Tampereen yliopisto

Tuomas Jarhio

KEMIALLISEN HAPENKULUTUKSEN VÄHENTÄMINEN TERÄSTEHTAAN ÖLJYISISTÄ JÄTEVESISTÄ

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Diplomityö
Tarkastajat: Marja Palmroth ja Hannele Auvinen
Kesäkuu 2022

TIIVISTELMÄ

Tuomas Jarhio: Kemiallisen hapenkulutuksen vähentäminen terästehtaan öljyisistä jätevesistä
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan Di-tutkinto-ohjelma
Kesäkuu 2022

Teräksen kylmävalssaus tuottaa vuosittain ainakin 160 miljoonaa t jätevesiä, joista yli 40 % on emulsiojätevesiä. Kylmävalssattu teräs usein sinkitetään, josta syntyy myös suuria määriä emulsiojätevesiä. Kylmävalssauksen emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet sisältävät useita vaarallisia yhdisteitä, ja ilman asianmukaista käsittelyä ne muodostavat vakavan uhan luonnon ekosysteemeille ja ihmisten terveydelle.

Tämän työn kirjallisuusselvityksen tavoite oli selvittää kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvat puhdistustekniikat sekä tuottaa uutta vertailevaa tietoa eri tekniikoiden vahvuuksista, heikkouksista ja mahdollisuuksista. Kokeellisessa osassa tutkittiin Hämeenlinnan terästehtaan emulsiojätevesien käsittelyä elektrokoagulaatiolla, otsonoinnilla ja alipainehaihdutuksella. Lisäksi myös tehtaan sinkityksen jätevesien käsittelyä tutkittiin alipainehaihdutuksella. Elektrokoagulaatio- ja otsonointikokeet suoritettiin laboratoriomittakaavan tutkimuksina, kun taas alipainehaihdutusta tutkittiin pilottikokoluokan laitteella tehtaan tuotantotiloissa. Kaikkien kokeiden tarkoitus oli selvittää, kuinka paljon tutkitulla tekniikalla saatiin vähennettyä kemiallista hapenkulutusta (Chemical Oxygen Demand, COD) jätevesistä.

Elektrokoagulaation avulla kylmävalssauksen emulsiojäteveden COD:ta saatiin vähennettyä 61 %. Käsittely poisti jätevedestä käytännössä kaikki hiilivedyt, mutta käsitellyn jäteveden COD oli silti pienimmillään 1900 mg/L, joka on samassa suuruusluokassa, kuin tehtaan nykyisellä termo-kemiallisella emulsiohajotusprosessilla käsitellyn jäteveden. Käsittelyn energiankulutus oli 4,56 kWh/m^3, joka on noin 95 % tehtaan nykyistä prosessia pienempi. Lisäksi elektrokoagulaatiossa ei tarvita suuria määriä kemikaaleja pH:n säätöön, kuten nykyisessä prosessissa. Otsonoinnin vaikutuksesta emulsiohajotuksella esikäsitellyn kylmävalssauksen emulsiojäteveden COD ei vähentynyt käytännössä lainkaan O_3/COD-annoksen ollessa 0,58–0,86 gO_3/gCOD. Jäteveden pH oli kokeissa ja 7,50–10,0 ja COD ennen otsonointia 2975–3150 mg/L. Alipainehaihdutuksen avulla molempien jätevesien COD:ta saatiin vähennettyä tehokkaasti: kylmävalssauksen emulsiojäteveden ja sinkityksen jäteveden COD:t olivat käsittelyn jälkeen keskimäärin 269 mg/L ja 39,8 mg/L. Jätevesien saannot olivat 94,1 % ja 95,6 % jätevesien kokonaismääristä.

Diplomityön tärkeimmät johtopäätökset ovat seuraavat: työn tulosten perusteella emulsiojätevesien käsittelyssä elektrokoagulaation avulla voidaan korvata tavanomainen termo-kemiallinen emulsiohajotusprosessi, jolloin käsittelyn energian ja kemikaalien kulutusta voidaan pienentää huomattavasti. Kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä otsonointi ei emäksisissäkään olosuhteissa ole riittävä käsittelymenetelmä korkeita COD-pitoisuuksia (> 3000 mg/L) sisältäville jätevesille. Kirjallisuuden perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesien hapetuskäsittely vaatii toimiakseen kiinteän katalyytin ja ulkoisen energianlähteen. Tällaiset käsittelyt ovat kuitenkin harvinaisia, ja kalliita (jopa 480 €/m^3) ja kuluttavat suuria määriä energiaa (> 200 kWh/m^3). Alipainehaihdutuksella voidaan vähentää kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien COD:ta siten, että puhdistettu jätevesi täyttää tulevan FMP-BREF:in (Ferrous Metals Processing Best Available Technology Reference Document) määrittämän sitovan raja-arvon. Lisäksi alipainehaihdutuksen saantoa voidaan todennäköisesti parantaa laskemalla operointipainetta. Käsiteltyä jätevettä voidaan myös mahdollisesti käyttää uudelleen tuotantoprosesseissa, mutta tällöin on mahdollista, että vettä on vielä jatkokäsiteltävä. Kirjallisuuden perusteella jatkokäsittely on mahdollista toteuttaa käänteisosmoosilla, mutta asianmukainen käsittely tulee aina määrittää tapauskohtaisesti.

Avainsanat: kylmävalssaus, sinkitys jätevesi, emulsiojätevesi, elektrokoagulaatio, otsonointi, alipainehaihdutus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck – ohjelmalla.

ABSTRACT

Tuomas Jarhio: Removal of Chemical Oxygen Demand from Steel Industry's Oily Wastewaters
Master of Science Thesis
Tampere University
Master's Degree Program in Environmental and Energy Engineering
June 2022

The cold rolling of steel produces annually at least 160 million t of wastewaters, of which over 40 % are emulsion wastewaters. Cold rolled steel is often galvanized (coated with a zinc-layer), that also produces large quantities of oily wastewaters. Cold rolling emulsion wastewaters and galvanizing wastewaters are a serious concern for the environment and human health, if not treated appropriately.

In this thesis, the aim of the literature review was to investigate the techniques suitable for the treatment of cold rolling emulsion wastewaters and galvanizing wastewaters, and to produce new comparative information about the strengths, weaknesses and opportunities of different techniques. In the experimental part, cold rolling emulsion wastewater of Hämeenlinna steel mill was treated with electrocoagulation and ozonation in laboratory-scale experiments. In addition, pilot-scale vacuum evaporation experiments were carried out for the cold rolling emulsion wastewater and the galvanizing wastewater originating from the Hämeenlinna steel mill. The aim of all of the experiments was to investigate how much chemical oxygen demand (COD) could be removed from the wastewaters with each technique.

In the electrocoagulation experiments, a 61 % COD-reduction was obtained for the cold rolling emulsion wastewater. Electrocoagulation removed virtually all hydrocarbons from the wastewater, but the lowest obtained COD-value of the treated wastewater was still 1900 mg/L, which is in a similar range than the wastewater treated with the themo-chemical demulsification process currently used in the mill. The energy consumption of the treatment was 4.56 kWh/m^3, which is around 95 % smaller, than the currently used demulsification process. Additionally, unlike the current demulsification process, electrocoagulation does not require large volumes of chemicals for the adjustment of pH of the wastewater. The ozonation treatment was unable to remove practically any COD from the treated cold rolling emulsion wastewater. In the experiments, the O_3/COD-dose was between 0.58–0.86 gO_3/gCOD, pH of the pre-treated wastewater between 7.50–10.0, and the COD of the treated wastewater between 2975–3150 mg/L. The pilot-scale vacuum evaporation was effective in removing most of the COD from the wastewater: the COD's of the cold rolling emulsion wastewater and galvanizing wastewater were on average 269 mg/L and 39.8 mg/L after the treatment. Yields of the wastewaters were 94.1 % and 95.6 % of the original volume.

The most important conclusions of this master thesis are as follows: based on the results, electrocoagulation can replace conventional thermo-chemical demulsification processes in the treatment of emulsion wastewaters, which should result in drastic decreases in the consumptions of energy and chemicals used in the process. The ozonation of cold rolling emulsion wastewaters is not even in basic pH-conditions effective in treating wastewaters with high COD-concentrations (> 3000 mg/L). Based on the literature review, the oxidation treatment of cold rolling emulsion wastewaters is only effective, when a solid catalyst and an auxiliary energy source are used. However, these types of treatments are rare and expensive (even 480 €/m^3), and often consume large amounts of energy (> 200 kWh/m^3). Vacuum evaporation can be used to treat cold rolling emulsion and galvanizing wastewaters to meet the upcoming compulsory emission limits set by the FMP-BREF (Ferrous Metals Processing Best Available Technology Reference Document). Additionally, it is likely that the yield of the vacuum evaporation treatment can be increased by lowering the operating pressure. The wastewater treated with vacuum evaporation could be suitable for the re-use of the water, but it is also possible, that the re-use of the water requires further treatments after the vacuum evaporation. Based on the literature review, reverse osmosis has been used after vacuum evaporation to recover the water for re-use, but the appropriate treatments should be determined on a case-by-case basis.

Keywords: cold rolling, galvanizing, wastewater, emulsion wastewater, electrocoagulation, ozonation, vacuum evaporation

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopiston Ympäristö– ja energiatekniikan koulutusohjelmassa. Haluan aluksi kiittää SSAB:ta tämän diplomityöpaikan tarjoamisesta minulle. Haluan myös kiittää koko SSAB:n Hämeenlinnan tehtaan henkilökuntaa, erityisesti Minna Uosukaista ja Jenni Ikosta Ympäristötiimistä, tehtaan tuotantolinjojen ja jätevedenpuhdistamoiden henkilökuntaa, jotka auttoivat minua keräämään tietoja diplomityötä varten, sekä tehtaan laboratorion henkilökuntaa. Kiitos myös kaikille yrityksille (HyXo, KVVY, Kierto Ympäristöpalvelut), jotka avustivat kokeiden suorittamisessa ja jätevesien analysoinnissa. Haluan myös kiittää diplomityön ohjaajia Marja Palmrothia ja Hannele Auvista. Lopuksi vielä kiitos kaikille niille minulle läheisille ihmisille, jotka tukivat minua ja auttoivat jaksamaan diplomityön kirjoittamisen aikana.

Tampereella 2.6.2022

Tuomas Jarhio

SISÄLLYSLUETTELO

1.JOHDANTO 1

2.YMPÄRISTÖNSUOJELULAIN JA EU:N PÄÄSTÖDIREKTIIVIN VAIKUTUS DIREKTIIVILAITOSTEN TOIMINTAAN 3

3.KYLMÄVALSSAUKSEN EMULSIOJÄTEVESIEN JA SINKITYKSEN JÄTEVESIEN KÄSITTELY 5

3.1 Jätevesien muodostuminen 5

3.2 Jätevesien ominaisuudet 7

3.3 Jätevedenpuhdistuksen tekniikat 8

3.3.1 Vertailuasiakirjassa esitetyt tekniikat 8

3.3.2 Adsorptio 9

3.3.3 Koagulaatio ja flokkulaatio 11

3.3.4 Membraanisuodatus 14

3.3.5 Elektrokoagulaatio 21

3.3.6 Tavanomaiset ja kehittyneet hapetusmenetelmät 25

3.3.7 Biologiset käsittelymenetelmät 30

3.3.8 Haihdutustekniikat 34

3.4 Kirjallisuuskatsauksen yhteenveto 38

4.MATERIAALIT JA MENETELMÄT 45

4.1 Tehtaan prosessit ja jätevesien esitiedot 45

4.1.1 Jätevesien esitiedot 46

4.1.2 Kylmävalssaus ja emulsiohajotus 47

4.1.3 Sinkityslinjat 48

4.2 Kemikaali-inventaariot 49

4.3 COD-määritykset emulsiohajotuslaitoksella ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla 52

4.4 Emulsiojäteveden elektrokoagulaatiokokeet 52

4.5 Emulsiojäteveden otsonointikokeet 53

4.6 Emulsiojäteveden ja sinkityksen jäteveden alipainehaihdutuskokeet 55

5.TULOKSET JA TULOSTEN TULKINTA 57

5.1 COD-vähenemät sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla ja emulsiohajotuslaitoksella 57
5.2 Jätevesien COD-analyysien ja kemikaali-inventaarioiden tulkinta 59
5.3 Elektrokoagulaatio 62
5.4 Otsonointikokeet 64
5.5 Alipainehaihdutus 66
5.5.1 Alipainehaihduttimien hankintahinnat ja energiankulutukset 72
5.6 Arvio jätevedenpuhdistamojen nykytilasta ja suositukset tehtaalle 73
6. JOHTOPÄÄTÖKSET 76
LÄHTEET 79
LIITTEET 88

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BAT	Best Available Technology
BAT-AEL	BAT Associated Emission Level
BOD	Biological Oxygen Demand, biologinen hapenkulutus
BREF	Best Available Technology Reference Document
COD	Chemical oxygen demand, kemiallinen hapenkulutus
CMC	Critical Micelle Concentration, kriittinen misellikonsentraatio
C10–C21	10–21 hiiliatomia sisältävien hiilivetyjen yhteenlaskettu konsentraatio
C21–C40	21–40 hiiliatomia sisältävien hiilivetyjen yhteenlaskettu konsentraatio
GC-MS	Gas chromatography–mass spectrometry
FMP-BREF	Ferrous Metals Processing Best Available Technology Reference Document
IED	Industrial Emissions Directive 2010/75/EU
kDa	Kilodalton
MWCO	Molecular weight cut-off
RO	Reverse osmosis, käänteisosmoosi
t	Tonni (1000 kg)
UF	Ultrafiltration, ultrasuodatus

KUVALUETTELO

Kuva 1. Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisketju ympäristöluvissa. (Ympäristö.fi) 4

Kuva 2. Tyypillinen kylmävalssauksen emulsionesteiden kiertojärjestelmä (Muokattu lähteestä FMP-BREF, 2021, p. 213) 6

Kuva 3. Sinkityksen jätevesien muodostuminen 6

Kuva 4. Elektrokoagulaation: toimintaperiaate (Muokattu lähteestä Singh, 2015) 21

Kuva 5. SSAB Hämeenlinnan tehtaan yksinkertaistettu prosessivesikaavio 45

Kuva 6. Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon virtauskaavio 48

Kuva 7. Otsonointikokeissa käytetty koelaitteisto. (1) otsonaattori, (2) näytepullo, (3) KI-puskuriliuosta sisältävä pesupullo. Alun perin kirkas puskuriliuos on muuttunut näytteen ohi virranneen otsonin vaikutuksesta oranssiksi 54

