoliläpäisevän kuoren läpi hiilidioksidia, joka reagoi vetykarbonaatin kanssa muuttaen liuoksen pH:ta. Menetelmän tarkkuutta voidaan parantaa valitsemalla kuoren materiaali siten, että se päästää lävitseen vain hiilidioksidia. [40]

Titrauksessa happamaan hiilidioksidipitoiseen näytteeseen lisätään titranttiliuosta, jonka kanssa näyte reagoi neutralisoiden liuksen pH:ta. Sen muutosta seurataan indikaattorilla, joka voi olla väriä muuttava aine tai pH-mittari. Näytteen ja titranttiliuoksen neutraloitumisreaktion tarkka stoikiometria on tunnettava, jotta kyseistä menetelmää voidaan käyttää alkuperäisen näytteen hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen. Titrausta ei voida kuitenkaan käyttää prosessissa jatkuvaan määrittelyyn vaan kyseessä on näytteistävä mittausmenetelmä.

Emäksisiä natriumin ja kalsiumin seoksia (soda lime) voidaan käyttää hiilidioksidin määrittämiseen vedestä sitouttamalla hiilidioksidi siihen. Seos on yhdistelmä kalsium-, natrium- tai kaliumhydroksidia, jotka reagoivat hiilidioksidin kanssa muodostaen veteen liukenemattomia karbonaatteja. Menetelmässä punnittuun ja tunnettuun seokseen sekoitetaan hiilidioksidipitoista vettä ja annetaan reagoida 48h, jonka jälkeen seosta kuivatetaan korkeassa lämpötilassa 24h. Kuivunut seos punnitaan ja sen lisääntynyt massa kertoo nesteessä olleen hiilidioksidin määrän. Menetelmä sopii lähinnä laboratorio-olosuhteissa tehtäväksi, koska siinä käsitellään erittäin haitallisia kemikaaleja, ja se on liian hidas reaaliaikaiseen määrittelyyn. [41]

## 3.2 Kaasun erottaminen nesteestä

Liunneen kaasun pitoisuus voidaan määrittää myös erottamalla se ensin nesteestä ja analysoimalla kaasun mittaukseen tarkoitetuilla välineillä. Erottaminen voidaan tehdä joko alipaineella, jolloin Henryn lain mukaisesti liunennut kaasu siirtyy takaisin kaasufaasin ja se voidaan kerätä analyysia varten, tai käyttämällä puoliläpäisevää membraania nesteen ja kaasun rajapinnassa. Jälkimmäisessä vaihtoehdossa kaasun höyrypaine nesteessä ja osapaine kaasufaasissa asettuvat tasapainoon, jolloin kaasufaasin analysointi kertoo tilanteen myös nesteessä.

Multiple Volume Expansion on menetelmä liunneen hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen nesteestä. Kyseisessä menetelmässä käytetään hyväksi hiilidioksidin suurempaa liukoisuutta suhteessa ilman muiden kaasujen liukoisuuteen nesteessä. Määrittäminen tapahtuu suljetun näyteastian tilavuutta kasvattamalla ja astiassa tapahtuvan paineenpudotuksen mittaamisella kahdessa ennalta määrättyssä tilavuudessa. Paineenpudotus on sitä pienempi mitä enemmän hiilidioksidia on liunennut näytteeseen. Menetelmä ei kuitenkaan voi käyttää sellaisenaan prosessiputkessa, koska MVE vaatii erillisen näytteen ottamista ja sen vasteaika on kymmeniä sekunteja. Esimerkiksi Anton Paar CarboQC at-line-analysointilaitteen toiminta perustuu kyseiseen menetelmään. [42]

Membraanien käyttö nesteiden ja kaasujen erottamiseen on tunnettu menetelmä prosessiteollisuudessa ja sitä on käytetty useissa sovelluksissa, mukaan lukien hiilidioksidin suodatus pakokaasuista liuottamalla se nesteeseen [43] tai liunneen hiilidioksidin määrittäminen Severinghaus-elektrodilla [40]. Membraanien käyttö on energiatehokas ja suhteellisen yksinkertainen tapa kaasujen suodattamiseen ja mahdollistaa lähes reaaliaikaisen hiilidioksidipitoisuuden määrittelyyn. Tämän takia tässä työssä tutkitaan membraanin käyttöä ja eri membraanimateriaalien soveltuvuutta liunneen hiilidioksidin in-line-määrittelyyn.

### 3.3 Hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen ilmasta

Kaasuseosten analysointi voidaan tehdä esimerkiksi kaasukromatografilla tai hyödyntämällä kaasujen eri ominaisuuksia, kuten infrapuna-absorptiota tai lämmönjohtokykyä. Menetelmiä voidaan käyttää myös nesteeseen liunneen kaasun pitoisuuksien määrittämiseen, mikäli ne on ensin erotettu edellisen osion menetelmillä.

Kaasuseoksen koostumuksen tutkiminen infrapuna-absorption avulla on mahdollista, koska eri kaasut absorboivat eri määriin infrapuna-aaltoja ja absorption määrä on riippuvainen myös käytetystä aallonpituudesta. Hiilidioksidin vaikutus kokonaisabsorptioon voidaan määrittää kun tiedetään muiden kaasujen vaikutus mittaamalla absorption voimakkuus sellaisella aallonpituudella, jolla hiilidioksidin absorptio on mahdollisimman pieni. Varsinainen mittaus suoritetaan aallonpituudella, jolla hiilidioksidin absorptio on voimakkainta, ja vertaamalla tätä arvoa edelliseen referenssimittaukseen. Tällöin muiden kaasujen aiheuttama tausta-absorptio voidaan eliminoida, ja voidaan määrittää nimenomaan hiilidioksidin vaikutus kokonaisabsorptioon. [44]

Kaasujen tunnistus toisistaan voidaan tehdä myös niiden lämmönjohtavuuserojen perusteella. Samalla tavalla kuin edellisessä, myös tässä menetelmässä hiilidioksidin vaikutus määritellään referenssimittauksen perusteella. Mittaus tehdään yleensä syklistä siten, että ensin mittatilaan johdetun puhtaan ilman lämmönjohtokyky mitataan referenssiksi, jonka jälkeen hiilidioksidipitoinen kaasu johdetaan mittatilaan ja sen lämmönjohtokyky mitataan. Näiden kahden mittauksen eron perusteella voidaan päätellä kaasun hiilidioksidipitoisuus. [45]

Kaasukromatografi on kaasuseosten pitoisuuksien tutkimiseen tarkoitettu laite. Menetelmä perustuu eri kaasujen liikkumisnopeuseroihin kolonnissa, joka on kaasukromatografian sisällä oleva pitkä stationäärinesteellä sisältä päällystetty putki. Kaasuseos tuodaan kolonnin päähän ja eri komponentit kulkeutuvat toisessa päässä olevalle ilmaisimelle eri aikaan, minkä avulla pystytään tunnistamaan eri komponentit toisistaan. Kaasukromatografi on halvempi kuin massaspektrometri, mutta määrittäminen voi kestää jopa kymmeniä minutteja, joten laite ei sovi prosessimittalaitteeksi. [39]

## 4 Koelaitteisto

Tämän työn kokeellisen osuuden tavoite oli selvittää minkälaisissa olosuhteissa membraanien käyttö kaasujen erotuksessa onnistuu ja onko nesteeseen liuenneen hiilidioksidin pitoisuus määritettävissä kaasufaasin hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen tarkoitetulla analysaattorilla. Lisäksi kokeiden tarkoituksena oli kehittää algoritmi, jolla tämä voidaan tehdä mahdollisimman tarkasti ja tehokkaasti.

Teorian perusteella tehtiin alustava koesuunnitelma, jonka toteuttamiseksi suunniteltiin mittausastia, jossa hiilidioksidipitoisen nesteen ominaisuuksia mitattiin astiaan kiinnitettyjen analysaattoreiden avulla. Mittaustiedot kerättiin tietokoneeseen, jossa lopullinen laskenta suoritettiin. Luvussa 4.1 käsitellään tarkemmin mittauslaitteiston komponentit ja niiden toimintaa sekä perustella kunkin komponentin valinta.

Astian valmistuttua sen avulla tehtiin sarja alustavia kokeita, joiden tavoitteena oli varmistua astian toimivuudesta, ja saada ymmärrys astian ja aineiden käyttäytymisestä. Tulosten perusteella tehtiin muutoksia laitteiston kokoonpanoon ja lopullinen koesuunnitelma. Suoritetuista alustavista kokeista ja muutoksista puhutaan lisää luvussa 5.1.

### 4.1 Mittauslaitteisto

Mittauslaitteiston tärkein komponentti oli työtä varten suunniteltu mittausastia, jonka sisällä hiilidioksidi liuotetaan veteen ja jossa hiilidioksidin pitoisuus määritetään astian antureiden avulla. Näihin lukeutuvat hiilidioksidi-analysaattori, referenssimittauslaite sekä lämpötila- ja paineanturi. Edellisten lisäksi laitteistoon kuului muita avustavia laitteita, kuten nestettä pyörittänyt letkupumppu ja hiilidioksidin lähteenä toiminut kaasupullo.

Mittausastian painetta säädettiin kaasun syöttöpaineen sekä säädettävän varoventtiilin avulla. Lämpötilan säätö tapahtui kierrättämällä astian lämmönvaihtoputkiston kautta vettä lämpötilaohjatusta vesihauteesta. Prosessiputken virtauksen simuloimiseksi astian sisältöä kierrätettiin letkupumpulla. Prosessi-instrumentti-kaavio (PI-kaavio) mittauslaitteistosta on esitetty kuvassa 10.

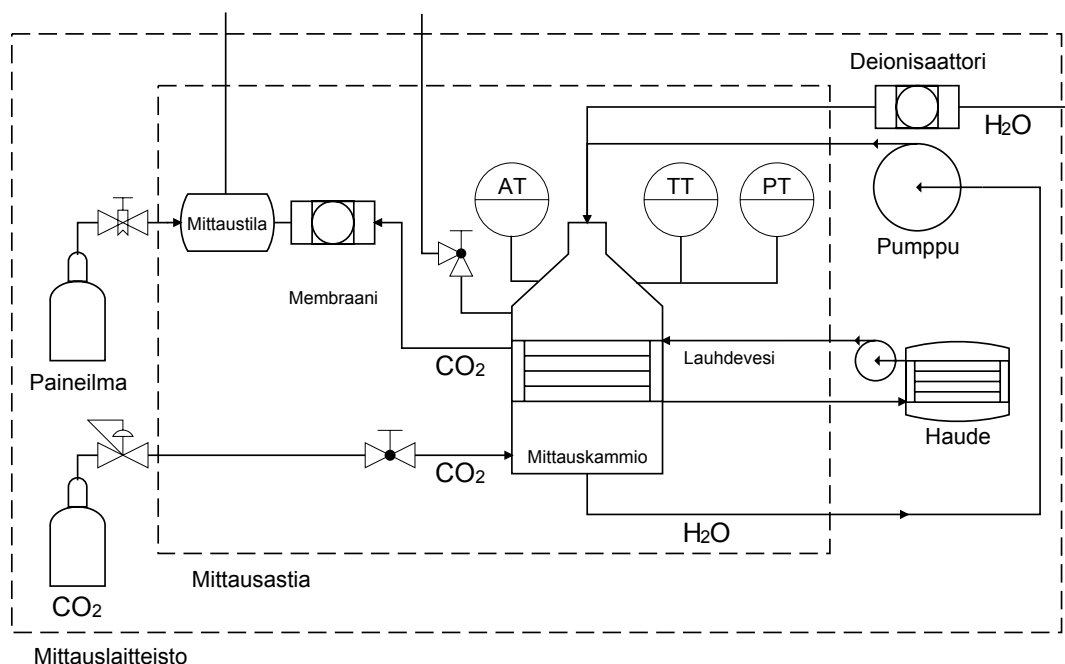
#### 4.1.1 Mittausastia

Mittausastia suunniteltiin K-Patents Oy:ssä ja se teetettiin alihankkijalla Vantaalla. Astian suunnittelussa otettiin huomioon hiilidioksidin liuotuksen vaatimukset, paineen ja lämpötilan säätöominaisuudet, sekä hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen vaatimukset.

Astia valmistettiin ruostumattomasta teräksestä ja se koostuu pohjasta, keskirungosta sekä kannesta. Ratkaisuun päädyttiin sekä valmistusteknisistä syistä että komponenttien asentamisen helppouden kannalta. Astia muodostaa sisälleen noin puolen litran kammion, jossa hiilidioksidi liuotetaan deionisoituun veteen. Kammion ympärillä kulkee haudelinjat, joiden läpi haudevettä kierrättämällä astia saadaan jäähdytettyä tai lämmitettyä haluttuun lämpötilaan.

Haudejärjestelmän tehokkuudesta haluttiin varmistua, joten järjestelmän jäähdytysominaisuuksia simuloitiin. Sen mukaan astian ja sen sisällön jäähdyttäminen





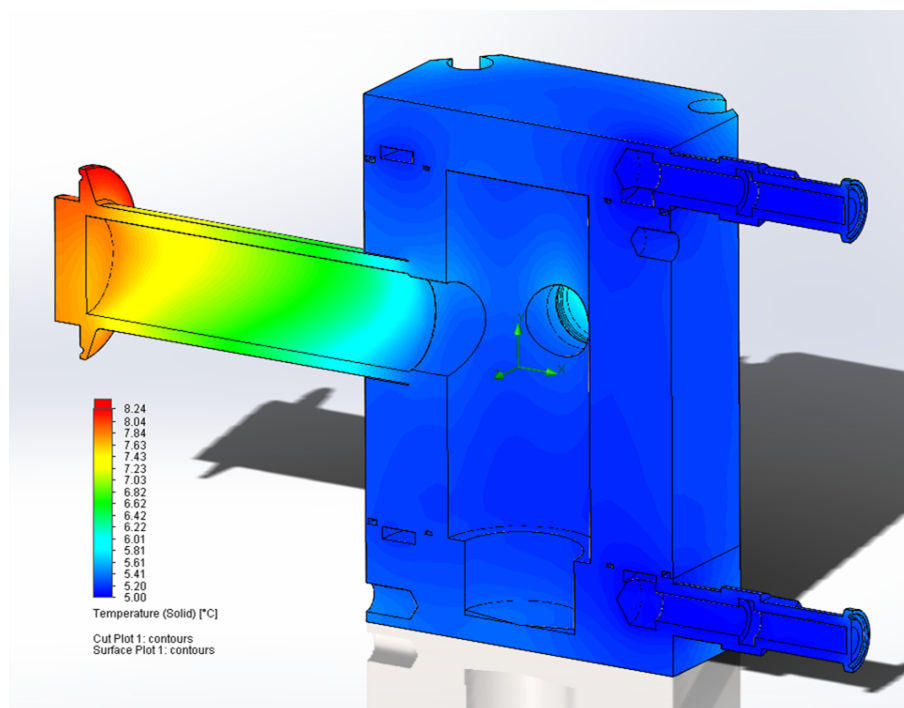
**Kuva 10:** Mittauslaitteiston PI-kaavio.

20 °C:sta 5 °C:een kestää alle 10 minuuttia, mitä voidaan pitää kohtuullisena aikana suhteutettuna kunkin mittausajon (astian täyttö, hiilidioksidin liuotus ja mittaus) arvioituun kestoan, joka on noin 15 minuuttia. Kuvan simulaation lopputuloksesta voi nähdä kuvassa 11.

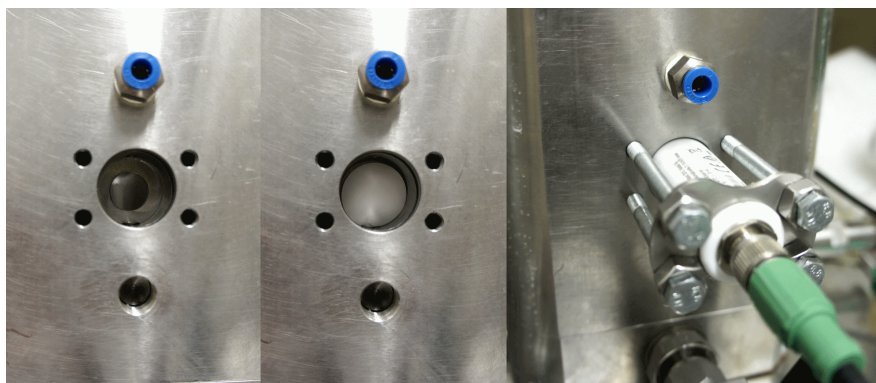
Kaasun syöttö astiaan tapahtuu sen pohjassa sijaitsevan kuplituskiven kautta. Kivi on sijoitettu mahdollisimman alas, koska tällöin kuplat kulkevat mahdollisimman pitkän matkan veden läpi, mikä lisää kosketuspintaa kuplien ja nesteen välillä. Kammioiden painetta voidaan säätää joko kaasun syöttöpaineen avulla tai kannessa olevan varoventtiilin asetusta säätämällä. Jatkuva kuplitus saadaan aikaiseksi asettamalla varoventtiili pienemmälle asetukselle kuin kaasun syöttöpaine.

Astian pohjassa sijaitsee nesteen tyhjennysreikä ja yläosassa ylivuotoreikä, jotka molemmat voidaan tulpatata tai käyttää vettä kierrättävän letkupumpun yhteinä. Pumpulla voidaan kierrättää kammiossa olevaa nestettä hiilidioksidin liuotuksen tai mittauksen aikana. Virtaus mahdollistaa InPro 5500i:n toimimisen oikein, sillä se vaatii vähintään 0,5 m/s suuruisen virtauksen [46];

Astian kannen yhteet lämpötila- ja paineanturille, varoventtiilille, astian poisto- ja ylivuotoreiät, ja mittausastian kaksi yhdettä ovat kaikki kierteitetty 1/4" G-kierteillä. Tämä mahdollistaa sen, että komponenttien asennuspaikkaa voi tarvittaessa vaihtaa tai yhteisiin voidaan kiinnittää uusia komponentteja. Tämä osoittautui tarpeelliseksi kokeellisessa osuudessa 5.1.3, kun astian kokoonpanoon tarvitsi tehdä muutoksia.