Kuva 8. Emulsiohajotuslaitokselle päätyvien kemikaalien kulutukset (Kemikaalien kokonaiskulutus noin 300,6 m^3/a) 60

Kuva 9. Sinkityksen käsittelemättömän jätevesi (1), alipainehaihdutuksen tisle (2) ja alipainehaihdutuksen rejekti (3) 66

Kuva 10. Käsittelemätön emulsiojätevesi (1), alipainehaihdutuksen tisle (2) ja alipainehaihdutuksen rejekti (3) 67

Kuva 11. Alipainehaihduttimeen jäänyttä öljysakkaa 69

TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. FMP-BREF:in BAT-päätelmässä 28 esitetyt COD:n vähentämiseen soveltuvat tekniikat (Muokattu lähteestä FMP-BREF, 2021, p. 772). 9

Taulukko 2. Koagulaation ja flokkulaation keskeisimmät edut ja haitat 12

Taulukko 3. Koagulaatiota ja flokkulaatiota tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 13

Taulukko 4. Membraanisuodatuksen keskeisimmät edut ja haitat 15

Taulukko 5. Membraanisuodatusta tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 17

Taulukko 6. Elektrokoagulaation keskeisimmät edut ja haitat 23

Taulukko 7. Elektrokoagulaatiota tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 24

Taulukko 8. Kehittyneiden hapetusmenetelmien keskeisimmät edut ja haitat 26

Taulukko 9. Tavanomaisia ja kehittyneitä hapetusmenetelmiä tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 28

Taulukko 10. Biologisten jätevedenkäsittelytekniikoiden keskeisimmät edut ja haitat 32

Taulukko 11. Biologisia käsittelytekniikoita tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 33

Taulukko 12. Alipainehaihdutuksen keskeisimmät edut ja haitat 36

Taulukko 13. Alipainehaihdutusta tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla) 37

Taulukko 14. Yhteenveto kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvista esikäsittelytekniikoista ('-' = tietoa ei saatavilla) 40

Taulukko 15. Yhteenveto kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvista jatkokäsittelytekniikoista ('-' = tietoa ei saatavilla) 42

Taulukko 16. Hämeenlinnan tehtaan jätevesijakeet sekä niiden COD-, kiintoaine- ja öljypitoisuudet ('-' = tietoa ei saatavilla) 46

Taulukko 17. Puhdistetun emulsiojäteveden analyysitulokset 47

Taulukko 18. Puhdistetun sinkityksen jäteveden analyysitulokset 47

Taulukko 19. Emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit, niiden käyttötarkoitukset, kulutukset ja sisältämät yhdisteet 50

Taulukko 20. Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyvät kemikaalit 51

Taulukko 21. Käsittelemättömän emulsiojäteveden COD-, BOD- ja hiilivetypitoisuudet ennen EC-käsittelyä 53

Taulukko 22. Sinkityksen jätevesien ja emulsiojätevesien COD-mittausten tulokset 58

Taulukko 23. Emulsiohajotuslaitokselle päätyvät vesiliukoiset kemikaalit, niiden kulutukset ja niiden sisältämät vesiliukoiset yhdisteet..... 61

Taulukko 24. Tulokset elektrokoagulaatiokokeesta, jossa saatiin suurin COD-vähenemä (Hiilivetyjen, COD:n ja BOD:n vähenemät esitetty sulkeissa)..... 62

Taulukko 25. käsittelemättömien ja otsonoinnilla käsiteltyjen jätevesien COD-pitoisuudet, reagoineen otsonin osuus tuotetun otsonin kokonaismäärästä ja O_3/COD-suhteet..... 65

Taulukko 26. Alipainehaihdutuksen laboratorio- ja pilottikokeiden tulokset. COD:ssa, pH:ssa ja johtokyvyssä on ilmoitettu tulosten keskiarvo ja vaihteluväli sulkeissa. 68

Taulukko 27. Alipainehaihduttimella saatavat jätevesijakeiden COD:n ja COD-kuormituksen vähenemät. Muutoksilla tarkoitetaan tilannetta, jossa emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet käsitellään alipainehaihduttimella ja johdetaan ympäristöön. ('-' = tietoa ei saatavilla)..... 70

Taulukko 28. Alipainehaihduttimien hankintahinnat ja energiankulutukset. Lämpöteholla tarkoitetaan laitteeseen syötettävän höyryn sisältämää lämpömäärää. 72

1. JOHDANTO

Maailmanlaajuinen teräksen tuotanto on kasvanut tasaisesti viimeisen 150 vuoden aikana, ja samalla myös syntyvien jätevesien määrä on lisääntynyt (Das et al., 2021). Kylmävalssattu teräs on arvokas terästeollisuuden lopputuote, ja vuosina 2014–2019 8,8 % terästeollisuuden vientituotteista oli kylmävalssattua terästä (Meng et al., 2021). Kylmävalssaus on prosessi, jossa teräsnauhan paksuutta ja mekaanisia ominaisuuksia muokataan puristamalla terästä valssaustelojen avulla ilman erillistä teräksen lämmittämistä. Kylmävalssaus tarvitsee toimiakseen öljy-vesiemulsiota, jota käytetään liukaste- ja jäähdytysaineena sekä epäpuhtauksien poistamiseen teräsnauhan pinnalta. (FMP-BREF, 2021, pp. 196–201) Teräksen kylmävalssaus tuottaa vuosittain ainakin 160 miljoonaa t jätevesiä, joista yli 40 % on emulsiojätevesiä (Meng et al., 2021). Emulsiojätevedet sisältävät vaarallisia aineita, kuten öljy-vesiemulsioita, rasvaa, pinta-aktiivisia aineita, puhdistusaineita, emäksiä (Meng et al., 2021), fenoleita (Das et al., 2021), voiteluöljyjä ja rautaa (Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017).

Kuumasinkityksessä teräsnauhaa upotetaan sulaan sinkkiin, jolloin teräsnauhan päälle muodostuu korroosiolta suojaava sinkkikerros (Berradi et al., 2014). Tyypillisesti teräsnauha kylmävalssataan ennen sinkitystä (FMP-BREF, 2021, p. 363). Sinkitysprosessissa muodostuu suuria määriä öljyä, pesuaineita (FMP-BREF, 2021, p. 371, 419) happoja, metalli-ioneja, raskasmetalleja (Berradi et al., 2014), rautaa ja kloridi-ioneja sisältäviä jätevesiä (Jingcheng ja Fei, 2020). Varsinaisella sinkityslinjalla jätevesiä muodostuu pääasiassa sinkitystä edeltävistä pesu- ja huuhteluprosesseissa sekä sinkityksen jälkeisestä jälkivalssauksessa (FMP-BREF, 2021, p. 364–371). Lisäksi sinkityksen jätevesiä käsittelevät jätevedenpuhdistamot käsittelevät tyypillisesti sinkitysprosessissa syntyvien jätevesien lisäksi kaikkia kylmävalssauksesta syntyviä jätevesiä (FMP-BREF, 2021, p. 419). Ilman asianmukaista käsittelyä sekä kylmävalssauksen emulsiojätevedet, että sinkityksen jätevedet ovat vakava uhka luonnon ekosysteemeille ja ihmisten terveydelle (Jingcheng ja Fei, 2020; Meng et al., 2021).

Kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyä ei ole tutkittu laajamittaisesti (Meng et al., 2021), ja usein nykyisin käytössä olevilla teknologioilla puhdistetun jäteveden laatu on huono ja epätasainen (Zhang et al., 2010). Myös sinkityksen jätevesien käsittelyssä ongelmaksi muodostuvat usein epätasainen puhdistetun jäteveden laatu ja laitteistojen kalliit investointikustannukset (Innocenzi et al., 2020). Sekä kylmävalssauksen emulsiojätevesien, että sinkityksen jätevesissä korkea kemiallinen hapenkulutus (Chemical

Oxygen Demand, COD) on yleinen ongelma (Peng et al., 2017). COD kuvaa jätevedessä olevan orgaanisen aineen määrää, ja kylmävalssauksen ja sinkityksen jätevesissä COD:ta voivat aiheuttaa edellä mainitut vaaralliset orgaaniset aineet, kuten öljyt, rasvat, pesuaineet ja fenolit. Näin ollen COD:n vähentäminen kylmävalssauksen emulsiojätevesistä ja sinkityksen jätevesistä on ehdottoman tärkeää terästeollisuuden aiheuttamien ympäristöhaittojen pienentämiseksi.

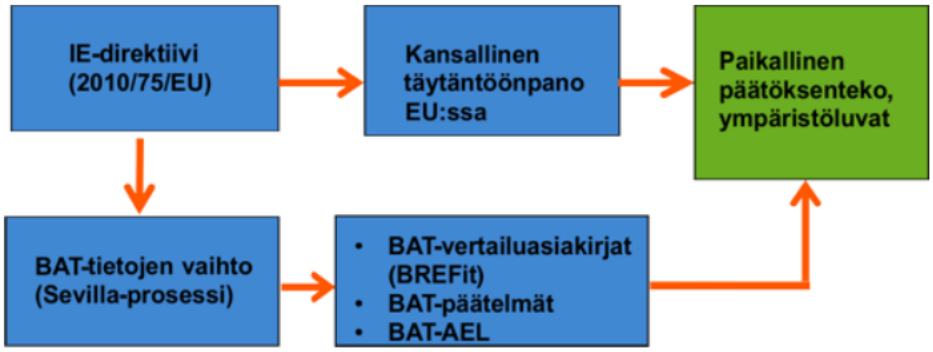
Tämän työn tavoitteena on selvittää kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvat puhdistustekniikat sekä tuottaa uutta vertailevaa tietoa eri tekniikoiden vahvuuksista, heikkouksista ja mahdollisuuksista. Kirjallisuuskatsauksen tietojen avulla pyritään löytämään ratkaisu SSAB Hämeenlinnan terästehtaan prosessijäteveden COD-pitoisuuden vähentämiseksi alle FMP-BREF:issä (Ferrous Metals Processing Best Available Technology Reference Document) määritetyn sitovan raja-arvon. Aikaisemmissa FMP-BREF:eissä ei oltu määritelty prosessijäteveden COD:lle sitovaa raja-arvoa (FMP-BREF, 2021), ja uusien raja-arvojen myötä tehtaalla on ryhdyttävä toimenpiteisiin prosessijäteveden COD:n vähentämiseksi alle sitovan raja-arvon. Lisäksi tapaustutkimuksessa selvitetään tehtaan jätevedenpuhdistamojen nykytila ja merkittävimmät kemikaalit, jotka aiheuttavat COD:ta jätevesiin.

Luvussa 2 on kuvattu ympäristönsuojelulain ja BREF-asiakirjojen asettamat velvoitteet direktiivilaitoksille, eli miten Suomen ja EU:n lainsäädäntö vaikuttavat direktiivilaitosten toimintaan. Luvussa 3 on esitetty teoriaa kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien muodostumisesta, ominaisuuksista ja puhdistustekniikoista. Luvussa 4 on kuvattu tämän työn kannalta keskeiset Hämeenlinnan tehtaan prosessit ja niissä muodostuvat jätevedet, sekä tämän työn aikana tehdyt kokeelliset tutkimukset. Tutkimusten ja kirjallisuuskatsauksen tulokset on esitetty luvussa 5. Johtopäätökset on esitetty luvussa 6.

2. YMPÄRISTÖNSUOJELULAIN JA EU:N PÄÄSTÖDIREKTIIVIN VAIKUTUS DIREKTIIVILAITOSTEN TOIMINTAAN

Ympäristönsuojelulaki velvoittaa direktiivilaitoksia käyttämään parasta käyttökelpoista tekniikkaa (Ympäristönsuojelulaki, 2014, 8 §) Paras käyttökelpoinen tekniikka (Best Available Technique, BAT) tarkoittaa mahdollisimman kehittyneitä ja teknis-taloudellisesti sovellettavissa olevia tekniikoita, joilla voidaan ehkäistä toiminnasta aiheutuvaa ympäristön pilaantumista. Toimialakohtaiset BAT-tekniikat julkaistaan osana BREF-asiakirjoja (Best Available Technology Reference Document), jotka laaditaan Euroopan komission organisoimien teollisuuden ja viranomaisten välisten tiedonvaihtojen perusteella (Sevilla-prosessi) (Kuva 1). BREF-asiakirjoista käytetään myös nimitystä vertailuasiakirja. BAT-tekniikat esitetään BREF:eissä BAT-päätelminä, joihin on koottu tiettyyn toimintoon (esimerkiksi jätevesien puhdistaminen) liittyvät BAT-tekniikat. BREF:ejä sovelletaan EU:n päästödirektiivin (Industrial Emissions Directive, IED, 2010/75/EU) mukaisesti. IED:n tarkoitus on suojella ympäristöä ja terveyttä sekä säädellä teollisuuslaitosten toimintaa ympäristöluvituksien kautta (Kuva 1). Suomessa päästödirektiivin tärkeimmät muutokset on saatettu voimaan osana uutta ympäristönsuojelulakia (527/2014). (Ympäristö.fi, 2021)

BREF-asiakirjoissa esitetään BAT-tekniikoiden lisäksi myös BAT-tekniikoiden mukaiset päästötasot veteen ja ilmaan. Ympäristönsuojelulain vuoden 2014 uudistuksen myötä ympäristöluvissa päästöraja-arvot tulee määrätä siten, että BREF-asiakirjoissa esitettyjä BAT-tekniikan mukaisia päästötasoja, eli BAT-AEL-arvoja (BAT Associated Emission Level) ei ylitetä normaaleissa toimintaolosuhteissa. Käytännössä ympäristölupien päästöraja-arvot siis perustuvat suoraan BAT-päätelmiin. (Ympäristö.fi, 2021)



Kuva 1. *Parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisketju ympäristöluvissa. (Ympäristö.fi)*

Kuvan 1 mukaisesti direktiivilaitoksen ympäristölupa on tarkastettava, kun uusi toimialaa koskeva BREF-julkaistaan. Toiminnanharjoittajan tulee toimittaa valvontaviranomaiselle selvitys ympäristöluvan tarkistamisen tarpeesta kuuden kuukauden kuluessa uusien päätelmien julkaisusta. Jos lupa on valvontaviranomaisen päätöksen perusteella tarkastettava, määrää valvontaviranomainen toiminnanharjoittajaa jättämään ympäristölupahakemuksen valvontaviranomaiselle. (Ympäristönsuojelulaki, 2014 80 §) Terästeollisuuden toimintaa ohjaa rautametalliteollisuutta koskeva FMP-BREF. Elokuussa 2021 julkaistiin FMP-BREF:in viimeinen luonnosversio. Ympäristöluvassa voidaan vaatia toiminnanharjoittajaa noudattamaan laitoksen toimintaa koskevia päätelmiä ja päästöraja-arvoja aikaisintaan neljän vuoden kuluttua siitä, kun uusimmat BAT-päätelmät on julkaistu (Ympäristönsuojelulaki, 2014, 81 §). Näin ollen, jos FMP-BREF astuu voimaan vuoden 2022 aikana, on terästehtaiden päästötasojen oltava uusimman FMP-BREF:in mukaisia vuoden 2026 loppupuolella.

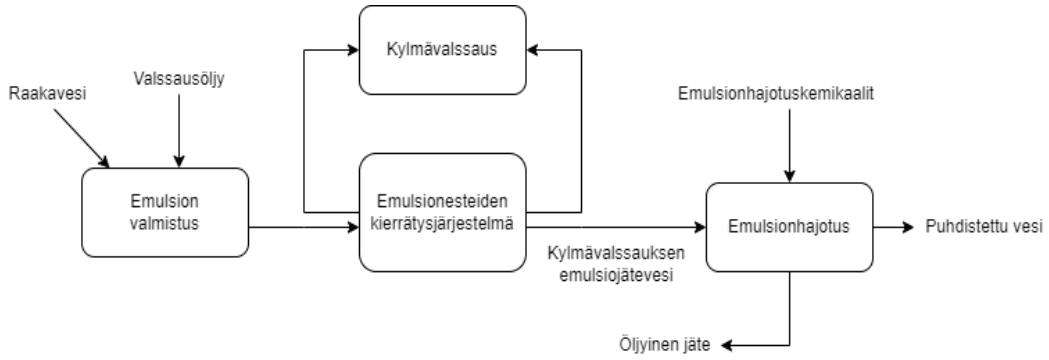
Vaikka ympäristönsuojelulaki velvoittaa direktiivilaitoksia käyttämään parasta käyttökelpoista tekniikkaa, toiminnanharjoittajaa ei ympäristöluvissa voida velvoittaa käyttämään vain tiettyä tekniikkaa (Ympäristönsuojelulaki, 2014, 52 §). Näin ollen laitoksilla käytettävien tekniikoiden ei välttämättä tarvitse olla BAT-päätelmissä mainittuja tekniikoita, kunhan niillä päästään BAT-AEL-arvojen mukaisiin päästötasoihin.

3. KYLMÄVALSSAUKSEN EMULSIOJÄTEVESIEN JA SINKITYKSEN JÄTEVESIEN KÄSITTELY

Tämän teorialuvun tavoitteena on selvittää tyypillisten kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkitysten öljyisten jätevesien ominaisuudet, muodostuminen ja tämän hetkiset puhdistustekniikat. Tätä varten pyrittiin keräämään tietoa mahdollisimman monesta aihetta käsittelevästä tutkimusartikkelista sekä FMP-BREF:istä. Artikkelien ja FMP-BREF:in tietojen avulla on tarkoitus tuottaa vertailevaa tietoa nykyisistä kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien puhdistustekniikoista sekä niiden heikkouksista, vahvuuksista ja mahdollisuuksista. Tässä luvussa käsiteltävät tekniikat on valittu FMP-BREF:issä esitettyjen BAT-tekniikoiden sekä tutkimusartikkeleissa käytettyjen tekniikoiden perusteella. Sinkityksen jätevesien osalta tässä luvussa keskitytään vain öljyä ja korkeita COD-pitoisuuksia sisältäviin sinkityksen jätevesiin.

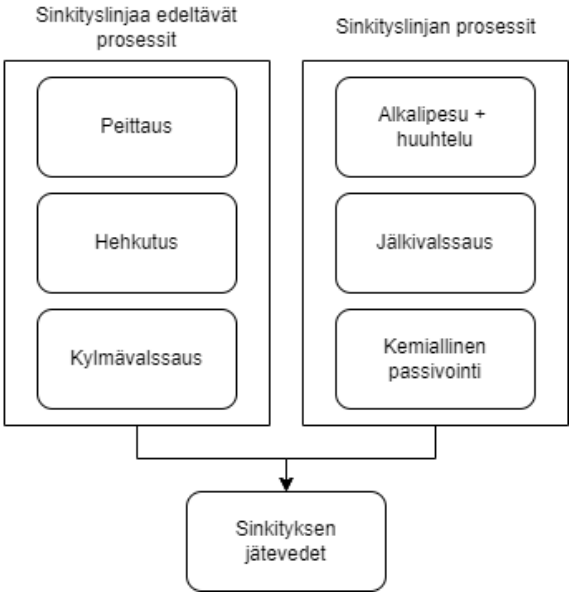
3.1 Jätevesien muodostuminen

Kylmävalssauksen emulsiojätevedet muodostuvat, kun prosessissa käytettävää valssausemulsiota poistetaan emulsionesteiden kiertojärjestelmästä. Ajan myötä valssausemulsio kontaminoituu hapoilla, suoloilla ja muilla epäpuhtauksilla, jolloin sen laatu huononee, ja näin ollen valssausemulsiota joudutaan jatkuvasti poistamaan emulsiojärjestelmästä Kuvan 2 mukaisesti. Kylmävalssauksessa teräsnauhaa ajetaan valssaustelojen läpi teräsnauhan ohentamiseksi. (FMP-BREF, 2021, pp. 196–202, 212) Prosessissa valssausemulsiota käytetään liukasteaineena, teräsnauhan ja valssaustelojen jäähdyttämiseen, laadukkaan pinnan tuottamiseksi ja rautapartikkelien poistamiseksi teräsnauhan pinnalta. (FMP-BREF, 2021, p. 201; Nalco Water Handbook, 2018, luku 38.7)



Kuva 2. *Tyypillinen kylmävalssauksen emulsionesteiden kiertojärjestelmä (Muokattu lähteestä FMP-BREF, 2021, p. 213)*

Sinkityksen jätevesiä käsittelevät jätevedenpuhdistamot käsittelevät tyypillisesti varsinaisesta sinkitysprosessista syntyvien jätevesien lisäksi kaikkia kylmävalssauksesta, peittauksesta ja hehkutuksesta syntyviä jätevesiä (Kuva 3). Normaalisti jätevedenpuhdistamoilla on kolme erillistä linjaa: kromipitoisten, öljypitoisten ja yleisten jätevesien linja. (FMP-BREF, 2021, p. 419) Varsinaisella sinkityslinjalla jätevesiä muodostuu, alkalipesusta, huuhtelusta ja jälkivalssauksesta (FMP-BREF, 2021, pp. 364–371), ja lisäksi sinkityksen jälkeisestä kemiallisesta passivoinnista muodostuu pieniä määriä kromipitoisia jätevesiä (FMP-BREF, 2021, p. 419). Alkalipesussa sinkitettävän teräsnauhan pinta puhdistetaan kemi-mekaanisella alkalipesuprosessilla kylmävalssauksesta teräksen pinnalle jääneistä öljyistä, rasvoista ja rautapartikkeleista. Näin sinkkipinnoite saadaan tarttumaan teräsnauhaan tarpeeksi vahvasti. (FMP-BREF, 2021, pp. 359–365)



Kuva 3. *Sinkityksen jätevesien muodostuminen*

Sinkityksen jätevesistä öljyisiä jätevesiä ovat erityisesti kylmävalssauksen ja alkalipesun jätevedet. Kaikki sinkityksen jätevedet eivät kuitenkaan sisällä öljyisiä jätevesiä, sillä osa sinkityksen puhdistamattomista jätevesistä sisältää hyvin pieniä määriä COD:ta (Arroub et al., 2020; Gang ja White, 2010; Jingcheng ja Fei, 2020; Pietrelli et al., 2018). Tällöin alkalipesu ja huuhtelu on todennäköisesti korvattu teräksen lämpökäsittelyllä suoraliekkiuunissa, ja kylmävalssauksen jätevesiä ei käsitellä osana sinkityksen jätevesiä. Suoraliekkiuunia voidaan käyttää teräsnauhan pinnan puhdistamiseen ennen sinkitysprosessia, jolloin alkalipesua ja huuhtelua ei tarvita (FMP-BREF, 2021, p. 365).

3.2 Jätevesien ominaisuudet

Kylmävalssauksen emulsiojätevedet sisältävät tyypillisesti monia erilaisia aineita, mukaan lukien vaarallisia aineita (Peng et al., 2021), ja ne ovat terästeollisuuden vaikeimmin käsiteltäviä jätevesiä (Zhang et al., 2010, Das et al., 2021). Jätevedet sisältävät tyypillisesti öljy-vesiemulsioita, rasvaa, pinta-aktiivisia aineita, puhdistusaineita, emäksiä (Meng et al., 2021), fenoleita (Das et al., 2021) ja rautaa (Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017). Pinta-aktiivisten aineiden ja puhdistusaineiden pääasiallinen tarkoitus on auttaa öljy-vesiemulsioiden muodostumisessa ja niiden stabiloinnissa (Benito et al., 2002). Muut valssausemulsioon lisättävät lisäaineet ovat tyypillisesti muun muassa korroosionestoaineita ja biosideja (Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017). Lisäksi käytettyyn valssausemulsioon tarttuu teräsnauhan pinnalta rautapartikkeleita (FMP-BREF, 2021, p. 201).

Käsittelemättömien kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD on tyypillisesti korkea. Kirjallisuuden perusteella käsittelemättömän jäteveden COD voi vaihdella noin 6000 mg/L:sta (Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017) yli 300000 mg/L:an (Yanjun et al. 2022). Öljypitoisuuksiksi on ilmoitettu 227 mg/L (Ke et al., 2018) ja 550 mg/L (Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017). Toisaalta Yanjunin et al. (2022) artikkelissa käsittelemättömän kylmävalssauksen emulsiojäteveden öljypitoisuus oli 14000–280000 mg/L. Tyypillisesti kylmävalssauksen emulsiojätevesien vesi- ja öljyfaasi voidaan erottaa toisistaan suhteellisen helposti, mutta öljynerotus ei poista jätevedessä olevia pinta-aktiivisia aineita, biosideja ja muita vesiliukoisia orgaanisia aineita. Näin ollen öljynerotuksella käsitellyissä kylmävalssauksen jätevesissä COD on usein useita tuhansia milligrammoja litraa kohden. (Peng et al., 2021)

Sinkityksen jätevedet ovat koostumukseltaan osittain samankaltaisia, kuin kylmävalssauksen emulsiojätevedet, eli ne sisältävät merkittäviä määriä kylmävalssauksessa käytettäviä öljyjä ja pesuaineita (FMP-BREF, 2021, pp. 371, 419). Sinkityksen jätevedet sisältävät myös tyypillisesti rautaa (Jingcheng ja Fei, 2020), kiintoainetta ja raskasmetalleja (kuten Cd, Cr, Cu, Ni ja Zn) (Berradi et al., 2014). Alkalipesun jätevedet ovat tyypillisesti sinkityksen jätevesien suurin COD-kuormituksen lähde (Tünay et al., 2010, p. 111). Alkalipesun jätevedet sisältävät kylmävalssauksesta peräisin olevia valssausöljyjä ja pinta-aktiivisia aineita (FMP-BREF, 2021, p. 203) ja ovat tästä syystä vahvasti emulgoituneita, jolloin niiden käsittely on vaikeaa (Cheryana ja Rajagopalan, 1998). Berradin et al. vuoden 2014 tutkimuksessa käsittelemättömän sinkityksen käsittelemättömän jäteveden COD oli ennen käsittelyä 1820 mg/L.

3.3 Jätevedenpuhdistuksen tekniikat

Luvussa 3.3.1 on esitetty FMP-BREF:issä luetellut kylmävalssauksen emulsiojätevesiä ja sinkityksen jätevesien puhdistusta koskevat BAT-tekniikat. Luvuissa 3.3.2–3.3.8 on esitetty ne tekniikat, joiden käyttöä on kirjallisuuden ja FMP-BREF:in perusteella tutkittu kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä. Lisäksi luvussa 3.4 on esitetty yhteenveto kirjallisuuskatsauksessa käsitellyistä tekniikoista ja vertailtu eri tekniikoiden soveltuvuutta kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn.

3.3.1 Vertailuasiakirjassa esitetyt tekniikat

FMP-BREF:in luonnosversiossa on esitetty päätelmässä 28 kylmävalssauksen ja sinkityksen jätevesien puhdistamisen BAT-tekniikat. Taulukossa 1 on esitetty ne BAT-tekniikat, joilla jätevesistä voidaan vähentää COD:ta.

Taulukko 1. *FMP-BREF:in BAT-päätelmässä 28 esitetyt COD:n vähentämiseen soveltuvat tekniikat (Muokattu lähteestä FMP-BREF, 2021, p. 772).*

Tekniikka	Poistettavat epäpuhtaudet
Fysikaaliset erotusmenetelmät (välpät, siivilät, hiekanerottimet, öljynerottimet esiselkeytysaltaat)	Karkea ja suspendoitunut kiintoaine, öljy
Adsorptio	Adsorpoituvat hiilivedyt
Nanosuodatus/käänteisosmoosi	Kaikki liuenneet aineet
Aerobinen biologinen käsittely	Biohajoavat orgaaniset aineet
Flokkaus	Suspendoitunut kiintoaine
Laskeutus	
Suodatus (esim. hiekka, mikro, tai ultrasuodatus)	
Flotaatio	

Taulukossa 1 esitettyjen tekniikoiden lisäksi FMP-BREF:issä on erikseen todettu, että valssausemulsioiden käsittelyssä mahdollisia tekniikoita ovat haihdutustekniikat, kemialliset emulsiohajotustekniikat, flotaatio, adsorptio, elektrolyyttiset tekniikat ja membraanisuodatustekniikat (FMP BREF, 2021, pp. 289–290). Sinkityksen öljypitoisten jätevesien puhdistustekniikoiksi on listattu skimmaus, emulsiohajotus, haihdutus, tai membraanisuodatus (FMP-BREF, 2021, p. 704).