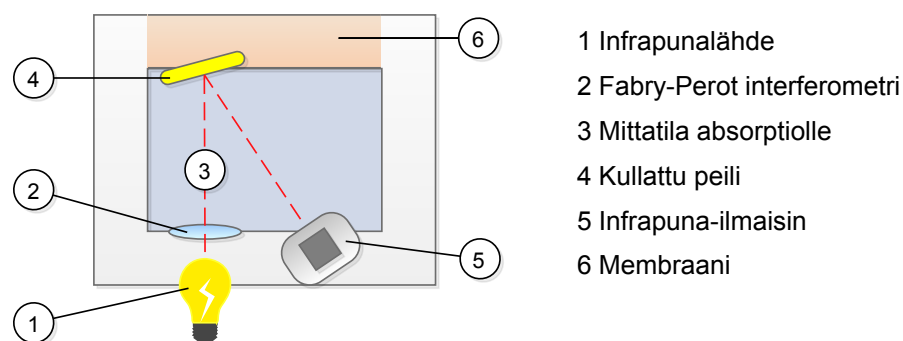
**Kuva 11:** Astian lämpötilajakauma tasapainotilanteessa, kun virtaavan haudeveden lämpötila on 5 °C ja astia on huoneenlämmössä.



**Kuva 12:** Kuvasarja membraanin kiinnityksestä. Vasemmalla näkyy mittaustila tyhjänä, keskellä testattava membraani asetettuna mittaustilaan ja oikealla Vaisala Oyj GMP-251 on kiinnitettynä paikoilleen.

#### 4.1.2 Mittaustila

Vaisala Oyj GMP-251 muodostaa testattavan membraanin kanssa yhden kokonaisuuden, joka sisältää kuivan mittaustilan, ja joka on astian kyljessä kiinni. Membraani puristetaan astian kylkeen metalliverkon, holkin ja GMP-251:n avulla, kuten kuvasta 12 voidaan nähdä. Metalliverkko toimii mekaanisena tukena membraanille sen ollessa paineistetun kammion ja mittaustilan välissä. Verkon langat on valittu mahdollisimman ohuiksi, jotta ne estäisivät kaasun kulkua membraanin läpi mahdollisimman vähän.



**Kuva 13:** GMP-251:n optinen mittauseriaate [47].

Holkki on suunniteltu tiivistämään mittaustila kammiosta ja päästämään hiilidioksidi analysaattorille. Mittaustilaan yhteydessä olevat kaksi kierteitettyä yhdettä ohjattiin mittaustilaan holkkiin tehtyjen pienien reikien avulla.

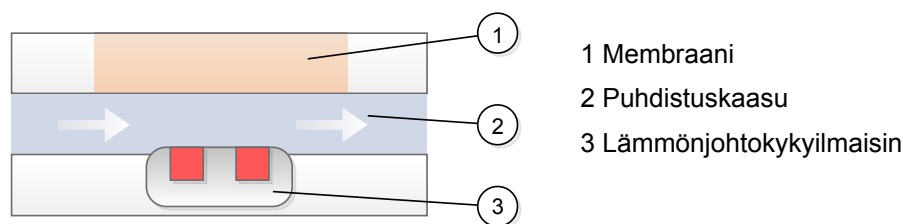
#### 4.1.3 Hiilidioksidianalysaattorit

Kuten aikaisemmin on mainittu, kokeissa oli käytössä kaksi hiilidioksidianalysaattoria. Ensimmäinen laite on huoneilman hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen tarkoitettu Vaisala Oyj:n GMP-251 ja toinen Mettler-Toledo InPro 5500i prosessianalysaattori, joka on in-line-mittalaite. InPro 5500i valittiin referenssimittauslaitteeksi, koska sen toiminta- ja mittausalue soveltuu työn koalueelle ja se vastaa prosessimittauslaitteita, joiden kanssa kehitettävän menetelmän tulee kyetä kilpailemaan.

GMP-251:n hiilidioksidin määrittäminen perustuu eri hiilidioksidin infrapuna-absorptioon eroihin eri aallonpituuksilla. Sen valonlähteenä toimii infrapunalähtetin ja kaistanpäästösuodatin, jotka voidaan säätää tuottamaan kahta käytössä olevaa aallonpituutta. Valo kulkee mittatilassa määritettävän kaasun läpi peilijärjestelmän kautta ilmaisimelle, joka määrittää sille osuneen valon määrän. Valon optinen matka on vakio, joten kaasussa tapahtuvan absorptioon määrä on verrannollinen kaasujen pitoisuuksiin. GMP-251:n mittauskyyvetin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 13. [47]

Hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseksi tarvitaan absorptioon mittaamisen lisäksi tieto lämpötilasta, joka saadaan GMP-251:n sisäisellä lämpötila-anturilla. Edellisten lisäksi mittauksen tarkkuuteen vaikuttaa mittaustilassa vaikuttava paine. GMP-251 on suunniteltu huoneilman hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen, joten oletuksena paineena käytetään normaalia ilmanpainetta. Analysaattorissa ei ole sisäistä painemittausta, mutta erillisellä anturilla mitattua painetietoa voidaan käyttää mittaustuloksen kompensoimiseen. [47]

Mettler-Toledo InPro 5500i:n mittapää on suoraan kosketuksissa prosessinesteseen ja siinä oleva membraani päästää kaasua läpi mittaustilaan. Sensori perustuu kaasun lämmönjohtavuuden erojen mittaamiseen. Kyseinen analysaattori perustuu kaasun lämmönjohtavuuden mittaamiseen. Määrittäminen ei ole jatkuva, vaan toimii 20



Kuva 14: InPro 5500i:n mittausperiaate.

Taulukko 2: Hiilidioksidianalysaattoreiden ilmoitetut ominaisuudet.

	Vaisala Oyj GMP-251 [47]	M-T InPro 5500i [46]
Mittausalue	0...20% $CO_2$	0...15 g/l $CO_2$
Tarkkuus	$\pm 0,1\%$ $\pm 0,2\%$ $\pm 0,4\%$	@ 5% $CO_2$ $\pm 1\%$ @ 0...8% $CO_2$ $\pm 2\%$ @ 8...20% $CO_2$
Toimintalämpötila	-40...60 °C	-5...50 °C
Mittausaika	<60 s	<20 s
Ulostulo	RS485 0/4...20 mA 0...5/10 V	RS485 4...20 mA (M800 lähettimellä)

sekunnin sykleillä. Jokaisen syklin alussa mittausala huuhdellaan puhtaalla ilmalta tilan kuivaamiseksi, hiilidioksidin poistamiseksi ja referenssilämmönjohtavuuden määrittämiseksi. Referenssimittauksen jälkeen mittausalaan annetaan virtata hiilidioksidia prosessivirrasta. Mittausalan kaasun lämmönjohtavuuden muutoksen perusteella voidaan siten päätellä prosessissa kulkevan aineen hiilidioksidipitoisuus. [46] Kuvasta 14 voi nähdä analysaattorin mittapään rakenteen.

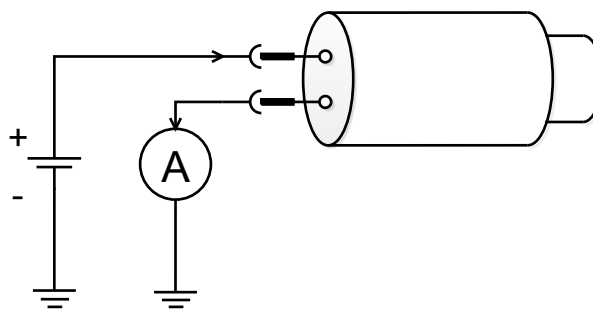
InPro 5500i:n membraanikärki on vaihdettavissa, mutta laite on kalibroitava joka kerta kun sen kärki vaihdetaan. Tämä voidaan suorittaa erillisellä kalibrointilaitteella tai johtamalla astiaan puhdasta hiilidioksidikaasua. Kalibroinnin avulla analysaattori kykenee tarkempaan määrittelyyn kalibraatiolämpötilan ( $T_{kalib}$ ) ympäristössä. [46]

InPro 5500i:n antama mittausulos on digitaalisessa muodossa ja kytkeytyy RS-485-väylään, mutta viestiprotokolla on salainen, joten se on kytkettävä Mettler-Toledo M800 lähettimeen, jotta mittatieto saadaan luettavaan muotoon. Lähettimellä pystyy tekemään lisää laskelmia, mutta sen tärkein tehtävä on muuntaa mittaviesti analogiseksi milliampeeriviestiksi.

Taulukkoon 2 on koottu hiilidioksidianalysaattoreiden tärkeimmät valmistajien ilmoittamat ominaisuudet.

**Taulukko 3:** Lämpötila- ja paineanturin ilmoitetut tekniset ominaisuudet.

	<b>IFM TA2115</b>	<b>IFM PT5415</b>
Mittausalue	-50...150 °C	0...6 bar
Tarkkuus	±0,3 °C ±0,1 %	±0,5 %
Vasteaika	1 s	1 ms
Käyttöjännite	18...32 VDC	8,5...36 VDC
Ulostulo	4...20 mA	4...20 mA

**Kuva 15:** Omavaraisen anturin kytkentä ja milliampeeriviestin lukeminen.

#### 4.1.4 Muut anturit

Hiilidioksidianalysaattoreiden lisäksi mittausastiaan tarvitaan sekä lämpö- että painemittaus liuotetun hiilidioksidin pitoisuuden määrittämiseksi ja membraanin toimintaolosuhteiden selvittämiseksi. Mittausastian painetta ja nesteen lämpötilaa mitattiin IFM:n PT5415 ja TA2115 prosessiantureilla. Antureiden tekniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 3.

IFM PT5415 on venymäliuskatekniikalla toteutettu paineanturi, joka soveltuu sekä kaasun että nesteen paineen mittaamiseen. Sen mittausalue on sovitettu kattamaan työssä esiintyvät paineolosuhteet ja sen antama mittaustulos saadaan luettua milliampeeriviestinä. Anturin kytkentä on omavarainen (loop-powered) eli sille ei ole erikseen sisääntuloa käyttöjännitteelle ja ulostuloa milliampeeriviestille, vaan ne on integroitu samaan virtapiiriin. Anturin toiseen johtimeen syötetään positiivinen käyttöjännite ja toisesta luetaan virrankulutus maata vasten. Kyseinen kytkentä on havainnollistettu kuvassa 15.

IFM TA2115 on PT1000:n perustuva lämpöanturi, joka on valittu mittausalueen ja mittapään pituuden takia. Anturi kiinnitetään astian katolle, joten mittapään tulee olla tarpeeksi pitkä, jotta se yltäisi kosketuksiin nesteen kanssa. TA2115:n sähköinen kytkentä on samanlainen kuin paineanturin.

**Taulukko 4:** Laboratoriokokeisiin valitut membraanit.

	Huokoskoko	Paksuus	Halkaisija
Durapore® PVDF	0,22 µm	125 µm	25 mm
Whatman PTFE/PP	0,2 µm	130 µm	25 mm
Sartorius PTFE	0,22 µm	65 µm	25 mm

#### 4.1.5 Membraanit

Membraanien valintaan vaikuttivat niiden suorituskyky nesteen ja kaasun rajapinnassa, sekä koeolosuhteissa. Hiilidioksidin selektiivisyys ei kuitenkaan ole yksinään määräävä tekijä membraanin valinnassa, koska hiilidioksidipitoisuuden määrittäminen tehdään anturilla, joka kykenee erottamaan hiilidioksidin muista kaasuista. Sen sijaan parempi kaasujen läpäisevyys lyhentää vasteaikoja mittauksessa ja hydrofoobisuus parantaa nesteen pidättävyyttä mittaustilasta.

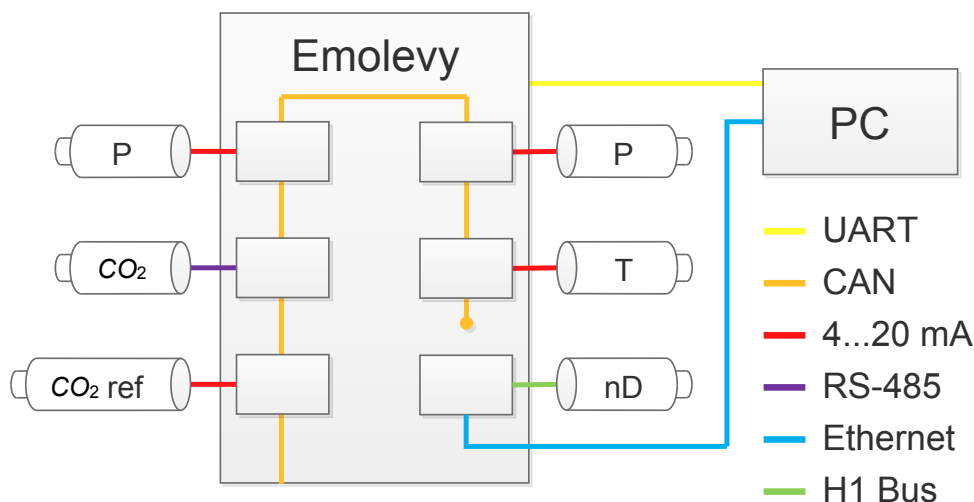
Työssä suoritettavat kokeet tehtiin lähellä huoneenlämpötilaa ja lämpötilanvaihtelet olivat kohtuullisia, joten polymeerimembraanit soveltuivat hyvin kokeita varten. Niiden hiilidioksidin selektiivisyys on kohtuullisen hyvää ja niitä on saatavilla hydrofoobisina. Näiden lisäksi polymeerimembraanit ovat helposti saatavilla olevia ja kohtuuhintaisia. Suorituskykyyn voidaan vaikuttaa sovittamalla membraanin paksuus ja huokoskoko prosessin olosuhteisiin; paine vaikuttaa membraanin nesteen pidättävyyteen ja lämpötila läpäisykykyyn.

Laboratoriokokeita varten valittiin kaksi sopivaa materiaalia, PTFE ja PVDF, jotka ovat yleisesti käytettyjä ja jotka olivat helposti saatavilla. Näiden lisäksi mukaan otettiin PTFE-membraani, joka on tuettu PP-verkolla. Kaikki valitut materiaalit ovat joko luonnostaan hydrofoobisia tai ne on käsitelty hylkimään vettä. PTFE:n kohtaamiskulma veden kanssa on  $127,42^\circ$  [37], PVDF:n  $92^\circ$  [48] ja PP:n  $117,7^\circ$  [37].

## 4.2 Mittaustiedon keräys

Sensorien eri väyliä pitkin tulevat mittaustiedot koottiin yhteen laskentaa varten K-Patentsin valmistamalla emolevyllä, johon on saatavilla erilaisia tiedonkeräysmoduuleita, kuten milliampeeri-sisääntulo- tai RS-485-moduuleita. Ne ovat yhteydessä emolevyssä olevaan prosessoriin CAN-väylää pitkin. Emolevyltä tiedot kerättiin tietokoneelle UART-sarjaliikenneväylää pitkin adapterin avulla. Laitteiden kytkentä ja käytetyt väylät on havainnollistettu kuvassa 16.

Varsinainen laskenta suoritettiin tietokoneella, koska sovelluskehitys tietokoneympäristöön on nopeampaa kuin sulautetuille prosessoreille. Kokeellisten tulosten perusteella kehitettiin algoritmi, jonka avulla mittatiedoista saadaan lasketuksi tuotteen hiilidioksidipitoisuus.



**Kuva 16:** Sensoreiden kytkentä eri väyliin ja mittaustiedon keräys tietokoneelle.

#### 4.2.1 Digitaaliset viestit

RS-485 on differentiaalinen tasapainotettu sarjaliikenneväylä, joka on suunniteltu teollisuuden haastaviin olosuhteisiin ja pitkiin välimatkoihin. Väylä on joko vuoro-suuntainen (Half-Duplex, HD) kolmella johtimella, jolloin liikenne kulkee kerrallaan vain toiseen suuntaan, tai kaksisuuntainen (Full-Duplex, FD) neljällä johtimella, jolloin liikennöinti voi tapahtua samaan aikaan molempiin suuntiin. Väylään voidaan kytkeä useita laitteita samaan aikaan, mutta tässä työssä on käytössä vain yksi laite, joka kytketään moduuliin. Vaisalan GMP-251 on HD-laite, joten väylään tarvitaan vain kolme johdinta: data+, data- ja maajohdin.

RS-485 on asynkroninen väylä, mikä tarkoittaa että siinä ei kulje erillistä kello-signaalia, vaan kaikki laitteet konfiguroidaan toimimaan samalla nopeudella. Standardi määrittelee väylälle vain sähköiset ominaisuudet eli fyysisen kerroksen OSI-mallista: johtimina toimii kierretty parikaapeli, suurin suositeltu tiedonsiirtoetäisyys on 1200 metriä ja suurin tiedonsiirtonopeus maksimietäisyydellä 100 kbit/s.

UART on yleiskäyttöinen kahden laitteen väliseen kommunikaatioon tarkoitettu digitaalinen asynkroninen sarjaliikenneväylä, jossa on yksinkertaisimmillaan vain linjat lähetykselle ja vastaanotolle. Viesti koostuu aloitusbitistä, 5 – 9 tietobitistä, mahdollisesta pariteettibitistä ja lopetusbitistä, joten molempien laitteiden asetukset tulee asettaa samoiksi, jotta kommunikaatio onnistuu. Yleisesti käytetyt jännitetasot ovat 3,3 V ja 5 V, ja jokainen jännitetaso vastaa yhtä bittiä. Yleisiä siirtonopeuksia ovat muun muassa 9600, 38 400 ja 115 200 baud.

CAN-väylä on alun perin autoteollisuuden käyttöön kehitetty automaatiotäyväylä. Väylään voidaan liittää useita laitteita, mutta vain yksi voi kuitenkin lähettää viestejä kerrallaan. Viestit erotellaan sanomatunnisteella, jonka perusteella jokainen laite päättää kuuluuko viesti kyseiselle laitteelle. Sanomatunniste toimii samalla viestien priorisoinnissa, mikäli useampi laite yrittää lähettää viestejä samaan aikaan. CAN-väylässä on kaksi differentiaalijohdinta, CAN+ ja CAN-, ja kommunikaation

maksiminopeus on 1 Mbit/s alle 40 metrin väylällä.

Foundation Fieldbus H1 -väylä on kaksisuuntainen digitaalinen kenttäväylä, joka on suunniteltu prosessiteollisuuden tarpeita varten ja se mahdollistaa antureiden ja toimilaitteiden yhdistämisen samaan väylään ohjausjärjestelmän kanssa. Väylä muodostuu kierretystä parikaapelista, jossa digitaalinen viesti kulkee samoja johtimia pitkin kuin käyttösähköt. Pisin tiedonsiirtoetäisyys on 1900 metriä ja tiedonsiirtonopeus on vakio 31,25 kbit/s.

#### 4.2.2 Analogiset viestit

Milliampeeriviestit ovat yleisesti teollisuudessa käytössä oleva analoginen kommunikaatioväylä. Viesti kulkee kahden laitteen välissä parikaapelia pitkin niin, että se muodostaa virtapiirin. Järjestelmä voi olla esimerkiksi 4 ... 20 mA, mikä tarkoittaa että pienintä arvoa vastaa 4 mA ja vastaavasti suurinta 20 mA. Tällöin rikkoutunut virtapiiri voidaan havaita, mikäli virta on 0 mA ja virhetilanteita varten voidaan sopia jokin normaalin alueen ulkopuolinen virta-arvo, esimerkiksi 23 mA.

Milliampeeriviestit eivät vaimene pitkissä johdoissa johtimien resistanssin takia, toisin kuin jänniteviestit. Pitkät johtimet tosin kasvattavat kuormaa ja lähettimet ovat suunniteltu tietylle maksimikuormalle, jolle se kykenee syöttämään riittävän suuruista virtaa. Virtaviestejä käytetään yleensä kahden laitteen väliseen kommunikointiin, joten suuremmat järjestelmät vaativat useita johdinpareja, toisin kuin jotkin digitaaliset kenttäväylät, jotka mahdollistavat useiden toimilaitteiden kytkemisen samaan väylään.

### 4.3 Mittaustiedon käsittely

Mittaustiedot kerättiin eri tiedonsiirtomuoduuista emolevyllä, josta oli yhteys tietokoneeseen sarjaportin kautta. Tiedonkeräystä varten kirjoitettiin python-ohjelma, joka muokkaa tietovirran sarjaliikenneväylältä taulukkotiedoksi tiedostoon.

Tekstitiedoston lukeminen, mittaustulosten käsittelyyn ja kuvaajien piirtäminen tehtiin MATLAB-ohjelmistolla. Osa laskennasta ja suorien sovittaminen suoritettiin Microsoft Excel taulukkolaskentaohjelmalla.



## 5 Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeet suoritettiin Vantaalla K-Patents Oy:n laboratoriossa. Koko mitauslaitteisto, lukuun ottamatta tiedonkeruuelektroniikkaa, asennettiin vetokaapin sisälle turvallisuussyistä. Tulosten analysointi kerätyistä mittatiedoista tehtiin tietokoneella jälkikäteen.

Ennen varsinaisia kokeita tehtiin sarja alustavia kokeita, jossa todettiin astian, mittalaitteiden ja elektroniikan toimivuus. Näiden jälkeen tehtiin koesarjat toimiviksi todetuilla membraaneilla ja olosuhteilla, jotka mahdollistavat haluttujen ilmiöiden todentamisen.

### 5.1 Alustavat kokeet

Alustavat kokeet aloitettiin tekemällä paine- ja vuototesti astialle, jotta varmistuttiin, että sillä on edellytykset kattaville kokeille membraanien kanssa. Tämän jälkeen tutkittiin hiilidioksidin liuotusta eri olosuhteissa oikeiden parametrien löytämiseksi, mikä oli tärkeää, koska tehokkaalla liuotuksella säästettiin aikaa ja materiaaleja.

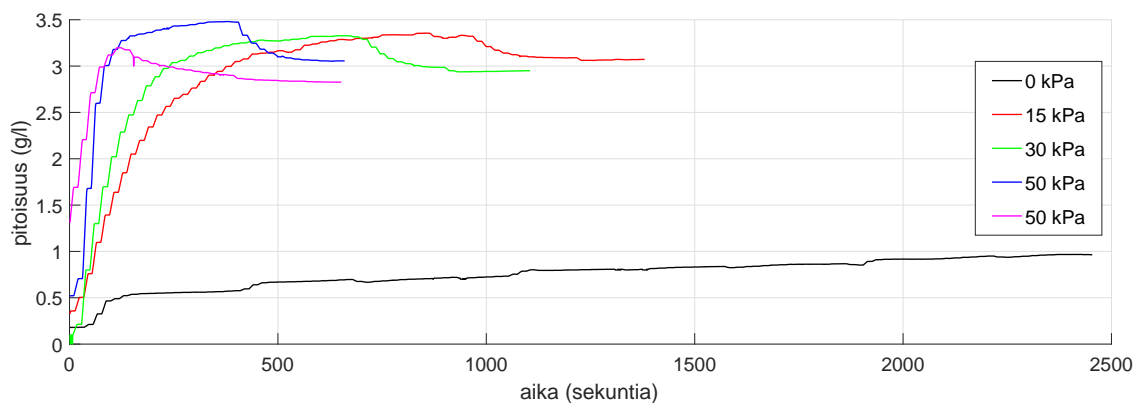
Teorian perusteella valitut membraanit asennettiin astiaan ja niiden soveltuvuutta tämän työn laboratoriokokeisiin tutkittiin seuraamalla mittaustilan hiilidioksidipitoisuutta eri paineilla ja membraanikombinaatioilla. Edellisten kokeiden tuloksena koelaitteistoon päätettiin tehdä muutoksia, kuten puhdistusilman syötön ja mitattavan nesteen kierrättämiseen tarkoitetun pumpun lisääminen. Muutokset aiheuttivat kuitenkin jonkin verran lisää muuttujia hiilidioksidin liuotuksen ja pitoisuuksien määrittämisen suhteen. Näiden kokeiden tulokset ja niistä tehdyt johtopäätökset esitellään seuraavissa alaluvuissa.

#### 5.1.1 Hiilidioksidin liuotus

Hiilidioksidin liuotuksen onnistumista tutkittiin täyttämällä astia deionisoidulla vedellä, kuplittamalla sitä puhtaalla hiilidioksidilla (tarkempi kuvaus käytetystä kaasusta löytyy varsinaisessa laboratoriokoe-osiossa 5.2) ja seuraamalla pitoisuutta referenssimittalaitteella. Hiilidioksidin liukenemista tutkittiin eri paineilla ja tuloksia vertailtiin Henryn lain avulla laskettuihin arvoihin. Astian painetta säädettiin kaasun syöttöpaineen avulla kaasupullon regulaattorilta ja muodostunutta painetta seurattiin tietokoneelta.

Kaasun syöttöventtiili jätettiin auki astian paineen pitämiseksi tasaisena, vaikka osa kaasusta kulkeutuisikin membraanien kautta astian ulkopuolelle. Liuotuksen aikana astian lämpötila oli noin 24 °C ja paine 140 kPa, jolloin hiilidioksidia pitäisi liueta Henryn lain mukaan noin 3,6 g/l. Mitattu hiilidioksidipitoisuus on piirretty kuvaajaan 17 ajan funktiona. Kuvaajasta nähdään, että pitoisuus nousee tasaisesti 1,0 g/l 2500 sekunnissa. Koe keskeytettiin, koska liuotus odotetulle tasolle kesti paljon ennakoitua kauemmin.

Edellä kuvailussa liuotuksessa kaasun virtaus nesteen läpi oli lähes olematonta, joten hiilidioksidin ja veden kosketus rajoittui ainoastaan nesteen pinnalle. Kaasua virtauttamalla nesteen läpi, saadaan aikaiseksi paljon suurempi kosketuspinta ja



**Kuva 17:** Paine-eron vaikutus kuplituksen aikana. Hiilidioksidipitoisuus on piirretty ajan funktiona.

mahdollisesti nopeampi liuotus. Virtaus saatiin aikaiseksi kasvattamalla hiilidioksidin syöttöpainetta yli varoventtiilin asetuspaineen. Suuri paine-ero tarkoittaa kuitenkin suurempaa kaasun kulutusta, joten seuraavaksi etsittiin asetukset, joilla optimoidaan kaasun kulutus ja liuotuksen nopeus.

Eri paine-erojen vaikutusta liuotuksen nopeuteen tutkittiin kolmella paineella (15, 30 ja 50 kPa). Kuplituksen annettiin jatkua, kunnes pitoisuus silmämääräisesti tasaantui, jonka jälkeen kaasunsyöttö lopetettiin ja pitoisuuden annettiin tasaantua uudelleen. Tulokset on esitetty taulukossa 5 ja piirretty kuvaajaan 17 ajan funktiona. Havaittiin, että kuplituksen lopetuksen jälkeen pitoisuus asettui alemmalle tasolle, kuin kuplituksen aikana tasaantunut pitoisuus. Tämän arvioitiin johtuvan siitä, että kuplituksen aikana kaasumainen hiilidioksidi vääristää mittaustuloksia, mutta todennäköisesti syy on referenssianalysaattorin vaatiman virtauksen puuttuminen mitattavassa nesteessä kuplituksen jälkeen.

Lopullista pitoisuutta ( $c_l$ ) vertailtiin laskennalliseen arvoon ( $c_H$ ), joka on saatu Henryn lain avulla, kun oletetaan kaiken astiassa olevan kaasun olevan hiilidioksidia. Kuplituksen jälkeen pitoisuudet asettuivat keskimäärin 0,32 g/l laskennallisesta arvoa pienemmäksi. Kuplituksen lisääminen nopeutti pitoisuuden tasaantumisaikaa  $t_l$ , mutta aiheutti nesteen karkaamista varoventtiilin kautta suuremman kuohunnan takia.

50 kPa asetuksella tutkittiin myös niin sanotun ylimääräisen kuplituksen vaikutusta liukenemiseen lopettamalla kuplitus heti pitoisuuden saavuttaessa laskennallisen tason. Aikaisemmin pitoisuuden annettiin tasaantua ensin, riippumatta siitä mikä oli odotettu pitoisuus. Kuten kuvaajasta 17 nähdään, että pitoisuus tasaantuu 0,30 g/l päähän laskennallisesta arvosta, joka ei eroa merkittävästi aikaisemmista tuloksista. Tasoittumiseen kului yhtä paljon aikaa, joten ylimääräinen kuplitus ei vaikuttanut liuotuksen kesto.

Johtopäätöksenä voidaan todeta, että suurempi kaasun ja nesteen kosketuspinta vaikuttaa liuotuksen nopeuteen, mutta ei lopulliseen hiilidioksidipitoisuuteen. Liian nopea kuplitus aiheuttaa kuitenkin nesteen karkaamista astiasta, joten optimaalisimmaksi paine-eroksi osoittautui 30 kPa. Kyseisellä asetuksella liuotukseen kuluu noin

**Taulukko 5:** Kuplitus erisuuruisilla kaasun virtauksilla.

Paine-ero	$T$ ( $^{\circ}C$ )	$p$ (kPa)	$c_H$ (g/l)	$c_l$ (g/l)	$c_l - c_H$ (g/l)	$t$ (s)
0 kPa	24,4	139,6	3,23	-	-	-
15 kPa	23,7	148,1	3,41	3,07	-0,34	1300
30 kPa	24,5	146,6	3,32	2,95	-0,37	1000
50 kPa	24,2	145,3	3,33	3,06	-0,27	600
50 kPa lyhyt kuplitus	25,4	138,1	3,13	2,83	-0,30	600

1000 sekuntia.

Myöhemmin osiossa 5.1.4 tehdyissä kokeissa havaittiin, että nestettä kierrättämään asennettu pumppu oli tarpeellinen astian toiminnan parantamiseksi. Sen avulla liuotus nopeutui merkittävästi ja mitattu hiilidioksidipitoisuus asettui lähemmäksi laskennallista arvoa.

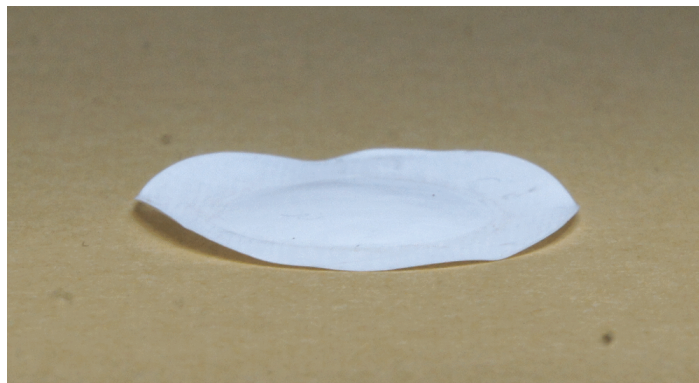
### 5.1.2 Membraanimateriaalien soveltuvuus

Kokeissa käytettävien membraanien soveltuvuutta tutkittiin eri paineissa ja lämpötiloissa. Membraanit ovat erittäin ohuita muovikalvoja, joten on olemassa riski, että liian suuri paine aiheuttaa membraanin venymisen tai jopa puhkeamisen, joka johtaa veden pääsyn mittaustilaan tai jopa ulos astiasta hiilidioksidianalysointin kautta. Tämän riskin pienentämiseksi membraanin taakse asennettiin metalliverkko tukemaan sitä mekaanisesti. Paine vaikuttaa myös nesteen pidättävyyteen Laplace-Youngin yhtälön mukaisesti.

Veden pintajännitys  $25^{\circ}C$ :ssa on  $72,3 \text{ nN/m}$  [37], joten kaavalla 44 saadaan lasketuksi PTFE:n kriittiseksi paineeksi  $799 \text{ kPa}$  ja PVDF:lle  $46 \text{ kPa}$ . Membraanien pitävyyttä tutkittiin käytännössä paineistamalla astia ja seuraamalla mittaustilan poistoreiästä mahdollisesti tihkuvaa vettä. Paineistuksen jälkeen membraanin fyysistä rakennetta tutkittiin mahdollisten venymisten tai rikkoutumisten osalta.

PTFE on joustava materiaali ja venyy helposti, kun siihen kohdistuu rasiusta. Paineistuskokeissa havaittiin, että membraani venyy merkittävästi ja vuotaa jonkin verran, vaikka membraanin tukena olisikin metalliverkko. Kuvassa 18 näkyy kokeessa venynyt membraani, jonka laajentuneet huokokset päästivät vettä lävitseen jo alle  $300 \text{ kPa}$  paineessa. Membraanikerroksia lisäämällä selvisi, että viidellä kerroksella membraanit eivät venyneet enää merkittävästi  $300 \text{ kPa}$  paineella siten, että ne vuotaisivat.

PVDF membraanille tehtiin samanlainen painekoe kuin edellä ja havaittiin, että se kesti rikkoutumatta suurimman kokeissa käytetyn  $300 \text{ kPa}$  paineen. PVDF on vain lievästi hydrofoobinen, joten se kostuu helpommin kuin PTFE. Tämä todettiin kokeissa siten, että membraani päästi lävitseen vettä jo varoventtiilin pienimmällä asetuksella,  $80 \text{ kPa}$ :lla. PVDF sopisi mekaaniseltaan kestoaltaan käytettäväksi tämän



**Kuva 18:** PTFE membraani venyi huomattavasti, kun sitä käytettiin paineistetun kammion ja mittaustilan välissä.

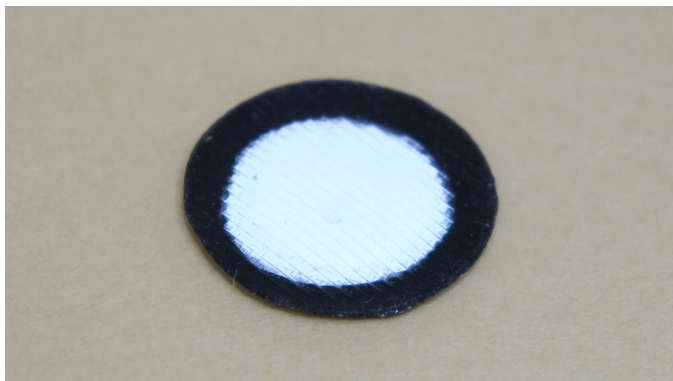


**Kuva 19:** PVDF membraani hauraampi kuin PTFE. Se repeytyy kokonaan, kun siihen kohdistuu tarpeeksi voimaa.

työn kokeissa, mutta heikon veden pidättävyyden takia se ei kuitenkaan ole käyttökelpoinen sellaisenaan. PVDF on hauraampi materiaali kuin PTFE, mikä nähdään käsin revityssä membraanissa kuvasta 19.

Asymmetrinen PTFE/PP membraani koostuu ohuesta PTFE-kerroksesta (paksuus  $40\ \mu\text{m}$ ) ja vahvasta PP-tukiverkosta ( $120\ \mu\text{m}$ ), jotka on puristettu yhteen niin, että ne painautuvat toisiinsa. Yhteenpuristetun membraanin paksuus on  $130\ \mu\text{m}$ . PP-tukiverkon takia membraanin toinen puoli on epätasainen, mikä vaikeutti astian tiiviinä pitämistä painekokeissa. Tiivistyssilikonin käyttö reunoilla auttoi tiivistystä, mutta membraani päästi lävitseen vettä jo pienillä paineilla. Membraanin toimivuutta yritettiin parantaa liimaamalla viisi kerrosta päällekkäin reunoilta tiivistyssilikonilla. Asymmetrisen rakenteensa ansiosta membraani pysyy muodossa hyvin, mutta kerroksien lisääminen ei vaikuttanut veden pitävyyteen. Kuvassa 20 nähdään kuinka silikonilla käytettiin membraanikerrosten liimaamiseen yhteen.

Ratkaisuksi heikkoon veden pidättävyyteen kokeiltiin membraanin peittämistä kokonaan silikonilla. Ohut silikonikerros valehtiin membraanin päälle ja annettiin kuivua. Lopullisen membraanin paksuudeksi muodostui  $260\ \mu\text{m}$ . Silikonin on tarkoitus toimia vedenpitävänä kerroksena, mutta sen tarkka koostumus ja rakenne olivat tuntemattomat, joten sen ja veden kriittistä painetta ei voitu laskea. Käytännön



**Kuva 20:** Kaksi PTFE/PP membraania liimattu toisiinsa silikonilla siten, että silikonilla ei estä kaasun läpäisyä. Kuvassa näkyy myös hieman PP-verkon epätasaisuutta.