3.3.2 Adsorptio

Adsorptio on ilmiö, jossa kaasu- tai vesiseoksessa olevat tietyt komponentit kiinnittyvät adsorptiomateriaalin, eli adsorbentin pintaan seoksen virratessa adsorbentin läpi. Jätevedenpuhdistuksessa tämä tarkoittaa, että jäteveden haitta-aineet kiinnittyvät adsorbentin pintaan veden virratessa läpi. Adsorptio on partikkelien pinnalla tapahtuva ilmiö, jossa partikkelien välillä vaikuttaa useita eri vahvuisia vetovoimia, jotka vaihtelevat heikoista Van der Waalsin voimista aina kemiallisen sidoksen muodostumiseen asti. (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 96)

Teollisten jätevesien puhdistuksessa adsorptiota käytetään erityisesti hajun ja värin poistoon sekä happojen, metallien ja huonosti hajoavien haitta-aineiden poistamiseen (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 30). Aktiivihiili on suuren ominaispinta-alansa ansioista yleisin teollisten jätevesien puhdistuksessa käytetty adsorbentti (Cheremisinoff, 2016, p. 205; Umar, 2020, p. 1500), ja tyypillisesti aktiivihiiltä käytetään rakeisessa muodossa suodatinpetimallisessa reaktorissa. Aktiivihiilellä voidaan poistaa teollisista jätevesistä

useita eri haitta-aineita, kuten väriaineita, fenoleita, bentseeniä ja kloorattuja hiilivetyjä. Lisäksi aktiivihiilellä voidaan poistaa hapetuskemikaalien, kuten otsonin tai vetyperoksidin jäämiä. Tyypillisesti kontaktiaika on teollisissa aktiivihiilisuodattimissa noin 30–100 min. (Cheremisinoff, 2016, pp. 205–206)

Vaikka aktiivihiiliadsorptiolla pystytään poistamaan useita eri haitta-aineita jätevesistä, osa haitta-aineista adsorpoituvat huonommin kuin toiset. Orgaaniset liuottimet ja suurimolekyyliset aineet tyypillisesti adsorpoituvat tehokkaasti, mutta sen sijaan vesiliukoiset aineet, kuten alkoholit ja aldehydit tyypillisesti adsorpoituvat huonosti. Lisäksi aktiivihiilisuodattimien aktiivihiilet on regeneroitava tai vaihdettava, kun puhdistettu jätevesi ei enää täytä puhdistuksen laatuvaatimuksia. Käytetyt aktiivihiilet joudutaan tyypillisesti hävittämään vaarallisena jätteenä. Aktiivihiilisuodattimia joudutaan myös jatkuvasti vastavirtahuuhtelemaan suodattimiin tarttuvan kiintoaineen aiheuttavan painehäviön kasvun myötä. (Cheremisinoff, 2016, p. 211–213)

Vaikka adsorptio kuuluu FMP-BREF:issä esitettyihin BAT-tekniikoihin, jolla voidaan poistaa liukoista orgaanista ainesta jätevedestä (Taulukko 1), sen käytöstä kylmävalssauksen emulsiojätevesien tai sinkityksen jätevesien käsittelyssä löytyy kirjallisuuden perusteella hyvin vähän esimerkkejä. Ainoastaan Qiurong et al. (2021) tutkivat kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyä adsorptiolla. Käsittelyssä jätevettä hapotettiin ensin rikkihapolla emulgoituneen öljyn erottamiseksi. Tämän jälkeen erotettuun vesifaasiin lisättiin jauhemaista adsorbenttia (Grafiittinitriittiä, Graphitic carbon nitride, g-C_3N_4), ja sekoituksen jälkeen adsorbentti poistettiin jätevedestä suodattamalla. Tutkimuksessa emulsiojäteveden COD oli ennen käsittelyä 50 000–70 000 mg/L, ja hapotuksessa COD väheni noin 70 % alkuperäisestä arvosta. Adsorption jälkeen COD oli alle 2000 mg/L. Lisäksi adsorptiota on kirjallisuuden perusteella käytetty sinkityksen jätevesien käsittelyssä metallien poistamiseksi jätevedestä (Bartczak et al., 2017; Cardinale et al., 2020).

Qiurongin et al. (2021) tutkimuksessa öljynerotuksella käsitellyn jäteveden COD oli huomattavasti korkeampi, kuin muissa tutkimuksissa. Öljynerotuksen jälkeen COD oli noin 15000–21000 mg/L, ja esimerkiksi Dasin et al. (2021) tutkimuksessa öljynerotuksella käsitellyn jäteveden COD oli 750 mg/L ja Pengin et al. (2021) tutkimuksessa 3573 mg/L. Näin ollen Qiurongin et al. (2021) tutkimuksen jäteveden koostumus oli todennäköisesti huomattavasti erilainen, kuin tyypillisellä kylmävalssauksen emulsiojätevedellä. Öljyerotuksella käsiteltyjen kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien

COD on tyypillisesti peräisin pienimolekyylisesti vesiliukoisista aineista, jotka adsorpotuvat huonosti (Cheremisinoff, 2016, p. 211). Näin ollen on epätodennäköistä, että adsorptiolla saataisiin tehokkaasti vähennettyä öljynerotuksella esikäsiteltyjen tyypillisten kylmävalssauksen emulsiojätevesien tai sinkityksen jätevesien COD:ta.

3.3.3 Koagulaatio ja flokkulaatio

Koagulaatio ja flokkulaatio ovat laajasti käytössä olevia jätevedenkäsittelytekniikoita, joita on myös käytetty useiden eri öljyisten jätevesien käsittelyssä (Chuanliang et al., 2021). Koagulaation ja flokkulaation avulla jätevedestä voidaan poistaa erityisesti kiintoainetta (Bahadori, pp. 110–111) sekä liukenemattomia ja emulgoituneita öljyjä. Koagulaatiolla voidaan neutraloida emulgoituneuden öljypisaroiden negatiivisia varauksia ja näin hajottaa stabiileita öljy-vesiemulsioita. Flokkulaatiolla erottuneet öljypartikkelit saadaan koottua suuremmiksi flokeiksi, jotka voidaan erottaa jätevedestä laskeutuksella tai flotaatiolla. (Chuanliang et al., 2021)

Kemiallinen koagulaatio perustuu jäteveden haitta-aineiden toisiaan hylkivien pintavarausten neutralointiin kemikaalilisäyksen avulla. Yleisimmät käytetyt kemikaalit ovat alumiinikloridi ja -sulfaatti sekä rautakloridi ja -sulfaatti. Koagulantin lisäys synnyttää jäteveteen metallihydroksideja, jotka muodostavat kompleksejа jäteveden haitta-aineiden kanssa. Kompleksinmuodostuksen seurauksena haitta-aineiden pintavaraukset neutraloituvat, ja kompleksit alkavat kerääntyä suuremmiksi flokeiksi, jotka saostuvat jätevedestä. (Shokri ja Fard, 2022)

Kemiallisen koagulaation suurimpia etuja öljyisten jätevesien käsittelyssä ovat suhteellisen korkeat öljyvähenemät (> 90 %), prosessin yksinkertaisuus sekä pienet investointi- ja käsittelykustannukset (Taulukko 2). Lisäksi kemiallista koagulaatiota voidaan käyttää esikäsittelynä ennen jäteveden suodatusta. (Chuanliang et al., 2021; Demirbas ja Kobya, 2017) Sen sijaan keskeisimpiä haittoja ovat prosessin suuri kemikaalien kulutus, erityisesti suurilla virtaamilla. Lisäksi käsiteltävään jäteveteen voi jäädä jäämiä koagulanteista, mikä aiheuttaa jäteveden laadun huononemista. (Shokri ja Fard, 2022). Prosessista muodostuu myös erittäin suuria määriä lietettä (Das et al., 2021).

Taulukko 2. *Koagulaation ja flokkulaation keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Matalat käyttö- ja investointikustannukset • Voidaan saada yli 90 %:n öljy- ja COD-pitoisuuksien vähenemiä öljyisten jätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä • Matala energiankulutus • Voidaan käyttää esikäsittelynä ennen membraanisuodatusta	• Kemikaalien kulutus • Mahdolliset kemikaalijäämät puhdistetussa jätevedessä • Erittäin korkea lietteentuotto • Ei pysty tehokkaasti poistamaan liukoisia aineita jätevesistä

Koagulaatiota ja flokkulaatiota on tutkittu öljyisten jätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä. Lisäksi kirjallisuuden perusteella tekniikoita on käytetty kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä ultrasuodatuksen esikäsittelynä. Laboratoriomittakaavan tutkimuksissa COD-vähenemät ovat tavanomaisella koagulaatiolla olleet 97–98 % ja parhaat COD-vähenemät on saatu alumiinisulfaatilla pH:n ollessa 6,5–8 ja alumiinisulfaatin annostuksen ollessa noin 500 mg/L. (Taulukko 3).

Taulukko 3. *Koagulaatiota ja flokkulaatiota tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Koko-luokka	Jätevesi	Käytetty kemikaali	Optimi-pH	Kemikaalin annos [mg/L]	COD alussa [mg/L]	COD käsittelyn jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Tutkimus
Laborato-rio	Sinkityksen jätevesi	Alumiini-sulfaatti	8	500	1820	41	97,75	Berradi et al. (2014)
Laborato-rio	Auton osien valmistuksesta syntyvä öljyinen jätevesi	Alumiini-sulfaatti	6,5	500	17312	519	97	Demirbas ja Kobya (2017)
-	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	Poly-alumiini-kloridi	-	150	6300 mg/L	-	-	Xue-Ni ja Yan-Wen (2017)*

* = Tutkimuksessa koagulaatiolla ja flokkulaatiolla saatiin öljyvähenemäksi 83 % (Öljypitoisuus alussa 550 mg/L). Koagulaatiolla ja flokkulaatiolla käsitelty jätevesi ultrasuodatettiin, jolloin jäteveden COD laski arvoon 302 mg/L (COD-vähenemä 95,2 %).

Taulukon 3:n perusteella koagulaatiolla ja flokkulaatiolla voidaan tehokkaasti poistaa öljyjä öljy-vesiemulsioista, joten tekniikan pitäisi soveltua kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn öljynerotustekniikaksi. Tekniikoilla ei kuitenkaan voida tehokkaasti poistaa liukoista COD:ta jätevesistä (Bahadori, pp. 110–111), joten koagulaatiolla ja flokkulaatiolla käsitellyt kylmävalssauksen emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet todennäköisesti vaativat vielä jatkokäsittelyä. Xue-Nin ja Yan Wenin (2017) sekä Zhangin et al. (2010) artikkelien perusteella koagulaation ja flokkulaation jatkokäsittelynä on käytetty ultrasuodatusta, jolloin jäteveden COD on saatu laskettua noin 300 mg/L:an. Toisaalta Berradin et al. (2014) tutkimuksessa sinkityksen jäteveden COD saatiin pelkän koagulaation ja flokkulaation avulla laskettua 41 mg/L:an, eli huomattavasti pienempään arvoon, kuin muissa tutkimuksissa. Tyypillisesti kylmävalssauksen emulsiojätevesiä ja sinkityksen jätevesiä ei kuitenkaan voida tehokkaasti käsitellä yksivaiheisella käsittelyllä (Qiurong et al., 2021), joten todennäköisesti vastaavanlaisia tuloksia ei tavallisesti voida saada tyypillisille kylmävalssauksen emulsiojätevesille ja sinkityksen jätevesille.

3.3.4 Membraanisuodatus

Membraanisuodatuksessa käsiteltävä jätevesi pumpataan puoliläpäisevän membraanin läpi paineen avulla, jolloin membraanin reikäkokoa suuremmat partikkelit jäävät membraaniin jäteveden virratessa membraanin läpi (Zhang et al., 2012, p. 47). Teollisten jätevesien käsittelyssä käytetyt membraanisuodatustekniikat voidaan jaotella neljään eri luokkaan membraanin reikäkoon perusteella, jotka ovat suurimmasta pienimpään: mikrosuodatus, ultrasuodatus (Ultrafiltration, UF), nanosuodatus ja käänteisosmoosi (Reverse osmosis, RO) (Charcosset, 2016, p. 2). Membraanisuodatuksen reikäkoon pienentyessä membraanin operointipaine ja sitä mukaa käyttökustannukset kasvavat. Lisäksi reikäkoon pienentyessä myös puhdistetun veden vuo pienenee. (Zhang et al., 2012, p. 47) Suodattimen puhdistustehoa kuvataan usein MWCO:lla (Molecular Weight Cut Off), joka ilmoittaa molekyylipainon, jota suuremmat molekyylit suodatin poistaa käsiteltävästä vedestä.

Membraanisuodatustekniikoiden keskeisimmät edut ovat tavanomaisiin fysikaalisiin ja kemiallisiin menetelmiin nähden jäteveden korkea puhdistusteho ja matala energiankulutus (Lei et al., 2017) (Taulukko 4). Membraanisuodatuksen lietteentuotto on pientä (Peng et al., 2017), ja prosessissa ei muodostu jäteveteen haitallisia yhdisteitä, kuten

esimerkiksi kehittyneissä hapetusmenetelmissä (Lei et al., 2017). Toisaalta kylmävalssauksen emulsiojätevesiä käsitellessä membraanit voivat helposti tukkeutua jätevesien korkeiden haitta-ainepitoisuuksien takia (Peng et al., 2021) Tukkeutumisesta aiheutuvan paineennousun takia membraani voi herkästi vaurioitua. (Das et al., 2021) Lisäksi suodatuksesta muodostuva konsentraatti vaatii jatkokäsittelyä, joka lisää suodatusprosessin kustannuksia (Peng et al., 2021).

Taulukko 4. *Membraanisuodatuksen keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Korkea puhdistusteho • Matala energiankulutus • Pieni lietteentuotto • Käsittely ei synnytä haitallisia sivutuotteita • Ultrasuodatus on laajasti käytössä kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä (Makisha, 2019; Meng et al., 2021; Peng et al., 2017). • Käänteisosmoosilla voidaan käyttää suljetun vesikierron toteuttamiseen (Innocenzi et al., 2020; Lei et al., 2017; Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017)	• Membraanien tukkeutuminen • Konsentraatti vaatii jatkokäsittelyä • Ultrasuodatuksella ei saada poistettua jätevesien liukoisia orgaanisia aineita, jolloin suodatettu vesi vaatii jatkokäsittelyn (Peng et al., 2017)

Membraanisuodatus kuuluu tyypillisiin kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelytekniikoihin (Meng et al., 2021; Peng et al., 2017 Makisha, 2019). Kirjallisuuslähteiden perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittely on toteutettu pääasiallisesti UF:llä, ja lisäksi RO:ta voidaan käyttää suljetun vesikierron toteuttamiseen (Innocenzi et al., 2020; Lei et al., 2017; Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017). UF:ää käytetään lähinnä kolloidien ja makromolekyylien poistamiseen, kun taas RO:n avulla jätevesistä saadaan poistettua ioneja ja pieniä molekyyleja (Zhang et al., 2012, p. 47). UF:ää käytetään Kiinassa useilla eri terästehtailla biologisen käsittelyn esikäsittelynä (Peng et al., 2017). Lisäksi UF on Euroopassa käytössä yli 80:llä sinkityslinjalla (Makisha et al., 2019).