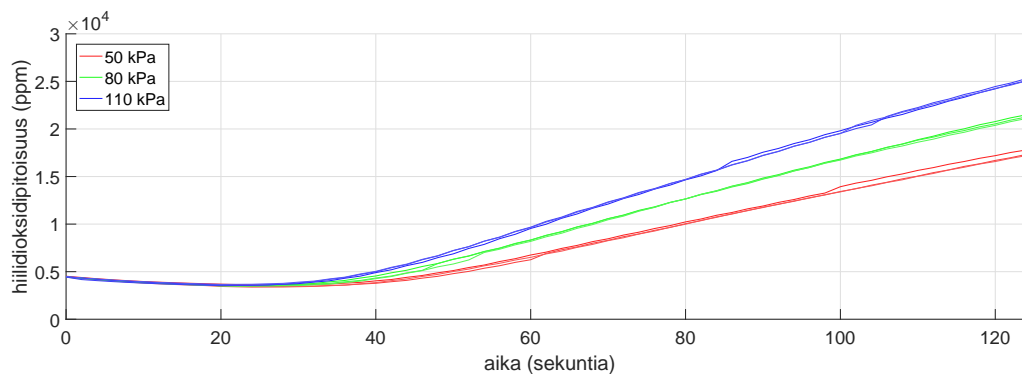
**Kuva 21:** PTFE/PP membraani on päällystetty kokonaan ohuella kerroksella tiivistyssilikonilla vedenpitävyyden parantamiseksi.

kokeiden avulla saatiin selvitettyä, että 300 kPa:n paine ei ollut ongelma veden pidättävyyden kannalta, ja että silikonilla läpäisi hiilidioksidia tarpeeksi mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden muutoksen seuraamista varten. Kokeissa käytetty silikonilla päällystetty membraani nähdään kuvassa 21.

### 5.1.3 Hiilidioksidipitoisuuden kasvu mittaustilassa

Edellisissä kokeissa havaittiin, että mittaustilan hiilidioksidipitoisuus nousi jo lyhyessä ajassa GMP-251:n mittausalueen yli (20%  $CO_2$ ), vaikka pitoisuuden odotettiin tasaantuvan jollekin tasolle, joka olisi verrannollinen nesteessä olevan hiilidioksidin pitoisuuteen. Pitoisuuden huomattavan suuri nousu saattoi johtua hiilidioksidianalysointihuonosta tiivistyksestä, jolloin membraanin läpi virtaava hiilidioksidi lopulta syrjäytti kaikki muut kaasut mittaustilasta.

Pitoisuuden nousunopeus näytti kuitenkin olevan lähes vakio ja verrannollinen kammiossa olevaan paineeseen. Hiilidioksidipitoisuuden nousunopeuden hyödyntäminen vaatisi kuitenkin tilanteen alustamisen eli mittaustilan tyhjentämisen hiilidioksidista ennen jokaisen mittauksen alkua. Sitä varten mittaustilaan asennettiin



**Kuva 22:** Pitoisuuden muutos huuhtelun jälkeen. Kullakin paineella tehtiin kolme mittausta.

sisääntulo puhtaalle, kompressorilla tuotetulle ilmalle, ja sen syöttöä säädettiin käsikäyttöisellä neulaventtiilillä. Huuhtelun avulla mittaustilan hiilidioksidipitoisuus saatiin pidettyä analysaattorin toiminta-alueella.

Uusi sarja kokeita suoritettiin tekemällä mittaukset jaksoittain. Jakso koostui mittaustilan huuhtelusta puhtaalla ilmalla, huuhtelun katkaisusta pitoisuuden laskiessa alle tietyn rajan, odotusajasta, jonka aikana hiilidioksidin annettiin virrata mittaustilaan, ja huuhtelun aloittamisesta seuraavaa jaksoa varten. Kokeissa havaittiin, että pitoisuuden lopullinen nousunopeus ei riippunut pitoisuudesta, jolla huuhteluilman katkaisu tehtiin. Käytännön syistä huuhtelun lopetusrajaksi valittiin kuitenkin 4500 ppm, koska kyseiseen tasoon päästään kohtuullisessa ajassa. Kuvaajasta 22 näkyvä mittaus on suoritettu 50, 80 ja 110 kPa paineilla.

Kuvaajasta nähdään, että mittaustilan hiilidioksidipitoisuus jatkaa laskemistaan noin 30 sekuntia puhdistusilman katkaisusta ja on tasaisessa nousussa viimeistään noin 50 sekunnin jälkeen. Kuvaajasta nähdään lisäksi, että nousunopeus on lähes vakio ainakin 60 sekuntia siitä hetkestä, kun kyseinen nopeus saavutetaan. Hidas vaste johtui todennäköisesti osittain mittaustilan epäoptimaalisesta rakenteesta hiilidioksidin etenemiseen analysaattorille ja osittain GMP-251:n vasteen hitaudesta.

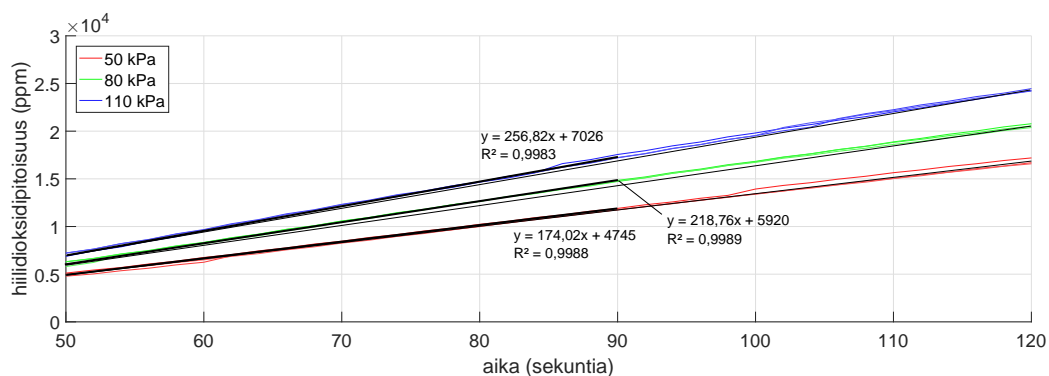
Näiden tietojen avulla voidaan määrittellä pitoisuuden kasvu  $\Delta c_t$  kaavan 49 mukaisesti.

$$\Delta c_t = c(t) - c(0) \quad (49)$$

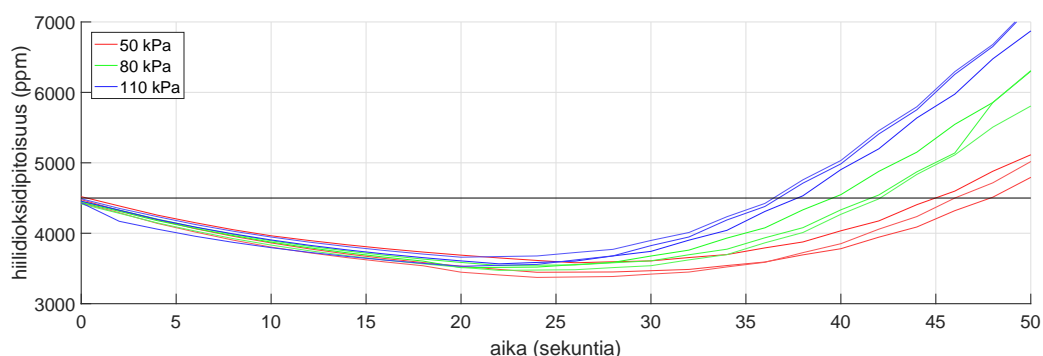
jossa  $c(0)$ , konsentraatio, kun tasainen nousu saavutetaan  
 $c(t)$ , konsentraatio ajanhetkellä  $t$

Tarkempi tarkastelu osoittaa kuitenkin, että nousu ei ole lineaarista koko 60 sekunnin ajan. Mittauksen nopeuttamiseksi tarkastelu voidaan tehdä 40 sekunnin ajalta, jolloin pitoisuuden nousu on lähes lineaarista, kuten kuvaajasta 23 nähdään.

Toinen ilmiö, joka näyttäisi noudattavan astiassa olevan hiilidioksidin määrää, on aika, jolloin pitoisuus palautuu huuhtelun katkaisun aikana olevalle tasolle, joka on tässä tapauksessa 4500 ppm. Kuvassa 24 on tarkennettu kyseiseen ajankohtaan,



**Kuva 23:** Lähempi tarkastelu pitoisuuden nousun lineaarisuudesta.



**Kuva 24:** Lähempi tarkastelu mittausjakson alkuvaiheista näyttää, että pitoisuuden palautumisaika näyttää korreloivan astiassa olevan hiilidioksidipitoisuuden kanssa.

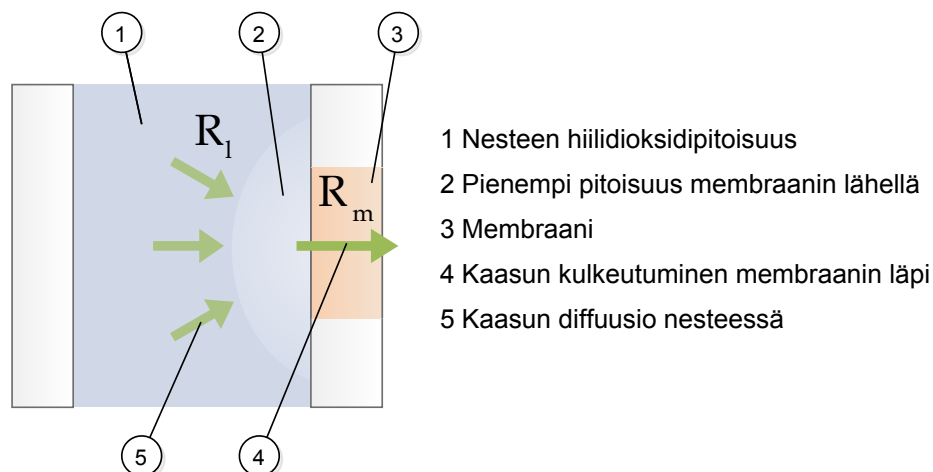
jossa ylitys tapahtuu. GMP-251:n mittaustaajuus on 1/2 Hz, joten aikaan perustuva mittaus on melko epätarkka tähän sovellukseen.

#### 5.1.4 Membraanien ja veden molekyylin kulkeutumisen vastusten suhde

Liuotuskokeissa havaittiin, että mitattu nesteen hiilidioksidipitoisuuden ja laskennallisen arvon ero oli noin 0,3 g/l ja pitoisuuden tasaantumiseen kului noin 600 sekuntia. Lukemien eron epäiltiin johtuvan siitä, että hiilidioksidin kulkeutumisen vastus nesteessä on paljon suurempi kuin referenssilaitteen membraanissa. Toisin sanoen kaasua poistuu membraanin kautta pois nesteestä nopeammin, kuin sitä diffundoituu muualta nesteestä, mikä johtaa siihen, että nesteen hiilidioksidipitoisuus ei ole tasainen membraanin välittömässä läheisyydessä ja mittaustulos vääristyy. Tilanne on havainnollistettu kuvassa 25.

Kaasupitoisuus astiassa yritettiin pitää mahdollisimman tasaisena kierrättämällä nestettä letkupumpulla, millä simuloitiin nesteen virtausta prosessiputkessa. Pumpua käytettäessä mittausten aikana havaittiin kuitenkin, että virtauksen nopeudella oli vaikutus mittaustilan pitoisuuden kasvunopeuteen, mikä näyttää vahvistavan sen, että kaasun kulkeutumisnopeus nesteessä on rajoittava tekijä kaasun siirtymisessä





**Kuva 25:** Nesteen hiilidioksidipitoisuus ei ole välttämättä tasainen membraanin läheisyydessä, jos  $R_m$  on pienempi kuin  $R_l$ .

mittaustilaan.

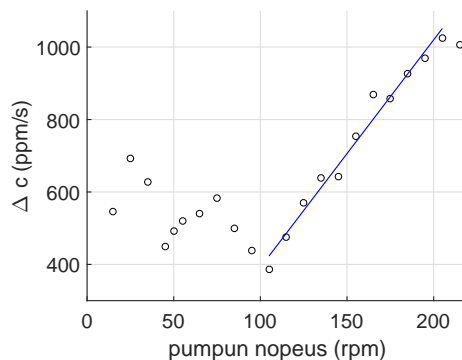
Seuraavana tavoitteena oli nesteen virtausta ja membraanien läpäisyä muuttamalla löytää veden ja membraanin molekyylien läpäisyn vastusten ( $R_l$  ja  $R_m$ ) suhde. Kokonaisvastus noudattaa kaavaa 46 eli se on eri komponenttien summa. Koska pumpun nopeus näyttää vaikuttavan läpäisevyyteen selkeästi, tarkoittaa se sitä, että termin  $R_l$  suuruus on merkittävästi muita suurempi. Nesteen virtausta kasvattamalla termiä  $R_l$  pitäisi saada pienennettyä ja sen vaikutusta vähennettyä kokonaisvastuksessa. Vastaavasti membraanin läpäisykykyä pienentämällä termin  $R_m$  merkitys pitäisi kasvaa, jolloin pumpun nopeuden muutoksen ei pitäisi vaikuttaa hiilidioksidipitoisuuden nousunopeuteen yhtä paljon.

Nesteen virtausta lisättiin vaihtelemalla pumpun nopeutta 0 – 215 rpm välillä. Hiilidioksidipitoisuuden nousua tutkittiin eri nopeuksilla ja tulokset on piirretty kuvaajaan 26. Siitä nähdään, että pumpun nopeuden vaikutus pitoisuuden nousunopeuteen on lineaarinen, joten johtopäätös on, että suurimmallakin kierrosnopeudella nesteen molekyylien kulkeutumisen vastus on merkittävin tekijä kokonaisvastukseen.

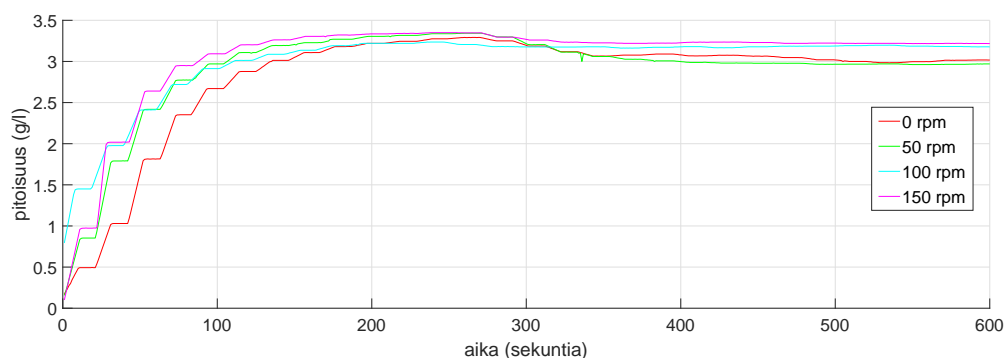
Seuraavaksi rajaa lähdettiin hakemaan toisesta suunnasta, eli lisäämällä membraanikerroksia kaasun kulkeutumisen vastuksen kasvattamiseksi. Kokeita tehtiin 1, 5 ja 10 membraanikerroksilla ja tuloksista havaittiin samankaltaisia tuloksia. Yli 10 kerroksen asentaminen ei ollut mahdollista mittaustilan rakenteen vuoksi. Kuvaajassa 26 näkyvä mittausta on suoritettu 10 kerroksella PVDF membraaneja.

Kyseinen tutkimus päätettiin jättää myöhemmin tehtäväksi, koska se vaatisi uusien membraanien hankkimista. Tässä työssä suoritettavia kokeita varten pyrittiin löytämään nesteen virtausnopeus, jolla saataisiin mahdollisimman tehokas hiilidioksidin liuos ja tasaiset mittaolosuhteet. Pumpun nopeuden vaikutus pitoisuuden nousunopeuteen ei ollut lineaarista pienillä, alle 100 rpm, nopeuksilla, kuten kuvaajassa 26 näkyy. Tämän arveltiin johtuvan siitä, että pumpun nopeus ei vaikuta suoraan nesteen virtausnopeuteen, vaan pumpun aiheuttaa astiassa ei-odotettuja pyörteitä ja paikallisia virtauksia. Virtaus astiassa pyritään kuitenkin pitämään mahdollisimman





**Kuva 26:** Pumpun nopeuden vaikutus hiilidioksidipitoisuuden nousunopeuteen. Lineaarinen osuus nähdään 100 ja 200 rpm:n välillä.



**Kuva 27:** Nesteen hiilidioksidipitoisuus ajan fuktiona liuotuksen aikana eri pumppausnopeuksilla.

pienenä, jotta nesteen pinta kuohuisi mahdollisimman vähän.

### 5.1.5 Pumpun nopeuden vaikutus hiilidioksidin liuotukseen

Veden virtausnopeuden vaikutusta liuotuksen nopeuteen ja referenssilaitteen mitaustulokseen kokeiltiin eri pumpun nopeuksilla. Testeissä todettiin, että yli 40 rpm nopeuksilla nesteen pinta rikkoutui kuplituksen aikana niin, että vettä pääsi karkaamaan varoventtiilin kautta ulos astiasta. Tämän takia kuplituksen ajaksi pumppu asetettiin 40 rpm:ään, ja vasta kaasun syötön katkaisun jälkeen pumppu asetettiin tutkittavaan arvoon.

Kuplitus lopetettiin heti, kun hiilidioksidipitoisuus saavutti halutun pitoisuuden, jonka jälkeen tilanteen astiassa annettiin tasaantua eri pumpun nopeuksilla (0, 50, 100 ja 150 rpm). Liuotuskokeiden tulokset on esitetty taulukossa 6 ja kuvaajassa 27.

Tuloksista havaitaan, että 100 rpm:llä nesteen hiilidioksidipitoisuus asettuu lähelle laskennallista arvoa ja siihen kuluu ainoastaan 300 sekuntia. 100 rpm on myös aikaisemmin osiossa 5.1.4 todettu lineaarisen alueen alarajaksi. Tästä syystä varsinaisissa kokeissa päädyttiin käyttämään 40 rpm kuplituksen aikana, jonka jälkeen nopeus nostetaan 100 rpm:ään.

**Taulukko 6:** Pumpun nopeuden vaikutus liuotuksen nopeuteen ja pitoisuuden lopulliseen arvoon.

Pumpun nopeus	$T$ ( $^{\circ}C$ )	$p$ (kPa)	$c_H$ (g/l)	$c_l$ (g/l)	$c_H - c_l$ (g/l)	$t$ (s)
0 rpm	25,3	146,0	3,24	3,00	-0,24	500
50 rpm	25,3	144,2	3,22	2,96	-0,26	450
100 rpm	25,2	142,8	3,21	3,18	-0,03	300
150 rpm	24,8	143,5	3,25	3,22	-0,03	350

## 5.2 Varsinaiset kokeet

Edellä tehtyjen alustavien kokeiden perusteella lopullinen koesuunnitelma muokattiin lopulliseen muotoonsa. Varsinaisissa kokeissa tutkittiin kahden alustavissa kokeissa toimivaksi todetun membraanin suorituskykyä hiilidioksidia läpäisevänä, prosessin ja kuivan mittatilan erottavana kalvona. Tulosten perusteella määritettiin membraanikohtainen kerroin  $k_m$ , joka tarvitaan hiilidioksidin läpäisyn mallissa nesteen hiilidioksidipitoisuuden laskemiseen.

### 5.2.1 Käytettyjen menetelmien kuvaus

Kokeet aloitettiin täyttämällä noin 500 ml tilavuuksinen mittauskammio puhtaalla vesijohtovedellä, joka oli deionisoitu Elgacan B114 ioninvaihtajalla. Astian ja sen sisällön lämpötilan asettaminen haluttuun arvoon tehtiin kierrätettävällä vesihauteella, jonka jälkeen aloitettiin hiilidioksidikaasun syöttö astiaan. Kaasun syötölle haettiin oikean suuruinen virtaus siten, että syöttöpaineen ja astian paineen välinen ero oli noin 50 kPa. Kaasuna käytettiin AGA BIOGON C:tä, jonka tarkka koostumus oli vähintään 99,9 til-%  $CO_2$ , enintään 50 ppm  $H_2O$  ja enintään 30 ppm  $O_2$ . Kuplituskivi, jonka kautta kaasu syötettiin astiaan, on kaasujen liuotukseen suunniteltu huokoinen metallinen kappale, joka muodostaa noin 0,5  $\mu m$  kokoisia kuplia. Kuplituksen ajaksi pumpun nopeus asetettiin 40 rpm:ään, joka valittiin alustavien kokeiden tulosten perusteella.

Veden hiilidioksidipitoisuutta seurattiin referenssianalysointilaitteella, ja halutun pitoisuuden saavuttamisen jälkeen varoventtiili suljettiin, kaasun syöttö lopetettiin ja pumpun nopeus nostettiin 100 kierrokseen minuutissa. Hiilidioksidipitoisuuden annettiin tasaantua vielä kuplituksen lopetuksen jälkeen, jonka jälkeen aloitettiin mittausjaksot.

Mittausjakso aloitettiin avaamalla neulaventtiilistä puhdistusilman syöttö, minkä tarkoitus oli huuhdella ja kuivata mittaustila hiilidioksidista ja kosteudesta. Kun GMP-251:n mittaama pitoisuus laski alle 4500 ppm, huuhtelu lopetettiin ja mittatietoa kerättiin 90 sekunnin ajan. Tämän jälkeen uusi mittausjakso aloitettiin avaamalla puhdistusilman syöttö.

Mittausjaksoja toistettiin viisi kappaletta kullakin lämpötilalla ja paineella. Tois-

tojen jälkeen astiaan liuotettiin hiilidioksidia uudella paineella lämpötilan pysyessä samana. Kun eri paineasetukset oli käyty läpi, astian lämpötilaa muutettiin seuraavia mittapisteitä varten. Suoritusjärjestyksen tarkoituksena oli ajankäytön optimointi, jolla pyrittiin välttämään turhat astian tyhjennykset, hiilidioksidin liuotukset ja lämpötilan muuttamiset.

### 5.2.2 Pitoisuuden laskennallinen määrittäminen

Nesteen hiilidioksidipitoisuus voidaan laskea Henryn lain avulla, kun tiedetään sen lämpötila ja astian sisällä vallitseva paine. Kaavalla 19 saatu konsentraatio muunnettiin yksikköön g/l kertomalla konsentraatio hiilidioksidin moolimassalla, joka on 40,02 g/mol. Laskennallista arvoa käytettiin hyväksi muun muassa kuplituksen lopetusajankohdan määrittämiseen, koska se kertoi teoreettisen pitoisuuden, johon tasapainotilanteessa asetuttaisiin.

Laskennallista pitoisuutta käytettiin lopussa arvioimaan tämän työn tutkimuksen menetelmällä määritetyn hiilidioksidipitoisuuden todenmukaisuutta. Arviossa tulee kuitenkin huomioida, että Henryn vakioon liittyvät arvot ovat vaikeasti määritettävissä, ja kirjallisuudessa ne on annettu vain kahden merkitsevän luvun tarkkuudella.

### 5.2.3 Referenssimittaus

Todellisen tilanteen selvittämiseksi tutkimuksen apuna käytettiin referenssimittalaitetta, jolla seurattiin nesteen hiilidioksidipitoisuutta kullakin hetkellä. Referenssimittauksista käytettiin hyväksi liuotuksen aikana, kun seurattiin pitoisuuden tasaantumista ja hetkeä, jolloin mittausjaksot voidaan aloittaa. Referenssitulosta käytettiin myös laskenta-algoritmin tuloksen oikeellisuuden arviointiin osiossa 6.3.

InPro 5500i kalibroitiin ohjeiden mukaan ennen laboratorioskokeita täyttämällä astia hiilidioksidikaasulla. Kalibroinnin ansiosta laitteen epätarkkuus saadaan puolitettyä 1%:iin. Laitteen mittaama pitoisuus saatiin tuotua tietokoneelle suoraan yksikössä g/l.

### 5.2.4 Membraanien tutkiminen

Teorian perusteella valittiin kolme erilaista membraania tarkempia tutkimuksia varten, mutta alustavien kokeiden perusteella vain PTFE membraani osoittautui käytettäväksi sellaisenaan. Membraanikerroksia tarvittiin kuitenkin viisi, jotta mitaustila saatiin pidettyä kuivana, kun taas PVDF membraani ei pystynyt pidättämään vettä tarpeeksi hyvin mittausolosuhteissa, ja PTFE/PP membraani saatiin laboratorioskokeisiin soveltuvaksi päällystämällä se silikonikerroksella.

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää membraanin käytön vaatimuksia ja eroavaisuuksia niiden suorituskyvyssä. Membraanien suorituskykyä tutkitaan vedenpitävyyden ja kaasun läpäisevyyden kannalta eri paineissa ja lämpötiloissa. Näiden lisäksi tutkimuksen aikana tarkkaillaan membraanien mekaanista ja kemiallista kestoa, eli niiden suorituskyvyn muuttumista käytön myötä.

### 5.2.5 Paineen vaikutus

Paine vaikuttaa liuenneen hiilidioksidin määrään, joten sillä voidaan muuttaa hiilidioksidipitoisuutta vaikuttamatta esimerkiksi lämpötilaan. Paine vaikuttaa membraanien kaasujen läpäisevyyden lisäksi myös nesteen läpäisevyyteen, joten kunkin membraanin toiminnan rajoitukset eri olosuhteissa voidaan selvittää.

Membraanien suorituskykyä tutkittiin viidellä paineella, 80, 130, 180, 230 ja 280 kPa. 80 kPa on pienin paine, joka voidaan asettaa varoventtiilin avulla ja 300 kPa oli alustavissa kokeissa todettu paineeksi, joka toimii varmasti laitteiston kanssa. Muut paineet valittiin tasaisin välein näiden rajojen sisällä.

Astian paineanturin lukema ja kokeiden mittapisteiden paineet ilmoitetaan yli-paineena, mutta määriteltäessä hiilidioksidin liukenevuutta nesteeseen, puhutaan hiilidioksidin höyrynpaineesta ja osapaineesta. Laboratoriokokeissa oletettiin astian kaasun koostuvan kokonaan hiilidioksidista, jolloin sen osapaine on sama kuin astian absoluuttinen paine, joka voidaan laskea kaavan 50 avulla. Mittauslaboratorion ilmanpaineeksi voidaan olettaa normaali ilmanpaine.

$$p_{CO_2} = p_{abs} = p + p_{NTP} \quad (50)$$

jossa  $p_{CO_2}$ , hiilidioksidin höyrynpaine  
 $p_{abs}$ , absoluuttinen paine  
 $p$ , astian ylipaine  
 $p_{NTP}$ , normaali ilmanpaine,  $p = 101,325$  kPa

### 5.2.6 Lämpötilan vaikutus

Paineen lisäksi myös lämpötila vaikuttaa liukenevan hiilidioksidin määrään, joten vastaavasti lämpötilaa vaihtelemalla voidaan astiassa pitää paine samana, kun tutkitaan eri pitoisuuksien vaikutuksia. Lämpötila vaikuttaa jonkin verran myös membraanien suorituskykyyn sen rakenteen muuttuessa lämpötilan mukana. Lämpötilan vaikutuksen tutkiminen rajattiin kuitenkin tämän tutkimuksen ulkopuolelle, joten sen vaikutus jätetään huomioimatta.

PTFE membraanin kanssa kokeet suoritettiin 8, 13, 17, 21 ja 26 °C lämpötiloissa ja PTFE/PP membraanin suorituskykyä mitattiin 8, 14, 20 ja 26 °C lämpötiloissa. Mittauslaitteistolla saavutettiin alimmillaan 8 °C lämpötila ja 26 °C oli puolestaan laboratorion huoneenlämpötila, joten nämä olivat luontevat valinnat mittapisteiden rajoiksi. Ensimmäisellä membraanilla suoritettiin yksi lämpötilapiste enemmän, koska haluttiin tutkia lämpötilan vaikutusta tarkemmin. Kokeissa kuitenkin havaittiin, etteivät erot ole tarpeeksi suuria, joten PTFE/PP membraanin kanssa lämpötiloja vähennettiin neljään aikataulullisista syistä.

## 5.3 Hiilidioksidin läpäisyn malli

Nesteen hiilidioksidipitoisuus voidaan määrittää Henryn vakion avulla, jos nesteen lämpötila ja hiilidioksidin höyrynpaine tiedetään. Höyrynpainetta ei voida kuitenkaan

määrittää suoraan astian paineantureilla, koska astiassa saattaa olla muitakin kaasuja, joten se täytyy selvittää jollain muulla tavalla.

Tässä työssä luodaan malli hiilidioksidin läpäisylle membraanista ja mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden muutokselle. Mallia apuna käyttäen voidaan laatia algoritmi, jolla nesteen hiilidioksidipitoisuus saadaan laskettua kuivan mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden perusteella.

Laboratoriokokeissa mittausjakso aloitetaan tilanteesta, jossa mittaustila on huuhdeltu hiilidioksidista, joten alkutilanteessa sen osapaine on lähellä nollaa. Tarkalleen ottaen ilmassa on aina pieni määrä ilmakehän hiilidioksidia, joten hiilidioksidipitoisuudelle mittaustilassa ajanhetkellä nolla voidaan kirjoittaa yhtälö 51.

$$p_{CO_2,C}(0) = p_{CO_2,A} = p_A * c_{CO_2,A} \quad (51)$$

jossa  $p_{CO_2,C}(t)$ , hiilidioksidin osapaine mittaustilassa ajanhetkellä  $t$   
 $p_{CO_2,A}$ , hiilidioksidin osapaine huoneenilmassa  
 $p_A$ , ympäristön ilmanpaine  
 $c_{CO_2,A}$ , hiilidioksidipitoisuus huoneenilmassa, 400 ppm [49]

Mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden muutos on verrannollinen membraanin eri puolien höyrynpaineen ja osapaineen eroon, sekä membraanin ominaisuuksiin. Pitoisuuden muutos voidaan muotoilla kaavaksi 52. Vakio  $k_m$  kuvaa kunkin membraanin suorituskykyä hiilidioksidin läpäisyn suhteen.

$$\Delta c(t) = (p_{CO_2} - p_{CO_2,C}(t)) k_m \quad (52)$$

jossa  $p_{CO_2}$ , hiilidioksidin höyrynpaine mitattavassa nesteessä  
 $\Delta c(t)$ , hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeus mittaustilassa ajanhetkellä  $t$   
 $k_m$ , membraanikohtainen vakio ( $\frac{ppm}{kPa \cdot s}$ )

Mittaustila, johon hiilidioksidi siirtyy, on toiselta puolelta avoin tila, joten sen paine vastaa normaalia ilmanpainetta. Tällöin mittaustilan hiilidioksidipitoisuus voidaan määrittää yhtälöllä 53, kun oletetaan, että se syrjäyttää muun kaasun siirtyessään mittaustilaan.

$$p_{CO_2,C}(t) = p_A \cdot \int \Delta c(t) \cdot dt \quad (53)$$

$\Delta c(t)$  ratkaistaan sijoittamalla yhtälö 53 yhtälöön 52 ja muotoilemalla se ratkaista-

vaksi differentiaaliyhtälöksi yhtälöissä 54a – 54c.

$$\Delta c(t) = (p_{CO_2} - p_A \cdot \int \Delta c(t) \cdot dt) k_m \quad (54a)$$

$$\Delta c(t) = p_{CO_2} \cdot k_m - p_A \cdot k_m \cdot \int \Delta c(t) \cdot dt \quad (54b)$$

$$\Delta c'(t) + p_A \cdot k_m \cdot \Delta c(t) = 0 \quad (54c)$$

Yhtälö 54c on 1. kertaluvun lineaarinen differentiaaliyhtälö, jonka ratkaisu on esitetty yhtälössä 55.

$$\Delta c(t) = C \cdot e^{-p_A \cdot k_m \cdot t} \quad (55)$$

Vakio  $C$  on alkuarvo muuttujalle  $\Delta c$ , ja se saadaan ratkaistua alkuehdosta, jossa ajanhetkellä nolla hiilidioksidin osapaine mittaustilassa on sama kuin sen osapaine huoneenilmassa. Yhtälöiden 51 ja 52 avulla ratkaisu hiilidioksidin kasvunopeudelle voidaan kirjoittaa yhtälöksi 56.

$$\Delta c(t) = (p_{CO_2} - p_{CO_2,A}) \cdot k_m \cdot e^{-p_A \cdot k_m \cdot t} \quad (56)$$

Yhtälöstä 56 voidaan ratkaista hiilidioksidin höyrynpaine mitattavassa nesteessä, jolloin siitä muotoutuu yhtälö 57.

$$p_{CO_2} = \frac{\Delta c(t)}{k_m \cdot e^{-p_A \cdot k_m \cdot t}} + p_{CO_2,A} \quad (57)$$

Membranin suorituskykyä kuvaava  $k_m$  on membraanikohtainen vakio, joka voi riippua lämpötilasta, koska membraanin ominaisuudet muuttuvat lämpötilan muuttuessa. Vakion  $k_m$  lämpötilariippuvuus oletetaan olevan lineaarinen ja kaavan 58 muotoa.

$$k_m(T) = k_m(T_{CAL}) \cdot (1 + k_T \cdot (T - T_{CAL})) \quad (58)$$

jossa  $k_T$ , Vakion  $k_m$  lämpötilariippuvuus

Mallin mukaan hiilidioksidin höyrynpaine nesteessä voidaan siis laskea yhtälöiden 57 ja 58 avulla, kun tiedetään membraanikohtainen vakio  $k_m$ , sen lämpötilariippuvuus  $k_T$ , ympäristön ilmanpaine ja sen hiilidioksidipitoisuus, lämpötila  $T$ , ja mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeus  $\Delta c$ . Käytännön määrittämissä pitoisuuden muutos voidaan määrittää keskimääräisenä muutoksena  $\Delta c_t$ .

## 6 Tulokset & tulosten käsittely

Tässä osiossa esitetään varsinaisten kokeiden tulokset ja niiden analysointi. Mittaustuloksista saatiin selville astian paineen ja lämpötilan vaikutus hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeuteen, sekä mittausten toistettavuus eri mittausjaksojen välillä.

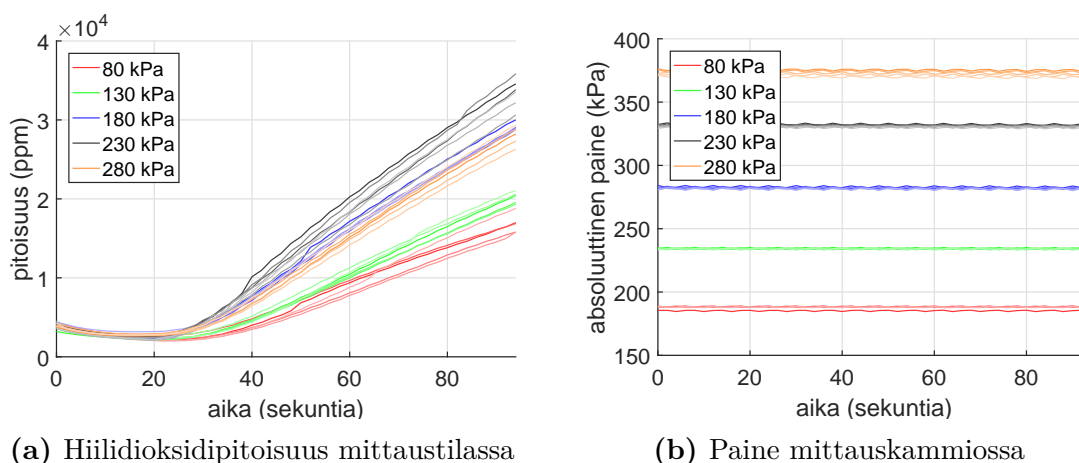
Saaduista tuloksista laskettiin membraanikohtainen kerroin  $k_m$ , joka kuvaa kyseisen membraanin kykyä läpäistä hiilidioksidia mittaustilaan. Sen avulla voidaan laskea mitattavan nesteen hiilidioksidipitoisuus käyttäen hyväksi lämpötilamittausta. Kertoimen määrittäminen liittyy läheisesti membraanin kalibrointiin, joka on syytä tehdä aina kun membraani vaihdetaan. Lopuksi pohditaan mahdollisia virheenlähdeitä ja kuinka niitä olisi mahdollista kompensoida.