UF:llä on kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyllä saatu useiden eri lähteiden mukaan yli 95 %:n COD-vähenemiä (Taulukko 5). Esikäsittelyinä on käytetty koagulaatiota ja flokkulaatiota, tai UF:ää on käytetty jäteveden ensimmäisenä käsittelynä (öljynerotuksena). UF:n avulla on myös saatu yli 98 %:n öljyvähenemiä kylmävalssauksen emulsiojätevesille. Toisaalta UF:llä on saatu myös erittäin pieniä COD-vähenemiä öljyisten jätevesien puhdistuksessa. Beniton et al. (2022) tutkimuksessa COD-vähenemä oli noin 11 %, ja Pengin et al. (2017) artikkelissa on esitetty tapaus, jossa COD-vähenemä oli alle 10 %. SSAB Borlängen tehtaalla kylmävalssauksen emulsiojätevettä käsitellään öljynerotuksella ja UF:llä, ja UF:llä saatava TOC-vähenemä on ainoastaan noin 22 %. RO:n avulla puolestaan on saatu yli 99 %:n COD-vähenemiä, ja käsiteltyä jätevettä on voitu käyttää uudelleen tehtaan prosesseissa.

Taulukko 5. *Membraanisuodatusta tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Kokoluokka	Jätevesi	Suodatus-tekniikat	MWCO [kDa]	Esikäsittely	COD alussa [mg/L]	COD käsittelyn jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Tutkimus
Täysi mittakaava	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	-	-	200	10	> 95	Lei et al. (2017)
-	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	500	Koagulaa-tio, mikro-suodatus	6500	312	95,2	Xue-Ni ja Yan-Wen (2017)
Täysi mittakaava	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	20	Ei esikäsitte-lyä	75000–380000	-	99,88	Yanjun et al. (2022)
Pilotti ja täysi mit-takaava	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	-	Ei esikäsitte-lyä	10000–66000	844–1480	-	Zhang et al. (2010)
Pilotti	Metalliosien valmistuksesta syntyvä jätevesi	Karkeasuo-datus, öljynerotus UF	-	Öljynerotus	9000	8000	11	Benito et al. (2002)

Kokoluokka	Jätevesi	Suodatus-tekniikat	MWCO [kDa]	Esikäsittely	COD alussa [mg/L]	COD käsittelyn jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Tutkimus
Täysi mittakaava	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	-	Öljynerotus	1480 (TOC)	1158 (TOC)	22 % (TOC)	Karlsson, 2022
Täysi mittakaava (useita esimerkkejä)	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	UF	-	-	-	Biologisen kä-sittelyn jälkeen < 100	-	Peng et al. (2017)
-	Metalliteollisuu-den öljyiset pesuvedet	UF	30	-	-	-	< 10	Peng et al. (2017)
-	Metallien työs-tämisen jäte-vedet	UF		-	-	-	93,2	Peng et al. (2017)
Täysi mittakaava	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	RO					*	Lei et al. (2017)
Pilotti	Metalliteollisuu-den emulsio-jätevesi	RO		Emulsio-hajotus	7995	79,3	99,2	Hongzhong et al. (2008)

* Puhdistettua jätevettä voitiin käyttää uudelleen tehtaan prosesseissa

Taulukon 5 perusteella UF on toimiva esikäsittelymenetelmä kylmävalssauksen emulsiojätevesille, sillä UF:llä ja biologisella jatkokäsittelyllä kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD:ta on saatu vähennettyä alle 100 mg/L:n (Peng et al., 2017). UF on yleinen tekniikka myös sinkityksen jätevesien käsittelyssä (Innocenzi et al., 2020; Makisha, 2019), ja koska kylmävalssauksen emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet sisältävät hyvin paljon samankaltaisia haitta-aineita, voidaan UF:ää pitää soveltuvana tekniikkana myös sinkityksen jätevesille.

UF:ää voidaan käyttää tavanomaisen kemiallisen emulsiohajotusprosessin korvaamiseen (Cañizares et al., 2004), ja tässä luvussa esitettyjen tutkimusten perusteella jäteveden öljypitoisuutta on saatu vähennettyä yli 98 %. UF:ää voidaan käyttää myös yhdessä koagulaation ja flokkulaation kanssa, jolloin voidaan saada yli 95 %:n COD-vähenemiä. Tällöin puhdistetun jäteveden COD on kuitenkin ollut yli 300 mg/L, eli korkeampi, kuin UF:n ja biologisen käsittelyn yhdistelmällä (Taulukko 5). UF ei sovellu öljynerotuksen jälkeiseksi loppusuodatukseksi, sillä COD-vähenemä oli Beniton et al. (2002) artikkelissa noin 11 %, ja SSAB Borlängen tapauksessa TOC-vähenemä oli noin 22 % (Taulukko 5).

UF soveltuu huonommin suuria pitoisuuksia pinta-aktiivisia aineita sisältäville jätevesille, jotka ovat vahvasti emulgoituneita, ja joiden emulsiopisarat ovat pieniä (Peng et al., 2017). Pengin et al. (2017) artikkelissa tämä käy ilmi kahden erilaisen öljyisen jäteveden UF-kokeista: paljon pienikokoisia (200–400 Da) pinta-aktiivisia aineita sisältävien öljyisten pesuvesien käsittelyssä COD-vähenemä oli artikkelin esimerkissä alle 10 %. Sen sijaan jätevedellä, joka sisälsi vähemmän pinta-aktiivisia aineita, ja joiden öljypisarat olivat suurempia (123 nm, suurempia kuin käytetyn UF:n reikäkoko), COD-vähenemä oli 93,2 %. Näin ollen emulsiopisaroiden koko ja pinta-aktiivisten aineiden määrä jätevedessä tulisi selvittää, jos jäteveden käsittelyä UF:llä harkitaan.

Jäteveden sisältämien pinta-aktiivisten aineiden määrä ja niiden koko näyttäisi olevan tärkeämpi tekijä UF:n puhdistustehokkuudessa, kuin käytetyn suodattimen MWCO. Yanjunin et al. (2022) tutkimuksessa COD-vähenemä oli 99,88 %, ja käytetyn suodattimen MWCO 20 kDa. Pengin et al. (2017) artikkelin esimerkissä COD-vähenemä puolestaan oli alle 10 % ja MWCO 30 kDa. Koska Pengin et al. (2017) artikkelissa jätevesi sisälsi paljon pienikokoisia pinta-aktiivisia aineita, Yanjunin et al. (2022) tutkimuksessa pääasiallinen syy korkeaan COD-vähenemään oli todennäköisesti se, että suurin osa

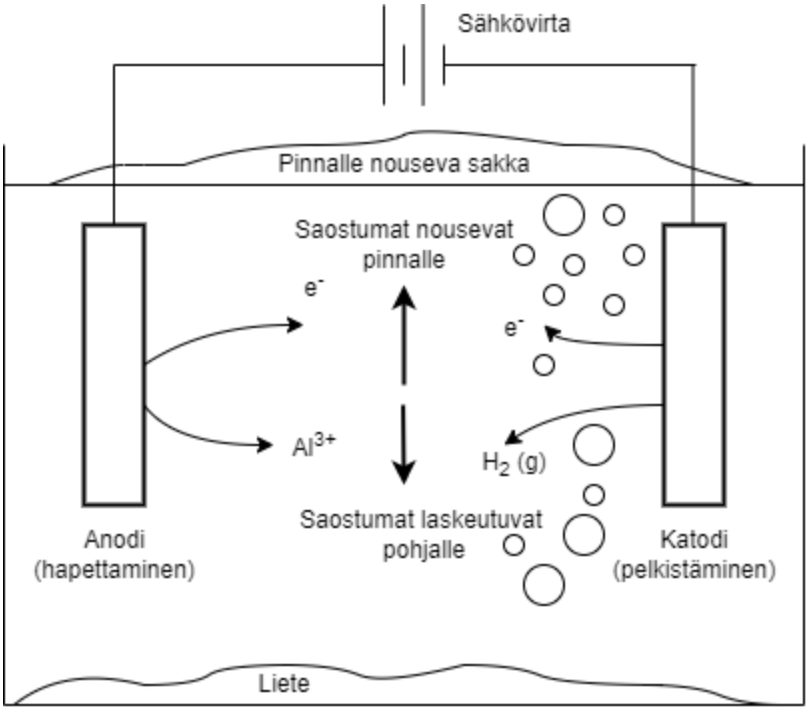
jäteveden COD:sta oli peräisin öljy-yhdisteistä (jäteveden öljypitoisuus 14000–280000 mg/L), ja että emulgoituneet öljypisarat olivat riittävän suuria. Tyypillisesti kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD:ta ei voida laskea alle 100 mg/L:n, kuten Yanjunin et al. (2022) tutkimuksessa pelkällä ultrasuodatuksella, sillä UF:llä käsitelty jätevesi tyypillisesti vielä jatkokäsitellään biologisesti, jonka jälkeen COD saadaan laskettua alle 100 mg/L:n (Peng et al., 2017). Näin ollen on epätodennäköistä, että Yanjunin et al. tutkimuksessa saatuja tuloksia voitaisiin hyödyntää tyypillisillä kylmävalssauksen emulsiojätevesiä käsittelevällä jätevedenpuhdistamolla.

UF:ssä on otettava huomioon suodattimen tukkeutuminen, joka on yleinen ongelma, erityisesti korkeita haitta-ainepitoisuuksia sisältävien emulsiojätevesien käsittelyssä (Yanjun et al., 2022). Yanjunin et al. (2022) artikkelissa UF-membraanin tukkeutumista saatiin ehkäistyä pitämällä syötteen haitta-ainepitoisuus tasaisena tasausaltaan avulla, lisäämällä jäteveden virtausnopeutta suodattimen läpi (tutkimuksessa 5,2 m/s) ja suodattimen kemiallisella puhdistuksella. Prosessiparametrien optimoinnilla UF-membraanin toiminta-aika saatiin pidennettyä 1,5–2-kertaiseksi. Lisäksi puhdistuskertojen määrää saatiin pienennettyä 40 %.

RO:n avulla on mahdollista saavuttaa suljettu vesikierto kylmävalssauksen emulsiojätevesille ja sinkityksen jätevesille (Innocenzi et al., 2020; Lei et al., 2017). Täyden mittakaavan prosessissa RO-käsittelyn avulla yli 75 % kylmävalssausprosessissa käytetystä emulsiojätevedestä on pystytty käyttämään uudelleen tehtaan prosesseissa (Lei et al., 2017). Membraanitekniikoilla voidaan pienentää lietteiden hävittämisestä aiheutuvia kustannuksia ja kemikaalien kulutusta (Charcosset, 2016), mutta toisaalta Innocenzin et al. (2020) artikkelin mukaan RO on yksi kalleimmista puhdistustekniikoista sinkityksen jätevesille. RO:n kustannukset ovat pitkälti peräisin korkeasta energiankulutuksesta, joka vaaditaan tarvittavan suodatuspaineen ylläpitämiseksi. Lisäksi toinen merkittävä kuluerä on tyypillisesti membraanit, jotka on vaihdettava aika ajoin. (Benvenuto, 2015, p. 72) Näin ollen kylmävalssauksen emulsiojätevesissä ja sinkityksen jätevesien RO-käsittelyssä tulee ottaa huomioon tekniikan korkea energiankulutus, ja toisaalta lietteen ja kemikaalien määrän pienenemisestä sekä mahdollisesti suljetusta vesikierrosta aiheutuvat säästöt.

3.3.5 Elektrokoagulaatio

Elektrokoagulaatio (EC) on sähkökemiallinen jätevedenkäsittelymenetelmä, jossa tuotetaan elektrolyysin avulla jäteveteen metalli-ioneja ja vetyä. Metalli-ionit toimivat koagulantteina ja vety puolestaan auttaa nostamaan prosessissa muodostuneet flokit pinnalle (Kuva 4). Elektrodimateriaalina käytetään tyypillisesti rautaa tai alumiinia, ja metalli-ionit muodostetaan *in situna* hapettamalla anodimetallia sähkövirran avulla metalli-ioneiksi. Katodilla puolestaan tapahtuu veden hajoaminen vedyksi ja hapeksi. Katodilla muodostuvat vety ja happi muodostavat käsiteltävään veteen kaasukuplia, jotka auttavat nostamaan muodostuneita saostumia pinnalle. Tästä ilmiöstä käytetään nimitystä elektroflotaatio. (Kuokkanen, 2016, p. 25)



Kuva 4. *Elektrokoagulaation: toimintaperiaate (Muokattu lähteestä Singh, 2015)*

EC:tä voidaan käyttää useiden eri teollisten jätevesien, kuten tekstiiliteollisuuden jätevesien, paperiteollisuuden jätevesien, orgaanisten lannoitteiden valmistuksesta syntyvien jätevesien (Can-Güven, 2021) ja pinnoitteiden valmistuksesta syntyvien jätevesien käsittelyyn. EC on yksi eniten käytössä olevista sähkökemiallisista vedenkäsittelymenetelmistä sen monipuolisuuden ja alhaisten kustannusten vuoksi. (Das et al., 2021; Jingcheng et al., 2022) EC:tä voidaan käyttää esikäsittelynä kolloidien poistamiseksi (Jincheng ym,. 2022), ja usein EC:tä käytetään esikäsittelynä ennen mebraanisuodatusta (Singh, 2015). EC:tä voidaan myös käyttää vesi-öljy emulsioiden hajottamisessa,

ja sillä voidaan korvata tavanomaiset kemialliset emulsiohajotusprosessit (Cañizares et al., 2004; Khalifa et al., 2020, Kuokkanen, 2016, p. 71). EC:tä on käytetty myös kylmävalssauksen emulsiojätevesien öljynerotuksen jälkeisenä jatkokäsitteynä (Das et al., 2021).