Osiassa membraanit on nimetty membraani A:ksi ja B:ksi siten, että membraani A:lla tarkoitetaan viidestä PTFE membraaneista tehtyä pinoa, ja membraani B:llä tarkoitetaan silikonilla päällystettyä PTFE/PP membraania. Mittauksissa astian nimelliset paineet olivat 80, 130, 180, 230 ja 280 kPa, mutta taulukoissa on esitetty saavutetut keskimääräiset absoluuttiset paineet ja lämpötilat mittausten aikana.

### 6.1 Mittaustulokset

Ensimmäinen mittaus suoritettiin membraani A:lla 26 °C:n lämpötilassa ja sen tuloksista piirretystä kuvaajasta 28a nähdään, että hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeuden tasaantumiseen kuluu noin 50 sekuntia, jonka jälkeen pitoisuuden nousua seurattiin 40 sekuntia ja pitoisuuden keskimääräiseksi nousunopeudeksi,  $\Delta c_{40}$ , laskettiin saman mittapisteen viiden mittausjakson keskiarvot. Kaikissa mittapisteissä käytettiin samoja aikoja ja tulokset on esitetty taulukoissa 7 ja 8. Taulukoissa on esitetty myös todellisten lämpötilojen ja paineiden avulla lasketut Henryn lain mukaiset pitoisuudet  $c_H$  auttamaan hahmottamaan mittapisteiden suhteita toisiinsa.

Kuvaajaan 28b on piirretty mittausten aikana määritetystä paineesta laskettu astian absoluuttinen paine ajan funktiona. Kuvaajasta voidaan havaita, että paineessa



**Kuva 28:** Esimerkki membraani A:n mittaustuloksista ajan funktiona lämpötilassa 26 °C.

**Taulukko 7:** Membraani A:n mittaustulokset.

(a) 26 °C					(b) 21 °C				
	$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)		$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)
<b>80</b>	188,1	25,7	2,4	483	<b>80</b>	187,6	21,3	2,7	472
<b>130</b>	233,9	25,8	3,0	576	<b>130</b>	231,5	21,3	3,4	553
<b>180</b>	281,3	25,8	3,6	802	<b>180</b>	282,8	21,2	4,1	826
<b>230</b>	329,9	25,8	4,3	914	<b>230</b>	327,5	21,3	4,8	935
<b>280</b>	369,8	25,9	4,8	792	<b>280</b>	379,1	21,4	5,5	797

(c) 17 °C					(d) 13 °C				
	$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)		$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)
<b>80</b>	183,4	17,3	3,0	572	<b>80</b>	184,9	12,9	3,4	617
<b>130</b>	235,0	17,3	3,8	684	<b>130</b>	235,4	12,8	4,4	663
<b>180</b>	282,6	17,5	4,6	884	<b>180</b>	281,7	12,8	5,2	917
<b>230</b>	325,3	17,5	5,3	1050	<b>230</b>	335,6	13,0	6,2	949
<b>280</b>	379,4	17,6	6,1	925	<b>280</b>	381,2	13,3	7,0	915

(e) 8 °C				
	$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)
<b>80</b>	184,2	8,6	3,9	572
<b>130</b>	235,7	8,6	5,0	705
<b>180</b>	285,5	8,6	6,0	786
<b>230</b>	337,0	8,8	7,1	960
<b>280</b>	366,4	9,0	7,6	907

esiintyy pumpun aiheuttamaa jaksottaista vaihtelua, jotka voidaan suodattaa pois käyttämällä laskuissa mittausjakson keskimääräistä painetta.

Määritetyistä keskimääräisistä kasvunopeuksista eri mittapisteissä piirrettiin kuvaajat 29a ja 29b, joista nähdään, että  $\Delta c_{40}$  näyttäisi olevan verrannollinen astian absoluuttiseen paineeseen lähes koko mittausalueella. Kummallakin membraanilla havaitaan hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeuden pienentyvän, kun lähestytään painealueen loppupäätä. Sen sijaan lämpötila ei näyttänyt vaikuttavan pitoisuuden kasvunopeuteen kokeissa käytetyllä lämpötila-alueella. Mittaustuloksiin sovitettiin origosta lähtevä suora mittapisteiden 80–230 kPa välille, koska tällä alueella kasvunopeus näyttäisi noudattavan lineaarista riippuvuutta paineen suhteen.

Kuvaajasta 29a voidaan havaita, että membraani A:lla 230 kPa paineella tulokset poikkeavat yleisestä suuntauksesta keskimääräisten nousunopeuksien ollessa selkeästi

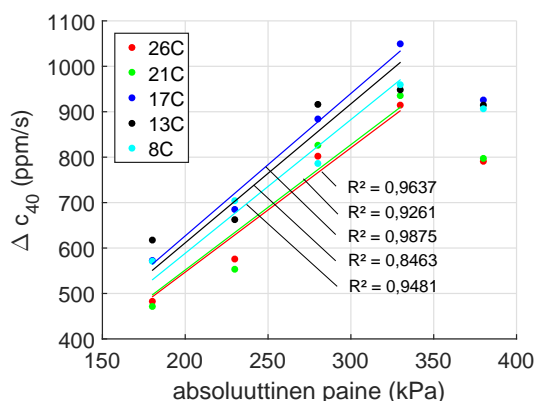


**Taulukko 8:** Membraani B:n mittaustulokset.

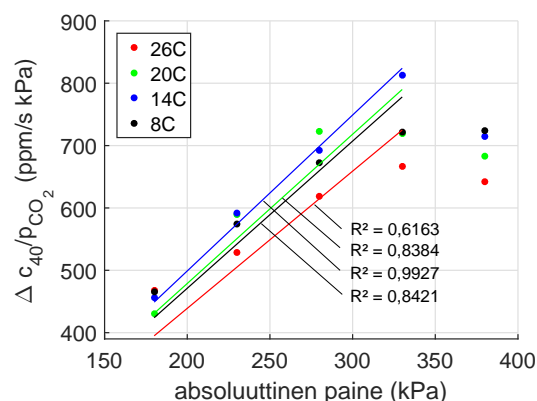
(a) 26 °C					(b) 20 °C					
	$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)		$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)	
	80	185,4	26,3	2,4	467	80	187,6	19,6	2,9	430
	130	227,7	26,4	2,9	528	130	234,8	19,6	3,6	589
	180	276,2	26,5	3,5	619	180	276,5	19,7	4,2	722
	230	321,1	26,7	4,1	666	230	328,0	19,7	5,0	719
	280	370,5	26,7	4,7	642	280	373,5	19,9	5,7	683

(c) 14 °C					(d) 8 °C					
	$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)		$p_{abs}$ (kPa)	$T$ (°C)	$c_H$ (g/l)	$\Delta c_{40}$ (ppm/s)	
	80	185,6	13,6	3,4	456	80	187,2	8,7	3,9	465
	130	236,6	13,7	4,3	592	130	238,4	8,6	5,0	575
	180	279,7	13,6	5,1	693	180	283,7	8,6	6,0	673
	230	334,5	14,0	6,0	813	230	338,8	9,0	7,1	722
	280	372,6	14,0	6,7	715	280	380,2	9,0	7,9	724



(a) Membraani A



(b) Membraani B

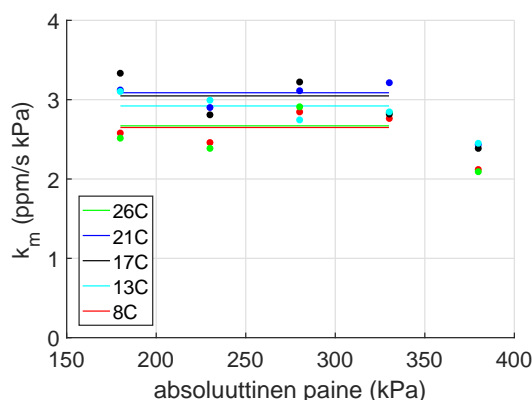
**Kuva 29:** Hiilidioksidipitoisuuden keskimääräinen kasvunopeus eri lämpötiloilla ja paineilla.

heikompia olosuhteisiin nähden. Syy tähän on epäselvä, sillä se ei todennäköisesti johdu satunnaisesta virheestä, koska mittausjaksoja tehtiin useita ja paineasetusta muutettiin useita kertoja näiden mittausten välissä.

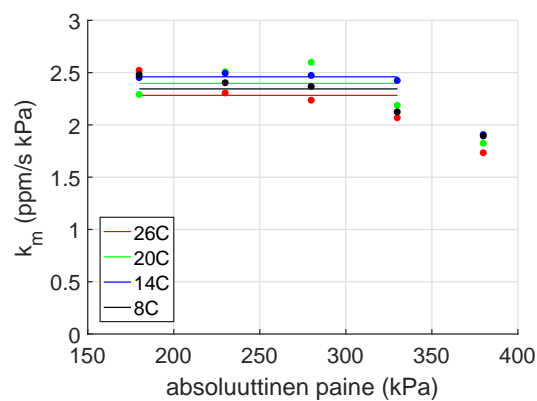
Seuraavaksi kasvunopeudet suhteutettiin hiilidioksidin höyrönpaineeseen, jotta voidaan määrittää kaavassa 52 esitelty kerroin  $k_m$ . Höyrönpaine oletetaan tässä tapauksessa samaksi kuin astian absoluuttinen paine, koska kaasun oletetaan olevan

**Taulukko 9:** Hiilidioksidipitoisuuden keskimääräisen kasvunopeuden suhde hiilidioksidin höyrynpaineeseen,  $k_m$  ( $\frac{ppm}{kPa \cdot s}$ ).

	(a) Membraani A					(b) Membraani B				
	26 °C	21 °C	17 °C	13 °C	8 °C	26 °C	20 °C	14 °C	8 °C	
<b>80</b>	2,6	2,5	3,1	3,3	3,1	<b>80</b>	2,5	2,3	2,5	2,5
<b>130</b>	2,5	2,4	2,9	2,8	3,0	<b>130</b>	2,3	2,5	2,5	2,4
<b>180</b>	2,8	2,9	3,1	3,2	2,7	<b>180</b>	2,2	2,6	2,5	2,4
<b>230</b>	2,8	2,8	3,2	2,8	2,8	<b>230</b>	2,1	2,2	2,4	2,1
<b>280</b>	2,1	2,1	2,4	2,4	2,4	<b>280</b>	1,7	1,8	1,9	1,9



(a) Membraani A



(b) Membraani B

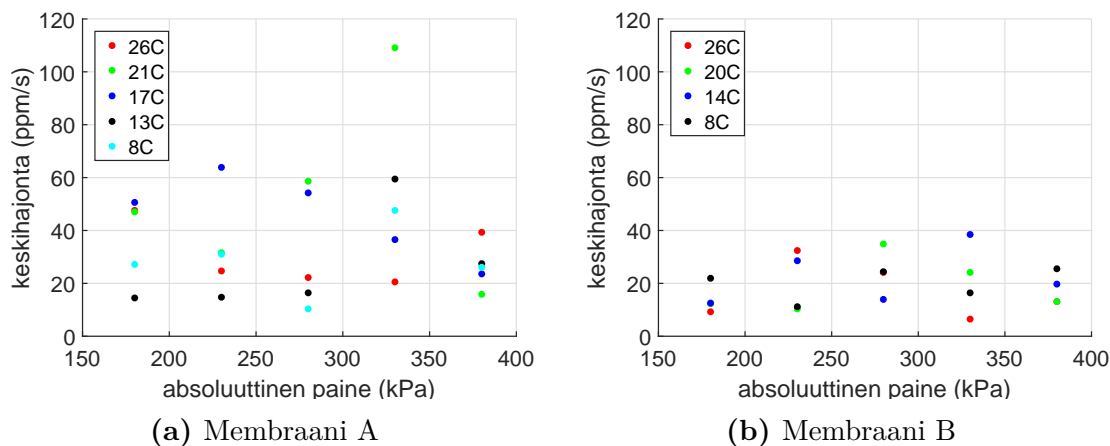
**Kuva 30:** Hiilidioksidipitoisuuden keskimääräisen kasvunopeuden ja hiilidioksidin osapaineen suhteet kuvaajina. Kertoimelle  $k_m$  on laskettu keskiarvo kullekin lämpötilalle painealueella 180–330 kPa.

kokonaan hiilidioksidia ja mittaustilan hiilidioksidipitoisuudeksi oletetaan nolla, joten kerroin voidaan määrittää yksinkertaistetusti yhtälöllä 59. Tulokset laskettiin taulukkoihin 9a ja 9b, ja niistä piirrettiin kuvaajat 30a ja 30b.

$$k_m = \frac{\Delta c_{40}}{p_{CO_2}} \quad (59)$$

Tuloksista voidaan tehdä samanlainen havainto kuin edellä, eli paineen kasvaessa kerroin  $k_m$  pienenee. Ilmiö on todennäköisesti seurausta membraanin kostumisesta, joka johtuu suuren paineen aiheuttamasta veden osittaisesta tunkeutumisesta membraaniin.

Laskettu kerroin  $k_m$  ei ole vakio eri lämpötiloissa, mutta selkeää yhteyttä lämpötilan kanssa ei pystytä määrittämään. Tämän takia membraanikohtainen kerroin määritetään eri lämpötiloissa saatujen kertoimien keskiarvona, joka on membraanille A  $2,88 \frac{ppm}{s \cdot kPa}$  ja membraanille B  $2,37 \frac{ppm}{s \cdot kPa}$ .



**Kuva 31:** Mittausjaksojen  $\Delta c_{40}$ :n keskihajonta  $\sigma_{\Delta c_{40}}$  eri mittauspisteissä.

**Taulukko 10:** Keskimääräinen  $\sigma_{\Delta c_{40}}$  eri paineissa (ppm/s).

	80 kPa	130 kPa	180 kPa	230 kPa	280 kPa
$\sigma_{\text{PTFE}}$	40	34	38	56	27
$\sigma_{\text{PTFE/PP}}$	14	21	24	21	18
$\frac{\sigma_{\text{PTFE}}}{\sigma_{\text{PTFE/PP}}}$	283 %	163 %	156 %	264 %	149 %

## 6.2 Mittausten toistettavuus

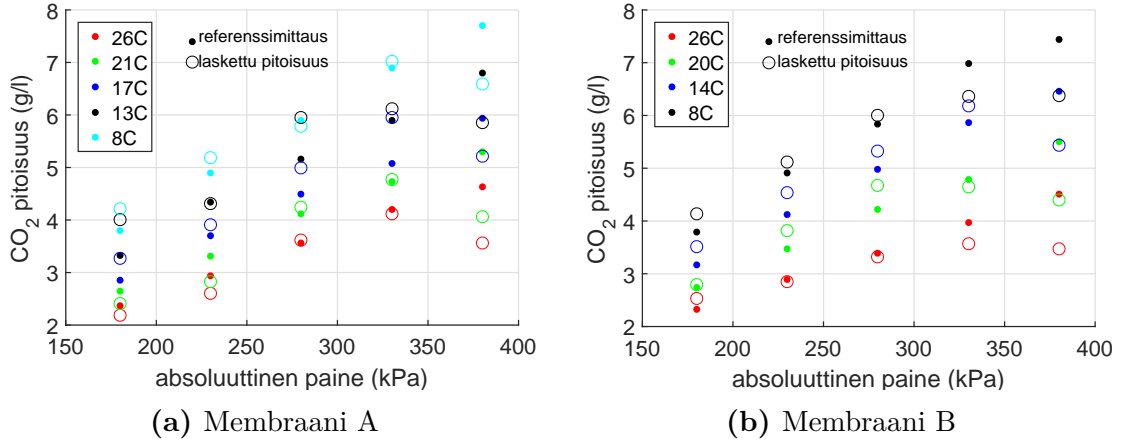
Kuten kuvaajasta 28a nähdään, samassa mittauspisteessä hiilidioksidinpitoisuuden kasvunopeudet erosivat eri mittausjaksojen välillä, mikä näkyy kuvaajassa tasaisen nousun eri kulmakertoimena. Mittausten vaihteluihin vaikuttaa mittausvirheiden lisäksi muun muassa membraanin suorituskyvyn vaihtelut. Laskemalla pitoisuuksien nousunopeuksien keskihajonta ( $\sigma_{\Delta c_{40}}$ ) eri mittauspisteissä, saadaan selville mittausten toistettavuus, kun useita mittausjaksoja suoritetaan peräjälkeen. Tulokset on esitetty taulukossa 10 ja piirretty kuvaajiin 31a ja 31b.

Tuloksista voidaan nähdä, että membraani B:llä saaduissa mittaustuloksissa on vähemmän vaihtelua kuin membraani A:lla vastaavissa tuloksissa. Membraani A:lla mittaustulosten keskihajonta lähestyy useilla lämpötiloilla 50 ppm/s:a, kun taas membraani B:llä keskihajonta pysyy alle 40 ppm/s.

Membranien pitkän ajan kestävyudessa ei havaittu eroavaisuuksia, eikä myöskään suorituskyvyn selkeää heikkenemistä käytön yhteydessä. Tämän tutkimuksen pohjalta ei siis voida tehdä johtopäätöstä membraanien mekaanisesta tai kemiallisesta kestävästä.

## 6.3 Algoritmi pitoisuuden laskemiseen

Osiossa 5.3 esitellyn mallin mukaan hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeus  $\Delta c$  ei pysy vakiona kun hiilidioksidin annetaan virrata mittaustilaan. Laboratoriokokeiden



**Kuva 32:** Hiilidioksidipitoisuuden referenssimittauksen ja  $k_m$ :n avulla lasketun pitoisuuden vertailu.

tulosten perusteella kasvunopeus on kuitenkin hyvin lähelle vakiota, joten kun tarkasteluväli pidetään lyhyenä (noin 40 sekuntia), voidaan pitoisuuden kasvukäyrä linearisoida ja jättää muuttujan eksponentiaalikäyttäytyminen huomiotta ilman suurempia mittavirheitä.

Mittaustuloksista voidaan myös havaita että lämpötilan vaikutus membraanin suorituskykyyn ei ole selkeä. Tämän takia lämpötilariippuvuusvakiota  $k_T$  ei voida määrittää tämän tutkimuksen tulosten perusteella, ja se oletetaan nolaksi tulevissa laskuissa.

Edellisten päätelmien perusteella mitattavan nesteen hiilidioksidin höyrynpaine voidaan määrittää yksinkertaistetusti yhtälöllä 60.

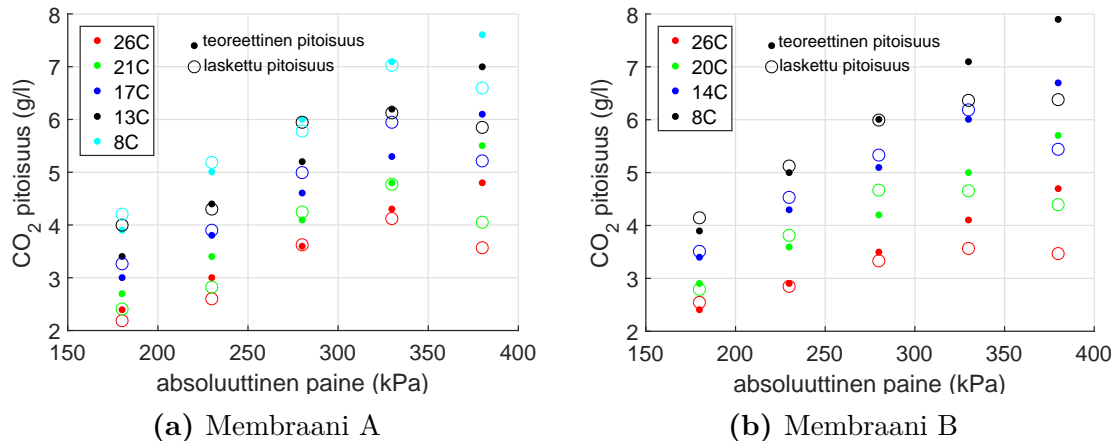
$$p_{CO_2} = \frac{\Delta c_{40}}{k_m} + p_{CO_2,A} \quad (60)$$

Tästä voidaan edelleen laskea hiilidioksidin pitoisuus käyttämällä Henryn lakia ja Henryn vakion lämpötilariippuvuusyhtälöä 26, jolloin saadaan yhtälö 61.

$$c_{CO_2} = H^{cp\ominus} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right) \cdot \left(\frac{\Delta c_{40}}{k_m} + p_{CO_2,A}\right) \quad (61)$$

Yhtälöllä muuttujina ovat lämpötila, hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeus ja ilmakan hiilidioksidipitoisuus, ja sillä saadun pitoisuuden yksikkö on mol/l, joka saadaan muutettua yksikköön g/l kertomalla tulos hiilidioksidin moolimassalla. Kokeiden mittapisteissä mitatuista tuloksista lasketut pitoisuudet ja referenssilaitteella mitatut pitoisuudet on piirretty samoihin kuvaajiin 32a ja 32b vertailun vuoksi. Vastaavasti laskettuja arvoja vertaillaan Henryn lain avulla laskettuihin teoreettisiin pitoisuuksiin kuvaajissa 33a ja 33b

Algoritmillalla lasketut pitoisuudet noudattavat melko tarkasti mitattua ja teo-



**Kuva 33:** Henryn lailla lasketun teoreettisen pitoisuuden ja  $k_m$ :n avulla lasketun pitoisuuden vertailu.

reettista pitoisuutta. Paineen kasvaessa erot kasvavat, koska malli ei ota huomioon membraanin suorituskyvyn laskua suurilla paineilla.

## 6.4 Membraanin kalibrointi

Kerroin  $k_m(T)$  on membraanikohtainen ja mahdollisesti lämpötilariippuvainen, joten astia täytyy kalibroida uudelle membraanille mahdollisimman lähellä käyttölämpötilaa. Se voidaan määrittää  $\Delta c_t$ :n avulla, kun tiedetään hiilidioksidin höyrönpaine  $p_{CO_2}$ . Käytännössä tämä toteutetaan syöttämällä astiaan puhdasta hiilidioksidikaasua tai täyttämällä seoksella, jonka hiilidioksidipitoisuus tunnetaan. Tämän jälkeen suoritetaan samanlainen mittausjakso kuin varsinaisissa kokeissa, ja hyödyntämällä yhtälöä 52 sekä tietoa siitä, että alkutilanteessa mittaustilan hiilidioksidipitoisuus on sama kuin huoneenilmassa, saadaan vakio  $k_m(T_{CAL})$  määriteltyä yhtälöllä 62.

$$k_m(T_{CAL}) = \frac{\Delta c_t}{x_{CO_2} \cdot p_g - p_{CO_2,A}} \quad (62)$$

jossa  $x_{CO_2}$ , hiilidioksidin tunnettu osuus kalibrointikaasussa  
 $p_g$ , kalibrointikaasun absoluuttinen paine

Kalibroinnilla voidaan kompensoida membraanin rakenteen vaihtelut eri yksilöissä, sekä käytön myötä ilmenevät suorituskyvyn muutokset, jos se tehdään säännöllisin väliajoin. Määritetyllä  $k_m(T_{CAL})$  voidaan edelleen laskea kalibrointilämpötilan läheisyydessä voimassa oleva kerroin, jos lämpötilariippuvuus  $k_T$  tunnetaan. Mikäli laitetta käytetään lämpötilassa, joka poikkeaa paljon kalibrointilämpötilasta, astia on syytä kalibroida uudelleen kyseisellä lämpötilalla.

## 7 Tulosten arviointi ja aiheen rajaus

Mittausastian rakenteesta, laboratoriokokeiden toteutuksesta ja tulosten analysoinnissa tehdyistä yksinkertaistuksista johtuen lopulliseen määritykseen sisältyy virheitä, joiden vaikutusta arvioidaan tässä osiossa. Lisäksi pohditaan työn aikana esiin tulleita kehitysehdotuksia koejärjestelyihin.

### 7.1 Astian soveltuvuus

Mittausjärjestelyyn tehtyjen muutoksien takia astia ei lopulta ollut täysin optimaalinen kyseiseen tarkoitukseen. Mittaustilan mekaniikkaa ei ollut suunniteltu siten, että hiilidioksidin virtaus analysaattorille on mahdollisimman nopeaa, joten kokeissa hiilidioksidipitoisuuden kasvun vaste oli hitaampi kuin se olisi voinut olla. Tämän lisäksi puhdistusilman syöttöä varten käytettyä yhdettä ei alun perin ollut tarkoitettu kyseiseen käyttöön, joten ilmavirtaus ei ohjautunut tehokkaasti tyhjentämään mittaustilaa hiilidioksidista, mikä osaltaan hidasti mittausprosessia.

Mittausastian tilavuus on hyvin pieni verrattuna tehtaiden prosessiputkien tilavuuteen, joten membraanien kautta karkaavan hiilidioksidin vaikutus laboratoriokokeissa on suurempi kuin todellisessa tehdasprosessissa. Käytännössä membraanien kautta kulkeutuvan kaasun määrä on kuitenkin hyvin pieni, sillä mittaustilan hiilidioksidipitoisuus kasvoi enimmillään 1000 ppm/s, mikä tarkoittaa että  $8,4 \times 10^{-3}$  litran mittaustilaan siirtyi noin  $4 \times 10^{-7}$  mol hiilidioksidia sekunnissa. Samaan aikaan nesteeseen oli liennut 380 kPa paineessa noin  $8 \times 10^{-2}$  mol kaasua. Kaasua kuplitettiin astiaan viiden mittausjakson jälkeen eli noin 15 minuutin välein, joten hiilidioksidin lisäysten välissä membraanien kautta poistui hiilidioksidia noin  $7 \times 10^{-4}$  mol, jos oletetaan, että referenssilaitteen membraanin kautta kulkeutuu saman verran hiilidioksidia. Määrä vastaa alle 1 % astian kokonaishiilidioksidimäärästä.

### 7.2 Mittausprosessin virheet

Eri membraaneilla suoritettujen kokeiden mittausolosuhteet ovat yhteneväiset, joten olosuhteista ja mittausjärjestelystä syntyvien mittausvirheiden oletetaan olevan samansuuruisia. Tämän takia hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeuksien keskihajonnan ero voidaan todeta johtuvan pääosin eroista membraanien suorituskyvyssä.

Nesteen ja kaasun rajapinnassa membraani kostuu paine-eron vaikutuksesta, mikä heikentää membraanin läpäisykykyä. Ilmiön pystyi havaitsemaan laboratoriokokeista, kun mittaus suoritettiin yli 330 kPa:n paineella, jossa hiilidioksidin läpäisy nopeus alkoi hidastua. Tämän takia tuloksia arvioidessa otettiin huomioon vain sitä pienemmissä paineissa tehdyt mittaukset. Kostumista yritettiin vähentää kuivalla puhdistusilmalla mittausjaksojen välissä.

Mittaustilan huuhteluun käytetyn ilman syöttö tapahtui käsikäyttöisen neula-venttiilin kautta, mikä tarkoittaa sitä, että ilman virtaus ei välttämättä ole vakio eri mittausjaksoissa. Puhdistusilman yksi tehtävä oli membraanin kuivaaminen mahdolliselta kostumiselta, ja koska virtauksen suuruus vaikuttaa kuivaamisen tehokkuuteen, membraanin kostumissuhde voi vaihdella eri mittausjaksoissa. Tämä puolestaan

vaikuttaa membraanin läpäisykykyyn ja määritettyihin  $\Delta c_{40}$  arvoihin, mikä ilmenee suurena toistuvuuden vaihteluna.

Eri kostumissuhteen aiheuttama ero voidaan nähdä membraani A:n ja B:n  $\Delta c_{40}$ :n keskihajontojen erona. Näyttäisi siltä, että membraani B:n suorituskyky olisi vähemmän altis mittaustulosten virheille, koska sen mittaustuloksissa esiintyy vähemmän vaihtelua. Tasapainotilanteessa nesteen kostuttava ja puhdistusilman kuivattava vaikutus on yhtä suurta, jolloin membraanin kostumissuhde pysyy vakiona. Tarkempaa tutkimusta tasapainotilanteen saavuttamisesta ei kuitenkaan tehty tämän työn piirissä.

Alustavissa laboratorikokeissa havaittiin, että molekyylien kulkeutumisen vastus nesteessä oli paljon suurempi kuin käytetyissä membraaneissa. Vastuksien suuruuksien tarkempi tutkimus ei kuulunut tämän työn piiriin, joten laboratorikokeissa astian nestettä kierrättävän pumpun nopeus pidettiin vakiona, jolloin nesteen molekyylien kulkeutumisen vastus pysyy niin ikään vakiona. Vaikka kyseisellä järjestelyllä nesteen virtausnopeuden muutos vaikuttaa absoluuttisiin mittaustuloksiin, voidaan menetelmän toimivuutta silti tutkia, sillä tarkoitus on tutkia nesteen hiilidioksidipitoisuuden vaikutusta mittaustilan hiilidioksidipitoisuuteen. Kun membraani valitaan siten, että sen molekyylien kulkeutumisen vastus on rajoittava tekijä kaasujen läpäisysssä, nesteen virtausnopeus ei tule vaikuttamaan mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden kasvuun. Tällöin tilanne on sama kuin edellä, eli molekyylien kulkeutumisen vastus pysyy vakiona, mikäli membraanin läpäisyominaisuudet eivät muutu kalibroinnin jälkeen.

### 7.3 Mittavirheet

Pitoisuusmäärittämisen apuna käytettyjen antureiden mittavirheet vaikuttavat suoraan laskettuihin tuloksiin, joten seuraavassa arvioidaan niiden vaikutus laskettuun suureeseen. Sensoreiden satunnaisvirheenä käytettiin valmistajan ilmoittamia arvoja, ja Henryn vakioon liittyvissä vakioissa huomioitiin pyöritykseen liittyvä epävarmuus.

Kalibroinnin yhteydessä määriteltävän  $k_m$  laskennassa otettiin huomioon hiilidioksidipitoisuuden kasvun ja paineen mittauksen satunnaisvirheet. Taulukkoon 11 on laskettu virheen vaikutus ja suhteellinen virhe suureeseen. Hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen vaikuttavien virheiden analyysi on tehty taulukkoon 12.

Tuloksista voidaan tehdä johtopäätös, että kirjallisuudessa annettuihin Henryn vakioon ja sen lämpötilariippuvuuteen liittyvän epävarmuuden vaikutus on suurempi, kuin antureiden tarkkuuden vaikutus. Koska Henryn vakio on annettu 25 °C:ssa, sen lämpötilariippuvuuden virheen suuruus kasvaa lämpötilaeron kasvaessa.

Sen lisäksi Henryn vakion lämpötilariippuvuuden virheen suuruus kasvaa lämpötilaeron 25 °C:een kasvaessa, koska vakio  $H^{cp\ominus}$  on annettu kyseisessä lämpötilassa.

### 7.4 Laskennassa tehdyt yksinkertaistukset

Laboratorikokeissa ja tulosten analysoinnissa oletettiin, että astian kaasu on kokonaan hiilidioksidia, vaikka kaasun ilmoitettu hiilidioksidipitoisuus oli vain 99,9

**Taulukko 11:** Vakion  $k_m$  satunnaisvirhe kalibroinnin yhteydessä.

Muuttuja	Virherajat	$k_m$ ( $\frac{\text{ppm}}{\text{kPa}\cdot\text{s}}$ )	Suhteellinen virhe
$p_{CO_2} = 325,3 \text{ kPa}$ $\Delta c = 1050 \frac{\text{ppm}}{\text{s}}$	Ei virhettä	3,2278	
$\Delta c$	+0,2 %	3,2342	$\pm 0,20 \%$
	-0,2 %	3,2213	
$p_g$	+0,5 %	3,2117	$\mp 0,50 \%$
	-0,5 %	3,2440	

til-%  $CO_2$ . Tämä ei kuitenkaan vaikuta mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden kasvunopeuden  $\Delta c_{40}$  laskemiseen, koska Vaisala Oyj:n analysaattorin määrittäminen on selektiivinen hiilidioksidille, ja pitoisuuden kasvunopeus on verrannollinen hiilidioksidin höyrynpaineeseen, joten pieni määrä muita kaasuja ei vaikuta analysaattorin lukemaan. Sen sijaan kalibroinnissa käytettävän kaasun pitoisuus ja paine on tunnettava, jotta hiilidioksidin osapaine voidaan määrittää tarkasti.

Hiilidioksidin läpäisyn mallin mukaan sen pitoisuuden kasvunopeudella on ajasta riippuvainen eksponentiaalitekijä, jonka vaikutus jätettiin kuitenkin huomioimatta laskennassa. Tämä oli perusteltua, sillä kokeissa todettiin, että kasvunopeus voitiin linearisoida riittävällä tarkkuudella. Virhetarkastelu osoittaa, että 40 sekunnin ajanjaksolla korrelaatiokerroin  $R^2$  mitatun ja linearisoidun approksimaation välillä on suurempi kuin 0,998.

Hiilidioksidipitoisuuden määrittämisessä käytettiin hyväksi Henryn vakiota ja sen lämpötilariippuvuuden huomioimisessa liuoksen entalpian muutosta  $\Delta H^\ominus$ , joka oletettiin lineaariseksi koko kokeiden lämpötila-alueella. Kummankin arvo on kokeellisesti määritelty ja kirjallisuudessa esitetty kahden merkitsevän numeron tarkkuudella, joten kyseisiä arvoja voidaan pitää suhteellisen epätarkkoina. Lämpötilan määrittämisessä anturin epätarkkuuden lisäksi mittavirhettä syntyy anturin sijoittelusta, sillä lämpötilajakauma astian sisällä voi olla epätasainen.

Laboratoriossa valinnutta ilmanpainetta ei määritetty kokeiden aikana, vaan laskuissa ilmanpaineeksi oletettiin normaali ilmanpaine. Ilmatieteen laitoksen tilastotiedoista voidaan kuitenkin todeta, että varsinaisina laboratoriopäivinä (27.6. – 29.6. ja 13.7. – 15.7.2016) ilmanpaine vaihteli 100,2–101,4 kPa välillä, eli todellisen ja normaalin ilmanpaineen eron vaihteluväli oli noin 1,2 %, joten normaalin ilmanpaineen käyttäminen laskuissa ei aiheuta merkittävää virhettä [50].



**Taulukko 12:** Hiilidioksidipitoisuuden  $c_{CO_2}$  satunnaisvirhe kahdessa eri tilanteessa. Molemmissa tapauksissa  $k_m = 2,88 \frac{\text{ppm}}{\text{kPa}\cdot\text{s}}$ .

Muuttuja	Virherajat	$c_{CO_2}$ ( $\frac{g}{l}$ )	Suhteellinen virhe
$T = 8\text{ }^\circ\text{C}, \Delta c_t = 483 \frac{\text{ppm}}{\text{s}}$		Ei virhettä	2,1566
$H^{cp\ominus}$	$3,349 \times 10^{-4}$	2,1886	$\pm 1,52\%$
	$3,250 \times 10^{-4}$	2,1239	
$\frac{-\Delta H^\ominus}{R}$	2449	2,1554	$\mp 0,06\%$
	2350	2,1578	
$T$	+0,3 °C +0,1 %	2,1378	$\mp 0,88\%$
	-0,3 °C -0,1 %	2,1755	
$k_m$	+0,5 %	2,1458	$\mp 0,50\%$
	-0,5 %	2,1674	
$\Delta c$	+0,2 %	2,1609	$\pm 0,20\%$
	-0,2 %	2,1523	
$T = 8\text{ }^\circ\text{C}, \Delta c_t = 960 \frac{\text{ppm}}{\text{s}}$		Ei virhettä	7,1632
$H^{cp\ominus}$	$3,349 \times 10^{-4}$	7,2695	$\pm 1,52\%$
	$3,250 \times 10^{-4}$	7,0547	
$\frac{-\Delta H^\ominus}{R}$	2449	7,2347	$\pm 1,01\%$
	2350	7,0909	
$T$	+0,3 °C +0,1 %	7,0965	$\mp 0,94\%$
	-0,3 °C -0,1 %	7,2305	
$k_m$	+0,5 %	7,1276	$\mp 0,50\%$
	-0,5 %	7,1992	
$\Delta c$	+0,2 %	7,1775	$\pm 0,20\%$
	-0,2 %	7,1489	

## 7.5 Tutkimus- ja parannusehdotukset

Tämän työn tutkimuksessa ei kyetty vastaamaan kaikkiin ennen kokeita ja kokeiden aikana esille nousseisiin kysymyksiin, joten joidenkin asioiden suhteen tehtiin oletuksia, joilla rajoitettiin tutkimuksen kattavuutta. Seuraavaksi käydään läpi aiheita, joihin voidaan keskittyä tulevaisuudessa tutkimuksissa, jotka tähtäävät toimivan prosessimittalaitteen prototyypin kehittämiseen.