EC:n keskeisimpiä etuja ovat tavanomaisiin koagulaatioteknologioihin verrattuna matalammat käyttö- ja investointikustannukset (Taulukko 6). Investointikustannuksia laskee erityisesti EC-laitteistojen pieni koko, sillä suuria sekoitus- tai laskeutusaltaita ei tyypillisesti tarvita. (Kuokkanen, 2016, p. 32) Käyttökustannuksia laskee EC:n pieni energiankulutus ja tyypillisesti lyhyt käsittelyaika (Das et al., 2021). Tyypillisesti EC:n operointikustannukset ovat välillä 0,1–1,0 €/m^3 jätevettä ja energiankulutus välillä 0,4–4,0 kWh/m^3 (Kuokkanen, 2016, p. 6). Esimerkiksi tekstiiliteollisuuden värjäyksestä syntyvien jätevesien käsittelyssä EC oli noin 2–3 kertaa halvempaa kuin kemiallinen saostus (EC: 0,19–0,30 €/m^3, kemiallinen saostus: 0,50–0,72 €/m^3). (Tünay et al., 2010, pp. 44–45) Lietteen tuotto on myös EC:ssä pienempää verrattuna kemialliseen koagulaatioon. Toisin kuin kemiallisessa koagulaatiossa, EC:ssä ei myöskään tarvita erillistä kemikaalilisäystä, lukuun ottamatta mahdollisesti johtokyvyn nostoon käytettävää natriumkloridia. (Kuokkanen, 2016, p. 32; Shokri ja Fard, 2022)

EC:ssä käytettävät elektrodit on vaihdettava aika-ajoin, mikä on tekniikan selkein heikkous (Taulukko 6). Lisäksi käsiteltävän jäteveden johtokyky on oltava tarpeeksi korkea, jotta EC toimisi asianmukaisesti. Näin ollen laimeita jätevesiä käsiteltäessä johtokykyä voidaan joutua nostamaan. Teollisissa jätevesissä matala johtokyky on kuitenkin harvoin ongelma. Puhdistetun jäteveden metallikonsentraatiot on myös pystyttävä pitämään matalina ympäristöhaittojen ehkäisemiseksi. (Kuokkanen, 2016, p. 33) Vaikka EC:llä voidaan poistaa jätevesistä tehokkaasti öljyä ja kiintoaineita, ei tekniikka kuitenkaan sovellu pienien molekyylien ja poolittomien orgaanisten yhdisteiden poistamiseen (Can-Güven, 2021; Jincheng ym,. 2022).

Taulukko 6. *Elektrokoagulaation keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Matalat käyttö- ja investointi-kustannukset • Matala energiankulutus • Lyhyt vaadittava käsittelyaika • Ei tarvita erillistä kemikaalien lisäystä • Pienempi lietteentuotto verrattuna kemialliseen koagulaatioon • Soveltuu öljyemulsioiden hajottamiseen ja myös öljynerotuksen jatkokäsittelyksi • Voidaan käyttää esikäsittelynä ennen ultrasuodatusta	• Elektrodit vaihdettava aika ajoin • Jäteveden johtokyvyn on oltava tarpeeksi korkea • Jäteveden laadun ja virtaaman on oltava tasainen • Heikko toimintavarmuus • Ei pysty tehokkaasti poistamaan liukoisia aineita jätevesistä

EC:n käyttöä erilaisten öljyisten ja liukoista ainetta sisältävien jätevesien käsittelyssä on tutkittu useissa eri laboratoriomittakaavan tutkimuksissa. Öljyisillä jätevesillä COD-vähenemä on ollut noin 84–95 %. EC:tä on myös tutkittu suuria määriä liukoista COD:ta sisältävien tekstiiliteollisuuden jätevesien käsittelyyn. Tällöin COD-vähenemäksi on saatu ainoastaan 38,5–65 % (Taulukko 7). Myöskään Jingchengin et al. (2022) tutkimuksessa EC:llä ei saatu tehokkaasti poistettua liukoista COD:ta pinnoitteiden valmistuksesta syntyvästä jätevedestä. EC:llä saavutettiin 81,62 %:n COD-vähenemä, mutta artikkelissa todetaan, että EC:ssä syntyvät flokkulantit pystyivät poistamaan tehokkaasti kiintoainetta ja moolimassaltaan suuria polymeereja, mutta käsittely ei poistanut pienikokoisia liukoisia molekyylejä

Taulukko 7. *Elektrokoagulaatiota tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Koko-luokka	Jätevesi	Optimi-pH	Käsittely-aika [min]	Sähkö-virran tiheys [A/m^2]	Käytetty elektrodi	COD alussa [mg/L]	COD käsittelyn jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Tutkimus
Labora-torio	Synteettiset öljyemulsio-jätevedet	-	-	-	-	-	-	84,0-93,3	Khalifa et al. (2020)
Labora-torio	Auton osien valmistuksesta syntyvä öljyinen jätevesi	5	25	80	Alumiini	17312	1039	94	Demirbas ja Kobya (2017)
Labora-torio	Synteettiset öljyemulsiojäte-vedet	-	60–175	40–70	-	-	-	25–95	Kuokkanen (2016)
Labora-torio	Kylmävalssauksen emulsiojätevesi	-	-	-	-	750	71,25	90,5	Das et al. (2021)
Labora-torio	Sinkityksen jätevedet	6,5	35	97,7	-	740	74	90	Espinoza-Quiñones et al. (2012)
Labora-torio	Tekstiili-teollisuuden jätevedet	-	-	-	-	2446	1504,3	38,5	Can-Güven (2021)
Labora-torio	Tekstiili-teollisuuden jätevedet	-	-	-	-	2031		63–65	Tünay et al. (2010)
Labora-torio	Pinnoitteiden valmistuksesta syntyvät jätevedet	-	-	-	-	10800–11500	-	81,62	Jingcheng et al. (2022)

* = 84,0 % pelkällä EC:llä, 93,0 % EC:llä ja ilmastuksella

Taulukon 7 perusteella EC on varteenotettava tekniikka kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien öljynerotusprosessiksi. Demirbasin ja Kobyan tutkimuksen perusteella EC:llä voidaan tehokkaasti käsitellä myös korkeita COD-pitoisuuksia sisältäviä emulsiojätevesiä (COD: 17312 mg/L, COD-vähenemä: 94 %). EC:llä ei kuitenkaan pystytä tehokkaasti poistamaan liukoista orgaanista ainetta jätevesistä (Cañizares et al., 2004), mikä näkyy myös Can-Güvenin (2021) ja Tünayn et al. (2010) tutkimuksissa (Taulukko 7). Näin ollen EC:llä käsitellyt kylmävalssauksen emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet todennäköisesti vaativat vielä jatkokäsittelyä liukoisen orgaanisen aineen poistamiseksi. Toisaalta Dasin et al. (2021) tutkimuksessa EC:tä käytettiin kylmävalssauksen emulsiojätevesien öljynerotuksen jälkeisenä jatkokäsittelynä, ja COD-vähenemäksi saatiin 90,5 %. Jäteveden COD oli ennen EC-käsittelyä kuitenkin ainoastaan 750 mg/L, joten todennäköisesti jätevesi ei sisältänyt suuria määriä pinta-aktiivisia aineita, tai muita liukoisia orgaanisia aineita, jotka usein aiheuttavat öljynerotuksella käsiteltyihin kylmävalssauksen emulsiojätevesiin korkeaa COD:ta. Khalifan et al. (2020) artikkelin perusteella EC:llä saatavaa COD-vähenemää voidaan parantaa ilmastuksella. Ilmastuksen kanssa EC:n energiankulutus oli kuitenkin lähes kolme kertaa suurempi, kuin ilman ilmastusta.

3.3.6 Tavanomaiset ja kehittyneet hapetusmenetelmät

Tavanomaisissa hapetusmenetelmissä jäteveden orgaanista ainetta hapetetaan hapettavien kemikaalien, kuten otsonin (O_3), vetyperoksidin (H_2O_2) tai kloorin (Cl_2) avulla. Kehittyneissä hapetusmenetelmissä puolestaan tuotetaan hapettavien kemikaalien ja ulkoisen energianlähteen avulla *in situna* reaktiivisia yhdisteitä, kuten hydroksyyliradikaaleja (HO•) jotka toimivat prosessissa pääasiallisina hapettavina yhdisteinä. Ulkoisena energianlähteenä voidaan käyttää esimerkiksi UV-säteilyä, sähkövirtaa tai ultraääntä. (Tünay et al., 2010, pp. 11–15) Lisäksi prosesseissa voidaan käyttää orgaanisen aineen hajoamisen tehostamiseksi metallikatalyytteja, kuten Fe(II), Fe(III), Mn(II),Cu(II), Cr(II), TiO_2, ZnO tai MnO_2 (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 69). Hydroksyyliradikaalit ja muut reaktiiviset yhdisteet voivat mineralisoida orgaanisia yhdisteitä tai hapettaa ne yksinkertaisemmiksi ja vähemmän vaarallisiksi yhdisteiksi (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68). Tällöin myös jäteveden COD pienenee.

AOP:ita voidaan käyttää useiden eri haitta-aineiden, kuten väriaineiden, polymeerien ja torjunta-aineiden poistamiseen jätevedestä (Peng et al., 2021). AOP:t voivat poistaa jätevedestä liuenneita ja muilla tekniikoilla vaikeasti poistettavia orgaanisia yhdisteitä. Lisäksi AOP:t eivät tuota lainkaan jatkokäsittelyä vaativaa lietettä. (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68) (Taulukko 8) Toisaalta AOP-käsittely voi synnyttää jäteveteen haitallisia tai myrkyllisiä hajoamistuotteita, kuten ammoniumia, nitraattia ja sulfaattia, jolloin jätevesi vaatii jatkokäsittelyä (Tünay et al., 2010, p. 143). Näin ollen AOP:t soveltuvat parhaiten biologisen prosessin esikäsittelyksi, kun jätevesi sisältää huonosti hajoavia orgaanisia yhdisteitä. (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68).

Taulukko 8. *Kehittyneiden hapetusmenetelmien keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Voidaan saavuttaa yli 98 %:n COD-vähenemä, vaikka jäteveden COD olisi yli 3000 mg/L (Peng et al., 2021) • Voidaan käyttää biologisen prosessin esikäsittelynä, kun jätevesi sisältää huonosti hajoavia orgaanisia yhdisteitä • Poistaa myös liukoista COD:ta • Ei synny erillistä rejektiä tai hävitettävää jätettä	• Vaativat hapetuskemikaalien ja/tai katalyyttien lisäyksen • Energiankulutus ja operointikustannukset voivat olla korkeita • Käsittelyssä voi syntyä haitallisia tai myrkyllisiä hajoamistuotteita. Näin ollen vaatii jatkokäsittelyksi esimerkiksi biologisen käsittelyn • Toteuttaminen täydessä mittakaavassa voi olla vaikeaa ja kallista (Peng et al., 2017; Tünay et al., 2010, p. 130)

Kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyä on tutkittu valokatalyyttisella käsittelyllä (Mehdi Golbini Mofrad et al., 2020; Peng et al., 2021; Qiurong et al., 2021) ja elektrokemiallisella katalyyttisella hapettuksella (Jingchengin et al., 2022; Lei et al., 2017; Zhang et al., 2010). Lisäksi on tutkittu tavanomaista otsonointia (Das et al., 2021). Valokatalyyttisessa käsittelyssä vapaat radikaalit (HO•-ionit) tuotetaan hajottamalla UV-valon avulla hapettavia kemikaaleja, kuten vetyperoksidia (H_2O_2) ja otsonia (O_3) (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 161; Tünay et al., 2010, p. 130). Vapaiden radikaalien tuottamisessa voidaan myös hyödyntää puolijohdemateriaalien, kuten titaanioksidin (TiO_2) pinnalla UV-valon tai auringonvalon vaikutuksesta tapahtuvia valokemiallisia reaktioita, jotka synnyttävät vapaita radikaaleja (Martins et al., 2022; Ranade ja Bhandari, 2014, p. 161).

Elektrokemiallinen katalyyttinen hapetus on sähköä ulkoisena energianlähteenään käyttävä AOP. Elektrokemiallisen katalyyttisen hapetuksen toiminta perustuu elektrolyysiin, jossa tuotetaan sähkövirtaa positiivisen ja negatiivisen elektrodin välille. Prosessissa käytetään myös kiinteää katalyyttia, ja elektrolyysin ja katalyytin yhteysvaikutuksesta syntyy vapaita radikaaleja, kuten hydroksyyliradikaaleja, jotka voivat tehokkaasti hapettaa jäteveden orgaanista ainetta, ja poistaa jätevedestä myös vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä. (Zhang ym., 2010)

Valokatalyyttisella käsittelyllä on saatu vähennettyä kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD:ta 91–98 %. Käsiteltävän jäteveden COD on ollut enimmillään 3573 mg/L. Hapettavana kemikaalina on käytetty vetyperoksidia. Qiurongin et al. (2021) tutkimuksessa ei käytetty erillistä hapettavaa kemikaalia, vaan reaktiiviset yhdisteet tuotettiin titaanioksidin ja ulkoisen valonlähteen avulla. (Taulukko 9) Elektrokemiallista katalyyttista hapetusta on käytetty kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä biologisen prosessin esikäsittelynä (Lei et al., 2017; Zhang et al., 2010). Lisäksi pinnoitteiden valmistuksessa syntyvän jäteveden käsittelyllä elektrokemiallisella katalyyttisella hapetuksella on saatu 98,4 %:n COD-vähenemä (Taulukko 9).

Taulukko 9. *Tavanomaisia ja kehittyneitä hapetusmenetelmiä tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Koko-luokka	Jätevesi	Optimi-pH	Tekniikka	Käytetyt kemikaalit ja katalyytit	COD alussa [mg/L]	COD lopussa [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Tutkimus
Laboratorio	Kylmä-valssauksen emulsiojätevesi	9,13	Valo-katalyyttinen hapetus	H_2O_2 ja UV-valo	3573	67	98,1	Peng et al. (2021)
Laboratorio	Kylmä-valssauksen emulsio-jätevesi	-	Valo-katalyyttinen hapetus	500 W:n elo-hopealamppu ja titaaniok-sidi	< 2000 mg/L	< 70 mg/L	96,5	Qiurong et al. (2021)
Laboratorio	Kylmä-valssauksen emulsio-jätevesi	10	Valo-katalyyttinen hapetus	H_2O_2, ZnO ja UV-valo	506	46	90,9	Mehdi Golbini Mofrad et al. (2020)
Laboratorio	Pinnoitteiden valmistuksessa syntyvä jätevesi	-	Elektro-kemiallinen katalyyttinen hapetus	-		-	98,4	Jingcheng et al. (2022)
Laboratorio	Kylmä-valssauksen emulsio-jätevesi	7,8	Otsonointi	O_3	750	225	70	Das et al. (2021)

Taulukon 9 perusteella AOP-tekniikoilla voidaan tehokkaasti vähentää kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD:ta. Pengin et al. (2021) ja Qiurongin et al. (2021) tutkimuksissa AOP:lla käsiteltävän jäteveden COD:t olivat noin 3573 ja 2000 mg/L, ja näin ollen AOP:t näyttäisivät soveltuvan erityisesti korkeita haitta-ainepitoisuuksia ja paljon COD:ta sisältävien jätevesien käsittelyyn. Sinkityksen jätevesien käsittelystä AOP:illa ei kirjallisuuden perusteella löydy tutkimustietoa. Koska sinkityksen jätevedet sisältävät samankaltaisia liukoisia orgaanisia yhdisteitä, kuin kylmävalssauksen emulsiojätevedet, AOP:iden pitäisi soveltua vastaavasti myös sinkityksen jätevesien käsittelyyn.

Pengin et al., (2021) ja Mehdi Golbini Mofradin et al. (2020) artikkeleissa katalyyttien vaikutus AOP-käsittelyn COD-vähenemään oli keskeinen: Pengin et al. (2021) artikkelissa jäteveden COD ei vähentynyt pelkän H_2O_2-käsittelyn vaikutuksesta käytännössä lainkaan. Mehdi Golbini Mofradin et al. (2020) tutkimuksessa COD-vähenemä oli ainoastaan 31–58 %, kun jätevettä käsiteltiin kolmen käsittelyn yhdistelmän (UV/ZnO/H_2O_2) sijasta ainoastaan kahden käsittelyn yhdistelmällä.

AOP-käsittelyn jälkeen jätevesi vaatii jatkokäsittelyä: AOP-käsittelyssä voi muodostua haitallisia tai myrkyllisiä yhdisteitä jäteveteen (Tünay et al., 2010, p. 143), joten AOP-käsitelty jätevesi joudutaan usein vielä käsittelemään biologisesti (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68). Lisäksi valokatalyyttisen käsittelyn jauhemainen puolijohdekatalyytti ja muut kiinteät katalyytit on poistettava jätevedestä käsittelyn jälkeen (Martins et al., 2022). Näin ollen myös jatkokäsittelyn kustannukset tulee ottaa huomioon AOP-käsittelyn kustannuslaskelmissa.

Kaikki tässä luvussa esitetyt kylmävalssauksen emulsiojätevesien AOP-käsittelyä tutkineet tutkimukset olivat laboratorio- tai pilottikokoluokan tutkimuksia. Täydessä mittakaavassa jätevesien AOP-käsittely on usein kallista ja vaikeaa (Peng et al., 2017; Tünay et al., 2010, p. 130), ja näin ollen AOP:iden käyttöä kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä tulisi tutkia lisää täydessä mittakaavassa. Ainoastaan Lein et al. (2017) artikkelissa oli esitetty esimerkki elektrokemiallisen katalyyttisen hapetuksen käytöstä täyden mittakaavan laitoksessa, mutta toisaalta Pengin et al. (2017) artikkelin mukaan tekniikka ei sovellu täyden mittakaavan sovelluksiin prosessissa käytettävien elektrodien huonon saatavuuden, katalyytin matalan tehokkuuden ja prosessin korkean energiankulutuksen takia.

Myös täyden mittakaavan valokatalyyttiset reaktorit ovat harvinaisia, sillä niissä ongelmaksi muodostuu usein se, ettei UV-valoa saada tunkeutumaan tasaisesti koko reaktoriin. Valokatalyyttisten reaktoreiden suunnittelu on erityisen haastavaa, ja käsittely on tyypillisesti taloudellisesti kannattavaa vain pienillä virtaamilla. (Tünay et al., 2010, p. 130) Lisäksi käsitelty jätevesi voi vaatia jatkokäsittelyä katalyytin erottamiseksi (Martins et al., 2022). Myös katalyytin regenerointi ja UV-valon huolto lisäävät merkittävästi prosessin käyttökustannuksia (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 185). Prosessissa käytettävän UV-valon sähkönkulutus on myös tyypillisesti korkea (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68). Pengin et al. (2021) tutkimuksessa UV-katalysoidun H_2O_2-hapetuksen energiankulutukseksi arvioitiin noin 227 kWh/m^3.

Toisin kuin valokatalyyttiset reaktorit ja elektrokemiallinen hapetus, otsonointi on yleinen ja monien eri teollisuuden jätevesien puhdistamiseen käytetty tekniikka (Preethi et al., 2009). Näin ollen täydessä mittakaavassa otsonointi olisi todennäköisesti helpointa toteuttaa, Dasin et al. (2021) tutkimuksen perusteella tavanomaisella otsonoinnilla jäteveden COD:ta ei kuitenkaan saatu vähennettyä yhtä tehokkaasti, kuin Pengin et al. (2021) ja Qiurongin et al. (2021) tutkimuksissa (Taulukko 9). Tutkimuksessa jäteveden pH oli 7,8, ja koska pH:n ollessa yli 9 otsoni hajoaa ja muodostaa veden kanssa hydroksyyliradikaaleja, jotka ovat otsonimolekyyliä tehokkaampia ja vähemmän selektiivisiä hapettimia (Tünay et al., 2010, p. 16), kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien otsonointia tulisi kuitenkin tutkia tarkemmin emäksisissä pH-olosuhteissa.

3.3.7 Biologiset käsittelymenetelmät

Biologisia jätevedenpuhdistusmenetelmiä on jo pitkään käytetty yhdyskuntajätevesien käsittelyssä, sillä ne ovat kilpaileviin fysikaalis-kemiallisiin puhdistusmenetelmiin verrattuna yksinkertaisempia ja halvempia. Lisäksi ne eivät myöskään tarvitse toimiakseen äärimmäisiä pH- ja lämpötilaolosuhteita. Jäteveden biologisella käsittelyllä voidaan poistaa useita orgaanisia ja epäorgaanisia haitta-aineita, ja näin ollen biologista käsittelyä käytetään nykyään myös useilla teollisen jäteveden käsittelylaitoksilla. (Cervantes et al., 2006, p. 16)

Biologinen käsittely voidaan tyypillisesti toteuttaa joko aktiiviliete- tai biofilmiprosessina. Aktiivilieteprosessit ovat laajemmin käytössä, sillä niissä lieteiän kontrolloiminen on hel-

pompaa. (Cervantes et al., 2006, p. 48) Tyypillinen biologinen jätevedenpuhdistustekniikka on membraanibioreaktori (Membrane Bioreactor, MBR). Aktiivilietemalliset MBR:t ovat tyypillisesti sekoitusreaktoreita, joissa biologisen käsittelyn jälkeen mikrobit erotetaan jätevedestä esimerkiksi mikro- tai ultrasuodatuksella. Biofilmimallisissa MBR:issa mikrobipopulaation muodostama biofilmi puolestaan on kiinnittynyt membraaniin kiinni, jolloin erillistä mikrobien erotusprosessia ei tarvita. (Charcosset, 2016, p. 5)

Kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä biologinen käsittely on laajasti käytössä olevaa tekniikkaa (Peng et al., 2017; Peng et al., 2021). Biologista käsittelyä käytetään laajamittaisesti, sillä se on muita käsittelymenetelmiä halvempi (Meng et al., 2021) ja sillä päästään korkeisiin puhdistustehoihin ilman haitallisten yhdisteiden muodostumista puhdistusprosessissa, kuten esimerkiksi kemiallisissa hapetusprosesseissa (Ke et al., 2018). (Taulukko 10) Lisäksi biologisella käsittelyllä voidaan poistaa kylmävalssauksen emulsiojätevesistä emulgoitunutta öljyä ja liukoisia orgaanisia yhdisteitä (Charcosset, 2016, p. 198; Peng et al., 2017).

Vaikka kylmävalssauksen emulsiojätevesien biologinen käsittely on laajasti käytössä olevaa tekniikkaa, ei jätevesiä välttämättä pystytä käsittelemään biologisesti ilman biohajoavuutta parantavaa esikäsittelyä. Kylmävalssauksen emulsiojätevesien BOD/COD-suhde (BOD, Biological Oxygen Demand, biologinen hapenkulutus) on tyypillisesti alle 0,2, ja biologisten prosessien toiminnan kannalta sen tulisi olla yli 0,4 (Peng et al., 2021). Näin ollen nykyaikaiset biologiset jätevedenkäsittelytekniikat eivät välttämättä pysty poistamaan kaikkia emulsiojätevesissä olevia hiilivetyjä niiden huonon biohajoavuuden vuoksi (Lei et al., 2017) (Taulukko 10). Biologista käsittelyä käytettäessä on tärkeää huomioida, että tulevassa jätevedessä ei saa olla liikaa COD:ta tai epäpuhtauksia, jotta biologisen käsittelyn mikrobit eivät inaktivoidu. Näin ollen käsittelemättömän jäteveden tulisi olla mahdollisimman tasalaatuista. (Qiurong ym., 2021)

Taulukko 10. *Biologisten jätevedenkäsittelytekniikoiden keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Voidaan saavuttaa 97 %:n COD- ja 94 %:n öljyvähenemiä (Ke et al., 2018) • Kustannustehokas ja laajasti käytössä oleva tekniikka • Ei synnytä haitallisia sivutuotteita • Ei vaadi toimiakseen äärimmäisiä pH- ja lämpötilaolosuhteita • Poistaa myös liukoista COD:ta	• Voivat vaatia esikäsittelyä biohajoavuuden parantamiseksi • Eivät välttämättä pysty poistamaan kaikkia hiilivetyjä • Käsiteltävän jäteveden tulee olla mahdollisimman tasalaatuista • Käsiteltävä jätevesi ei saa sisältää liikaa COD:ta tai haitta-aineita

Pengin et al. (2017) artikkelissa on esitetty kuusi esimerkkiä kylmävalssaustehtaiden biologista käsittelyä hyödyntävistä jätevedenpuhdistusprosesseista sekä näiden tehtaiden puhdistettujen jätevesien COD- ja öljypitoisuudet. Kaikilla kuudella jätevedenpuhdistamolla käsittely aloitetaan UF:llä, jonka jälkeen jätevettä käsiteltiin biologisesti. Neljällä kuudesta jätevedenpuhdistamosta käytettiin biologisena prosessina kontaktihapetusta. Osalle jätevesistä biologisen prosessin jatkokäsittelynä käytettiin vielä suodatusta tai adsorptiota. Kaikkien puhdistettujen jätevesien COD oli alle 100 mg/L ja öljypitoisuus alle 5 mg/L. Tämän lisäksi Lein et al. (2017) artikkelissa esitetty elektrokemiallisen katalyyttisen hapetuksen, MBR:n ja RO:n yhdistelmäkäsittely oli täyden mittakaavan laitos.

Kylmävalssauksen emulsiojätevesien biologista käsittelyä on tutkittu aerobisella bioreaktorilla, anaerobisella leijupetimembraanibioreaktorilla, anaerobisen ja aerobisen bioreaktorin yhdistelmällä, tai kontaktihapetuksella. Esikäsittelyinä on käytetty pH:n säätöä, öljynerotusta flotaatiolla tai ultrasuodatuksella ja elektrokemiallista katalyyttista hapetusta. Tutkimuksissa tulevan jäteveden COD on ollut 111–1263 mg/L ja COD-vähenemiksi on saatu 81–94 %. Biologisella käsittelyllä on saatu myös 94 %:n öljyvähenemä jäteveden öljypitoisuuden ollessa 227 mg/L. (Taulukko 11)

Taulukko 11. *Biologisia käsittelytekniikoita tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Koko-luokka	Esikäsittely	Biologinen prosessi	COD ennen bioreaktoria [mg/L]	COD käsittelyn jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Muuta	Tutkimus
Täysi mittakaava	Öljynerotus flotaatiolla	Aerobinen aktiivilietemallin MBR	111	20	81	Jälkikäsittelynä otsonointi ja aktiivihiilisuodatus	Meng et al. (2021)
Laboratorio	Öljynerotus flotaatiolla	Anaerobinen leijupetimembraanibioreaktori	860–1120	72	-	-	Cheng et al. (2018)
Pilotti	-	Anaerobinen MBR + aerobinen leijupetireaktori	1263	37,9	97	Öljypitoisuus alussa 227 mg/L, vähenemä 94 %	Ke et al. (2018)
Pilotti ja täysi mittakaava	UF, elektrokemiallinen katalyyttinen hapettamien	Aerobinen biofilmimallinen MBR	200–800	15–25	-	Ilman elektrokemiallista katalyyttista hapetusta puhdistetun jäteveden COD oli 60–90 mg/L	Zhang et al. (2010)
Täysi mittakaava	UF	Kontaktihapetus tai MBR	-	< 100	-		Peng et al. (2017)

Taulukon 11 perusteella biologinen käsittely on kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyyn soveltuvaa tekniikkaa, sillä jäteveden COD on useissa tutkimuksissa saatu vähennettyä alle 100 mg/L:n. Pengin et al. (2017) artikkelin perusteella biologinen käsittely on laajasti käytössä laajassa mittakaavassa kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä. Todennäköisesti biologinen käsittely soveltuu myös sinkityksen öljyisille jätevesille, sillä sinkityksen öljyiset jätevedet ovat koostumukseltaan hyvin samankaltaisia, kuin kylmävalssauksen emulsiojätevedet, ja biologisella käsittelyllä pystytään poistamaan myös sinkityksen jätevesien liukoiset orgaaniset yhdisteet.

Jäteveden COD ennen biologista käsittelyä oli Taulukon 11 perusteella enimmillään 1263 mg/L. Tulevan jäteveden COD on pidettävä tarpeeksi matalana, jotta biologisen käsittelyn mikrobit eivät inaktivoidu (Quirong et al., 2021). Lisäksi on varmistettava, että käsiteltävän jäteveden BOD/COD-suhde on tarpeeksi korkea biologiseen käsittelyyn (> 0,4). Jos jäteveden COD on liian korkea ja BOD/COD-suhde liian matala, jätevettä todennäköisesti tulisi esikäsitellä biologisen prosessin asianmukaisen toiminnan varmistamiseksi.

Luvun 3.3.6 perusteella AOP:ita voitaisiin käyttää biologisen prosessin esikäsittelynä COD:n vähentämiseksi ja biohajoavuuden parantamiseksi, mutta AOP:iden käyttö kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä on täydessä mittakaavassa vielä harvinaista. Sen sijaan otsonointi on laajalti käytössä oleva AOP-tekniikka, jolla voidaan myös parantaa jäteveden biohajoavuutta: Prethin et al. (2009) tutkimuksella otsonoinnilla saatiin lähes kolminkertaistettua nahkatuotteiden värjäyksestä syntyvien jätevesien BOD/COD-suhde. Näin ollen otsonoinnin käyttöä biologisen prosessin esikäsittelynä tulisi tulevaisuudessa tutkia kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä.