### 7.5.1 Riippumattomuus nesteen virtausnopeudesta

Laboratoriokokeissa havaittiin, että nesteen virtausnopeus vaikutti hiilidioksidin läpäisyn voimakkuuteen membraanista, mistä pääteltiin, että valittujen membraanien molekyylien kulkeutumisen vastus on paljon pienempi kuin nesteen molekyylien kulkeutumisen vastus. Tutkimuksessa ei selvitetty nesteen ja membraanien vastusten suhdetta toisiinsa, koska se olisi vaatinut uusien membraanien hankkimista ja tutkimista.

Tulevissa tutkimuksissa membraani tulee valita siten, että sen molekyylien kulkeutumisen vastus on merkittävästi suurempi kuin nesteen, jolloin nesteen virtausnopeuden vaikutus mittaustilan hiilidioksidipitoisuuteen pienenee. Membraanin läpäisykykyyn voidaan vaikuttaa uusilla materiaalivaihtoehdoilla, membraanin paksuutta lisäämällä tai sen huokosten kokoa pienentämällä.

### 7.5.2 Membraanien kostumisen vähentäminen

Tämän työn tutkimustuloksista voidaan havaita, että suurilla paineilla membraanin läpäisykyky heikkenee, mikä johtuu todennäköisesti membraanin osittaisesta kostumisesta. Erään kokeissa käytetyn membraanin kostumista vähennettiin pinnoittamalla se ohuella silikonikerroksella, mutta yli 330 kPa:n paineella membraanin suorituskyvyssä havaittiin edelleen heikkenemistä. Tulevissa tutkimuksissa voidaan keskittyä pinnoitukseen käytettävien materiaalien etsintään ja sopivan membraanin paksuuden löytämiseen, jotta se säilyisi toimintakuntoisena laajemmalla painealueella.

### 7.5.3 Mittausvasteen nopeuttaminen

Tutkimuksessa käytetty mittaustila ei ollut kaikilta osin optimaalinen tutkittavan menetelmän toteuttamisessa, sillä tutkimussuunnitelmaan tehtiin muutoksia alun perin suunnitellusta. Lopullisessa kokoonpanossa käytetyllä menetelmällä yhden hiilidioksidipitoisuuden määrittäjäjakson pituus oli 40 sekuntia, joka oli pitempi kuin referenssilaitteen määrittäjäjakso, 20 sekuntia.

Vastetta voidaan nopeuttaa suunnittelemalla mittaustila siten, että kaasu kulkeutuu mahdollisimman tehokkaasti analysaattorille, ja puhdistuskaasun syöttö siten, että se huuhtelee koko mittaustilan tehokkaammin. Käytännössä tämän voisi toteuttaa siten, että mittaustilan tilavuus olisi mahdollisimman pieni, jolloin hiilidioksidin pitoisuus muuttuisi herkemmin. Mittaustilan puhdistus onnistuu paremmin, jos tilan muoto suunnitellaan siten, että puhdistuskaasun virtaus sen läpi olisi laminaarinen. Tällöin ei syntyisi taskuja, joihin hiilidioksidi voisi jäädä jumiin.

Tämän tutkimuksen kokeissa hiilidioksidin pitoisuus nousi 40 sekunnissa korkeimmillaan noin 4%:iin, joka on GMP-251:n mittausalueesta noin yksi viidesosa. Heikommin läpäisevällä membraanilla ja nopeammalla mittaustilalla pitoisuus ei oletettavasti tule nousemaan yhtä korkealle, joten analysaattoriksi voidaan valita pienempien pitoisuuksien määrittämiseen tarkoitettuun malliin. Maksimipitoisuuksien laskennassa tulee tosin huomioida pienentyneen mittaustilan vaikutus pitoisuuksien kasvunopeuteen.

Näillä parannuksilla mittausjaksojen odotusaikoja voidaan lyhentää ja samalla nostaa mittalaitteen määrittystaajuutta. Lisäksi määrittelyn tarkkuuteen ja toistettavuuteen on odotettavissa parannuksia kyseisillä muutoksilla.

#### 7.5.4 Parempi malli hiilidioksidin läpäisylle

Tässä työssä luotiin malli mitattavan nesteen ja mittaustilan hiilidioksidipitoisuuden yhteydelle. Mallissa tehtiin oletuksia, kuten että mittaustila on avoin tila, jonka paine pysyy vakiona, ja että membraanin kaasujen läpäisyllä on lineaarinen lämpötilariippuvuus, joka tosin jätettiin huomioimatta laskennassa. Sen lisäksi hiilidioksidipitoisuuden määrittämisessä käytettiin kirjallisuudessa annettuja arvoja Henryn vakiolle ja sen lämpötilariippuvuuden laskemiseen käytetylle entalpian muutokselle, ja kyseisten arvojen epätarkkuudet olivat suurimmat yksittäiset tekijät lasketun pitoisuuden epätarkkuudelle.

Mallin tarkentaminen vastaamaan paremmin todellista tilannetta ja membraanin suorituskyvyn lämpötilariippuvuuden määrittäminen parantaisi mallin tarkkuutta laajemmalla paine- ja lämpötila-alueella. Myös Henryn vakion ja liukenemisreaktion entalpiamuutoksen tarkempi määrittäminen parantaisi käytetyn menetelmän tarkkuutta.

#### 7.5.5 Membraanien ominaisuuksien lämpötilariippuvuus

Polymeerimembraanien rakenne muuttuu lämpötilan muuttuessa, mikä vaikuttaa niiden suorituskykyyn kaasujen ja nesteiden läpäisyssä. Teollisuuden käyttökohteissa ei voida olettaa lämpötilan pysyvän samana, joten suorituskyvyn lämpötilariippuvuus  $k_T$  tulisi selvittää, jotta membraanin suorituskykyä kuvaava kerroin  $k_m$  saadaan määritettyä tarkemmin kussakin lämpötilassa.

## 8 Yhteenveto

Tässä työssä tutkittiin hiilidioksidipitoisuuden määrittämismenetelmää prosessi-teollisuuden tarpeisiin. Menetelmän toimivuutta vertailtiin kaupallisesti saatavaan prosessimittalaitteeseen, jonka määrittäminen perustuu lämpöjohtavuuden mittaamiseen. Tutkimuksen yhtenä tarkoituksena oli parantaa kilpailevan laitteen heikkoutta, joka on sen suhteellisen alhainen määrittystaajuus.

Tutkimusta varten suunniteltiin mittausastia, jossa nesteen hiilidioksidipitoisuus määritettiin johtamalla kaasua membraanin kautta kuivaan mittaustilaan. Mittaustilan hiilidioksidipitoisuus määritettiin huoneilman hiilidioksidin analysoimiseen tarkoitetulla analysaattorilla, joka perustuu infrapuna-absorption määrittämiseen. Menetelmää varten pitoisuuden laskemiseen kehitettiin membraanin hiilidioksidin läpäisyn malli, jolla kuvattiin mitattavan nesteen hiilidioksidipitoisuuden suhdetta mittaustilan pitoisuuden kasvuun.

Tutkimuksessa osoitettiin menetelmän toimivuus prototyyppitasolla, mikä tarkoittaa sitä, että mitattavan nesteen hiilidioksidin määrittäminen onnistuu kohtuullisella tarkkuudella. Tavoitteena ollut määrittystaajuuden parantaminen kilpailevaa tuotetta paremmaksi ei tässä työssä tehtyjen tutkimusten pohjalta onnistunut, mutta menetelmää ja mittalaitetta jatkokehittämällä voidaan päästä parempaan suorituskykyyn. Käytetyn mittalaitteen heikkous oli sen epäoptimaalinen rakenne hiilidioksidipitoisuuden kasvun mittaukseen ja membraanin suorituskyvyn lämpötilakompensoinnin puute. Jatkokehitetyllä prototyyppillä ja membraanilla saattaa olla mahdollista määrittää virvoitusjuomateollisuudessa tuotteen hiilidioksidipitoisuus lähes reaaliaikaisesti.

## Viitteet

- [1] E. Kress-Rogers ja C. J. B. Brimelow, *Instrumentation and Sensors for the Food Industry (2nd Edition)*. Woodhead Publishing, 2001.
- [2] J. J. Workman, D. J. Veltkamp, S. Doherty, B. B. Anderson, K. E. Creasy, M. Koch, J. F. Tatera, A. L. Robinson, L. Bond, L. W. Burgess, G. N. Bokerman, A. H. Ullman, G. P. Darsey, F. Mozayeni, J. A. Bamberger, ja M. S. Greenwood, "Process Analytical Chemistry," *Analytical Chemistry*, vol. 71, nro. 12, s. 121–180, 1999.
- [3] W.-D. Hergeth, *On-Line Monitoring of Chemical Reactions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [4] J. B. Callis, D. L. Illman, ja B. R. Kowalski, "Process Analytical Chemistry," *Analytical Chemistry*, vol. 59, nro. 9, s. 624–637, 1987.
- [5] W. Bourgeois, J. E. Burgess, ja R. M. Stuetz, "On-line monitoring of wastewater quality: A review," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, nro. 4, s. 337–348, 2001.
- [6] F. McLennan ja B. Kowalski, *Process Analytical Chemistry*. Dordrecht: Springer Science + Business Media, 1995.
- [7] C. Hellinga, P. Vanrolleghem, M. C. M. Van Loosdrecht, ja J. J. Heijnen, "The potential of off-gas analyses for monitoring wastewater treatment plants," 1996.
- [8] A. G. Cavinato, D. M. Mayes, Z. Ge, ja J. B. Callis, "Noninvasive method for monitoring ethanol in fermentation processes using fiber-optic near-infrared spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 62, nro. 18, s. 1977–1982, 1990.
- [9] H. D. Young, R. A. Feedman, ja F. Lewis, *University Physics 12th Edition with Modern Physics*. San Francisco: Pearson Addison Wesley, 2008.
- [10] J. C. Maxwell, "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, nro. January, s. 459–512, 1865.
- [11] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry & Physics, 84th Edition*. London: CRC Press, 84 painos, 2003.
- [12] M. Born ja E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Oxford: Pergamon Press, 4. painos, 1970.
- [13] A. H. Harvey, S. G. Kaplan, ja J. H. Burnett, "Effect of Dissolved Air on the Density and Refractive Index of Water," *International Journal of Thermophysics*, vol. 26, nro. 5, s. 1495–1514, 2005.
- [14] W. Heller, "Remarks on Refractive Index Mixture Rules," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, nro. 4, s. 1123–1129, 1966.

- [15] I. Thormählen, J. Straub, ja U. Griguli, "Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature and density," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 14, nro. 4, s. 933–1945, 1985.
- [16] M. McClimans, C. LaPlante, D. Bonner, ja S. Bali, "Real-time differential refractometry without interferometry at a sensitivity level of 10(-6)," *Applied Optics*, vol. 45, nro. 25, s. 6477–6486, 2006.
- [17] A. Gloeckner, "Transmitted Light Refractometer," U.S. Patents 8 040 499, 18.10.2011.
- [18] J. R. Castrejón-Pita, A. Morales, ja R. Castrejón-García, "Critical angle laser refractometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, nro. 3, 2006.
- [19] J. Rheims, J. Köser, ja T. Wriedt, "Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer," *Measurement Science and Technology*, vol. 8, nro. 6, s. 601–605, 1997.
- [20] K-Patents Oy, "Pharma refractometer for in-line concentration measurement," 2015, [Online] saatavilla: [http://kpatents.com/assets/files/downloads/pr-23-ac\\_pharma\\_brochure.pdf](http://kpatents.com/assets/files/downloads/pr-23-ac_pharma_brochure.pdf) [21.5.2016].
- [21] G. H. Meeten ja A. N. North, "Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle," *Measurement Science and Technology*, vol. 6, nro. 2, s. 214–221, 1995.
- [22] R. M. Ribeiro, J. L. P. Canedo, M. M. Werneck, ja L. R. Kawase, "An evanescent-coupling plastic optical fibre refractometer and absorptionmeter based on surface light scattering," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 101, nro. 1-2, s. 69–76, 2002.
- [23] W. Henry, "Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 93, nro. 1, s. 29–274, 1803.
- [24] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nro. 8, s. 4399–4981, 2015.
- [25] V. Sazonov ja D. Shaw, "IUPAC-NIST Solubility Database NIST Standard Reference Database 106," 2006, [Online] saatavilla: <http://srdata.nist.gov/solubility/intro.aspx> [18.5.2016].
- [26] E. Wilhelm, R. Battino, ja R. J. Wilcock, "Low-pressure solubility of gases in liquid water," *Chemical Reviews*, vol. 77, nro. 2, s. 219–262, 1977.
- [27] J. W. Washington, "Gas partitioning of dissolved volatile organic compounds in the vadose zone: Principles, temperature effects and literature review," 1996.

- [28] A. L. Soli ja R. H. Byrne, "CO<sub>2</sub> system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ratio in aqueous NaCl solution," *Marine Chemistry*, vol. 78, nro. 2-3, s. 65–73, 2002.
- [29] A. H. England, A. M. Duffin, C. P. Schwartz, J. S. Uejio, D. Prendergast, ja R. J. Saykally, "On the hydration and hydrolysis of carbon dioxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 514, nro. 4-6, s. 187–195, 2011.
- [30] D. Shekhawat, D. R. Luebke, ja H. W. Pennline, "A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes: A Topical Report," tekn. rap., National Energy Technology Laboratory United, 2003.
- [31] G. Lu, J. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R. Williams, ja T. Kreutz, "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, nro. 2, s. 589–603, 2007.
- [32] P. Pandey ja R. S. Chauhan, "Membranes for gas separation," *Progress in Polymer Science*, vol. 26, nro. 6, s. 853–893, 2001.
- [33] C. A. Scholes, S. E. Kentish, ja G. W. Stevens, "Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications," *Recent Pat. Chem. Eng.*, vol. 1, nro. 1, s. 52–66, 2008.
- [34] E. C. Suloff, *Sorption Behavior of an Aliphatic Series of Aldehydes in the Precense of Poly(ethylene terephthalate) Blends Containing Aldehyde Scavenging Agents*. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
- [35] J. G. Wijmans ja R. W. Baker, "The solution-diffusion model: A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 107, nro. 1-2, s. 1–21, 1995.
- [36] C. Chen, B. Han, J. Li, T. Shang, J. Zou, ja W. Jiang, "A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 187, nro. 1-2, s. 109–118, 2001.
- [37] V. Y. Dindore, D. W. F. Brilman, R. H. Geuzebroek, ja G. F. Versteeg, "Membrane-solvent selection for CO<sub>2</sub> removal using membrane gas-liquid contactors," *Separation and Purification Technology*, vol. 40, nro. 2, s. 133–145, 2004.
- [38] M. Mavroudi, S. P. Kaldis, ja G. P. Sakellariopoulos, "A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes," *Journal of Membrane Science*, vol. 272, nro. 1-2, s. 103–115, 2006.
- [39] C. Descoins, M. Mathlouthi, M. Le Moual, ja J. Hennequin, "Carbonation monitoring of beverage in a laboratory scale unit with on-line measurement of dissolved CO<sub>2</sub>," *Food Chemistry*, vol. 95, nro. 4, s. 541–553, 2006.

- [40] J. W. Severinghaus ja A. F. Bradley, "Electrodes for Blood pO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> Determination," *Journal of Applied Physiology*, vol. 13, nro. 3, s. 515–520, 1958.
- [41] M. S. Johnson, J. Lehmann, ja E. G. Couto, "a Simple, Direct Method To Measure Dissolved Co<sub>2</sub> Using Soda Lime," *Oecologia Australis*, vol. 12, nro. Butler 1982, s. 85–91, 2008.
- [42] J. Bloder, J. Gautsch, K. Germann, ja G. Murer, "Determining the Quantities of Gases Dissolved in a Liquid," U.S. Patents 6 874 351, 5.4.2005.
- [43] C. A. Scholes, S. E. Kentish, ja G. W. Stevens, "Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications," *Recent Pat. Chem. Eng.*, vol. 1, nro. 1, s. 52–66, 2008.
- [44] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke, ja B. Jänker, "Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 37, nro. 2-3, s. 101–114, 2002.
- [45] J. Hale, G. Stehle, ja I. Bals, "Gas analysis using a thermal conductivity method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 7, nro. 1-3, s. 665–671, 1992.
- [46] Mettler-Toledo, "InPro® 5500i CO<sub>2</sub> Sensor," 2014, [Online] saatavilla: [http://www.mt.com/dam/MTPRO/PDF/BA/IM\\_CO2\\_InPro5500i\\_en\\_de\\_fr\\_30035328\\_Jun14.pdf](http://www.mt.com/dam/MTPRO/PDF/BA/IM_CO2_InPro5500i_en_de_fr_30035328_Jun14.pdf) [15.9.2016].
- [47] Vaisala Oyj, "User Guide Vaisala CARBOCAP® Carbon Dioxide Probe GMP251," 2016, [Online] saatavilla: [http://www.vaisala.com/Vaisala\\_Documents/User\\_Guides\\_and\\_Quick\\_Ref\\_Guides/GMP251-Users-Guide-in-English-M211799EN.pdf](http://www.vaisala.com/Vaisala_Documents/User_Guides_and_Quick_Ref_Guides/GMP251-Users-Guide-in-English-M211799EN.pdf) [15.9.2016].
- [48] Y. H. Zhao, Y. L. Qian, B. K. Zhu, ja Y. Y. Xu, "Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process," *Journal of Membrane Science*, vol. 310, nro. 1-2, s. 567–576, 2008.
- [49] Nasa, "Earth Fact Sheet," 2016, [Online] saatavilla: <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html> [1.9.2016].
- [50] Ilmatieteenlaitos, "Säähavainnot: Vantaa Helsinki-Vantaan lentoasema," 2016, [Online] saatavilla: <https://ilmatieteenlaitos.fi/avoin-data> [1.9.2016].