3.3.8 Haihdutustekniikat

Jäteveden haihdutuskäsittelyssä jätevettä tislataan siten, että vesi haihdutetaan jätevedestä pois, jolloin haitta-aineet jäävät alitteena (rejekti) haihduttimeen. Höyrystynyt vesi kondensoidaan nesteeksi (tisle), minkä jälkeen se voidaan usein uudelleenkäyttää. Tarvittaessa ennen uudelleenkäyttöä tislettä voidaan vielä jatkokäsitellä. (Gutierrez et al., 2007; Toth et al., 2018) Alipainehaihdutuksen saannolla tarkoitetaan tisleen osuutta jäteveden kokonaismäärästä (%) (Haaz et al., 2019). FMP-BREF:issä on erikseen todettu, että haihdutustekniikat ovat yksi BAT:in mukainen tekniikka kylmävalssauksen

emulsiojätevesien ja muiden öljyisten jätevesien käsittelyssä (FMP BREF, 2021, pp. 289–290). Tyypillinen teollisen jätevesien puhdistuksessa käytettävä haihdutuslaitteisto on lämpöpumpulla toimiva alipainehaihdutin. Alipainehaihdutus pienentää veden kiehumislämpötilaa, jolloin prosessin energiankulutus pienenee, ja lisäksi jäteveden sisältämät orgaaniset yhdisteet eivät hajoa lämmön vaikutuksesta. Kirjallisuudessa veden kiehumislämpötiloiksi alipainehaihdutuksessa on ilmoitettu 33–35 °C (Toth et al., 2018).

Alipainehaihdutuksessa ei tarvita merkittäviä määriä kemikaaleja, mikä on tekniikan suurimpia etuja (Haaz et al., 2019) (Taulukko 12). Alipainehaihdutuksella jätevedestä voidaan usein poistaa myös liukoiset orgaaniset yhdisteet, jotka tyypillisesti aiheuttavat esimerkiksi emulsiojätevesiin korkean COD:n (Cañizares et al., 2004; Gutierrez et al., 2007). Lisäksi öljyisten jätevesien käsittelyssä alipainehaihdutuksella voidaan saavuttaa pienempi hävitettävän jätteen määrä, sillä perinteisillä öljynerotustekniikoilla öljyfaasin vesipitoisuus on usein korkea (Gutierrez et al., 2007).

Haihdutuksen suuri energiankulutus on sitä vastoin tekniikan merkittävin heikkous (Taulukko 12). Toisaalta jotkut haihdutuslaitteistot hyödyntävät haihdutuksessa tisleen tiivistymisestä vapautuvaa hukkalämpöä, mikä pienentää prosessin energiankulutusta selvästi. (Haaz et al., 2019) Viime vuosien kehityksen myötä haihdutustekniikoiden energiankulutus ja pääomakustannukset ovat pienentyneet, minkä johdosta niiden käyttö teollisten jätevesien puhdistuksessa on lisääntynyt (Gutierrez et al., 2007).

Lisäksi jäteveden sisältämät pinta-aktiiviset aineet voivat päätyä tisleeseen ja nostaa tisleen COD:ta (Taulukko 12). Pinta-aktiiviset aineet lisäävät öljyn emulgoitumista vesifaasiin, mikä kasvattaa veden haihtumislämpötilaa ja heikentää veden haihtumista erityisesti matalilla paineilla, ja kun pinta-aktiivisten aineiden konsentraatio ylittää kriittisen misellikonsentraation (Critical Micelle Concentration, CMC) Tällöin pinta-aktiiviset aineet alkavat höyrystyä veden mukana ja päätyvät alipainehaihdutuksella käsiteltyyn veteen. (Gutierrez et al., 2007; Gutierrez et al., 2010) CMC:llä tarkoitetaan pinta-aktiivisten aineiden konsentraatiota, jota suuremmilla konsentraatioilla (CMC ≥ 1) pinta-aktiiviset molekyylit alkavat muodostaa misellejä vedessä olevien liukenemattomien yhdisteiden (kuten hiilivetyjen) kanssa. Misellin muodostuessa pinta-aktiivisten molekyylien hydrofobiset pää reagoivat liukenemattoman yhdisteen kanssa muodostaen pallomaisen rakenteen liukenemattoman molekyylin ympärille (misellin), jolloin veteen liukenematon faasi yhtyy vesifaasin kanssa. (Machlin, 2007)

Taulukko 12. *Alipainehaihdutuksen keskeisimmät edut ja haitat*

Edut	Haitat
• Mahdollisuus uudelleenkäyttää käsiteltyä vettä tuotantoprosesseissa • Voidaan poistaa jätevedestä öljyjä ja liukoista ainetta • Kemikaalien kulutus hyvin pientä • Hävitettävän jätteen määrä pienempi, kuin tavanomaisissa öljynerotustekniikoissa	• Korkea energiankulutus • Tisleeseen voi jäädä haitta-aineita, jolloin käsitelty vesi vaatii jatkokäsittelyä (Cheryana ja Rajagopalan, 1998) • Tisleen saanto voi jäädä pieneksi (noin 85 % jäteveden kokonaismäärästä) (Cañizares et al., 2004; Toth et al., 2018)

Alipainehaihdutusta käytetään öljyemulsioiden käsittelyssä joissain teollisissa prosesseissa, mutta aiheesta on silti melko vähän tutkimustietoa (Gutierrez et al., 2007). Kirjallisuuden perusteella alipainehaihdutuksen avulla on emulsiojätevesien käsittelyssä on saatu yli 99 %:n COD-vähenemiä, ja puhdistetun jäteveden COD on ollut parhaimmillaan 50 mg/L. Lisäksi alipainehaihdutusta on tutkittu pesuaineita sisältävien hienokemikaalien (fine chemical) valmistuksesta syntyvien jätevesien käsittelyssä. Jäteveden COD ennen käsittelyä on ollut 7500–8400 mg/L, COD-vähenemä 86,9–88,7 % ja haihdutuksen saanto 85,1–94 %. (Taulukko 13)

Taulukko 13. *Alipainehaihdutusta tutkineiden tutkimusten yhteenveto ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Kokoluokka	Jätevesi	COD ennen haihdutusta [mg/L]	Operointi-paine [kPa]	COD haihdutuksen jälkeen [mg/L]	COD-vähenemä [%]	Haihdutuk-sen saanto [%]	Tutkimus
Laboratorio	Kuparin valssauksen emulsiojätevesi, synteettiset emulsio-jätevedet	-	10	Kuparin valssauksen emul-siojätevesi: 100 mg/L, syn-teettiset jätevedet: 50–250 mg/L	> 99,5	> 90	Gutierrez et al. (2007)
Laboratorio	Synteettiset öljy-emulsiojätevedet	-	10-40	-	> 98	-	Gutierrez et al. (2010)
Laboratorio ja pilotti	Metalliteollisuuden emulsiojätevedet	Jätevesi 1: 51500, jätevesi 2: 66150	10	Jätevesi 1: 1250, jätevesi 2: 520	Jätevesi 1: 97,6, jätevesi 2: 99,2	85	Cañizares et al. (2004)
Pilotti (170 L/d)	Hienokemikaalien valmistuksesta syntyvä jätevesi	7500	4	850	88,7	85,1	Toth et al. (2018)
Laboratorio ja pilotti (150 L/d)	Hienokemikaalien valmistuksesta syntyvä jätevesi	8400	-	1100	86,9	94	Haaz et al. (2019)

Taulukon 13 perusteella emulsiojätevesien COD-vähenemiksi on alipainehaihdutuksen avulla saatu eri tutkimuksissa yli 97,6 %. Näin ollen alipainehaihdutusta voidaan pitää kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvana tekniikkana. Cañizaresin et al. (2004), Haazin et al. (2019), Toothin et al. (2018) tutkimuksissa alipainehaihdutuksen tisleeseen jäi kuitenkin selvästi enemmän COD:ta, kuin Gutierrezin et al. (2007 ja 2010) tutkimuksissa (Taulukko 13). Alipainehaihdutuksen tislettä voidaan kuitenkin vielä tarvittaessa jatkokäsitellä, jos vesi ei täytä jäte- tai prosessiveden laatuvaatimuksia (Cheryana ja Rajagopalan, 1998). Jäteveden käsittelykustannukset kuitenkin kasvavat, jos alipainehaihdutuksen tisle vaatii jatkokäsittelyä.

Alipainehaihdutuksessa syntyvän rejektin määrä on toinen keskeinen tekniikan taloudelliseen kannattavuuteen vaikuttava tekijä. Rejektin jatkokäsittely ja hävittäminen aiheuttavat lisäkustannuksia, joten mahdollisimman pienen rejektimäärän syntyminen olisi taloudellisesti kaikkein edullisinta. Tässä luvussa esitettyjen tutkimusten perusteella alipainehaihdutuksen saanto voi olla selvästi alle 90 %. Esimerkiksi Haazin et al. (2019) ja Cañizaresin et al. (2004) tutkimuksissa alipainehaihdutuksen saanto oli noin 85 %, eli rejektiä muodostui noin 15 % jäteveden kokonaismäärästä (Taulukko 13). Tällöin rejektin käsittely voi olla kallista ja haastavaa erityisesti suurilla virtaamilla. Toisaalta rejektin määrän pienentäminen haihdutuksen saantoa kasvattamalla voi aiheuttaa tisleeseen korkeaa COD:ta, mikä puolestaan vaikeuttaa tisleen uudelleenkäyttöä (Gutierrez et al., 2007).

Alipainehaihdutuksessa tulee kiinnittää huomiota prosesseissa käytettäviin kemikaaleihin. Gutierrezin et al. vuosien 2007 ja 2010 tutkimuksissa emulsionstabilointiaineiden käyttö alipainehaihduttimella käsiteltävissä synteettisissä jätevesissä johti korkeampaan COD:hen tisleessä. Tutkimuksissa ilman emulsionstabilointiainetta alipainehaihdutuksen tisleen COD oli noin 50 mg/L, ja emulsionstabilointiaineen lisäyksellä noin 150–250 mg/L. Lisäksi emulsiostabilointiaineiden käyttö kasvatti rejektin määrää vuoden 2007 tutkimuksessa.

3.4 Kirjallisuuskatsauksen yhteenveto

Luvuissa 3.3.1–3.3.8 on esitetty kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn kirjallisuuden perusteella käytettyjä tekniikoita. Kylmävalssauksen

emulsiojätevesien käsittelyssä yksivaiheisella käsittelyllä ei tyypillisesti pystytä vähentämään COD:ta tarpeeksi, ja näin ollen COD:n vähentämiseksi alle 90 mg/L:n (FMP-BREF:in tuleva raja-arvo) on tyypillisesti käytettävä useampien yksikköprosessien yhdistelmää (Qiurong et al., 2021). Tyypillinen kylmävalssauksen jätevesiä käsittelevä jätevedenpuhdistuslaitos koostuu Gongyin et al. (2021) artikkelin mukaan flotaatiosta, koagulaatiosta, laskeutuksesta ja aerobisesta membraanibioreaktorista. Pengin et al. (2017) artikkelin mukaan toinen tyypillinen tapa on karkeasuodatuksen, ultrasuodatuksen ja biologisen käsittelyn yhdistelmä. Koska sinkityksen jätevedet sisältävät usein myös kylmävalssauksen emulsiojätevedet, on myös sinkityksen jätevesien käsittelyssä todennäköisesti käytettävä samankaltaista monivaiheista käsittelyä.

Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty yhteenveto tässä teorialuvussa esitetyistä kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien puhdistustekniikoista. Teorialuvussa esitetyt käsittelytekniikat ovat pitkälti BAT:in mukaisia, ja varsinaisten BAT-tekniikoiden lisäksi uusimmissa tutkimusartikkeleissa on käytetty kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä anaerobista biologista käsittelyä (Cheng et al., 2018; Ke et al., 2018), sähkökemiallista käsittelyä (Das et al., 2021; Zhang et al., 2010) ja UV-katalysoitua kemiallista hapetusta (Peng et al., 2021). Taulukoissa esitetyt tekniikat on jaettu esikäsittelytekniikoihin (koagulaatio ja flokkulaatio, UF, ja EC) ja jatkokäsittelytekniikoihin (hapetustekniikat, biologinen käsittely, alipainehaihdutus, RO).

Taulukko 14. *Yhteenveto kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvista esikäsittelytekniikoista ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Tekniikka	Saavutettava COD-vähenemä [%]	Syntyvän jätteen määrä	Energian kulutus	Kemikaalien kulutus	Toteutettavuus täydessä mitta-kaavassa
Koagulaatio ja flokkulaatio	> 97 [1,2]	Erittäin suuri [3] 0,22 kg/m^3 [2]	-	Suuri [4]	Laajasti käytössä [5]
UF	93,2–99,88 [6, 7]	Pieni [7]	< 5 kW/m^3 [8]	Pieni	Laajasti käytössä [7]
EC	90–95 [9, 10]	Pienempi kuin tavanomaisissa koagulaatio-tekniikoissa [10] 0,082 kg/m^3 [2]	0,4–4,0 kWh/m^3	Pieni [10]	Laajasti käytössä [3]

1. Berradi et al. (2014)
2. Demirbas ja Kobya (2017)
3. Das et al. (2021)
4. Shokri ja Fard (2022)
5. Chuanliang et al. (2021)
6. Yanjun et al. (2022)
7. Peng et al. (2017)
8. Baker et al. (1991), p. 377
9. Espinoza-Quiñones et al. (2012)
10. Kuokkanen (2016)
11. Jingcheng et al. (2022)

Taulukon 14 perusteella kaikkia taulukossa esitettyjä tekniikoita voidaan käyttää esikäsittelytekniikoina kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä, sillä kaikilla tekniikoilla saadaan poistettua yli 90 % jäteveden COD:sta. Tämän luvun perusteella jokaisella tekniikalla saadaan poistettua myös lähes kaikki jäteveden sisältämät öljyhiilivedyt. UF:stä ja EC:stä poiketen tavanomaisen koagulaation ja flokkulaation lietteentuotto ja kemikaalien kulutus ovat kuitenkin suuria. Tavanomaisen koagulaation ja flokkulaation lietteentuotto voi olla lähes kolme kertaa EC:tä suurempaa (Taulukko 14). Suuri lietteentuotto ja kemikaalien kulutus voivat erityisesti suurilla virtaamilla muodostua merkittäviksi ongelmiksi. Näin ollen tämän luvun perusteella UF ja EC ovat todennäköisesti soveltuvimmat esikäsittelytekniikat kylmävalssauksen emulsiojätevesille.

Taulukko 15. *Yhteenveto kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvista jatkokäsittelytekniikoista ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Tekniikka	Saavutettava COD-vähenemä [%]	Syntyvän jätteen määrä	Energian kulutus [kWh/m^3]	Kemikaalien kulutus	Toteutettavuus täydessä mittakaavassa
Biologinen käsittely	97 [1]	-	MBR: 0,8–1,4 [2]	-	Laajasti käytössä kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä [3]
Hapetustek-niikat	90,9–98,4 [4,5]	Ei synny lietettä [6]	UV + H_2O_2: 232 [7] O_3: 130,5 [8]	0,02–0,23 mol H_2O_2/L jätevettä* [7,4]	AOP:t harvinaisia [3, 9], tavanomaiset ha-petustekniikat laajasti käytössä [10]
Alipaine-haihdutus	> 99 [11]	Rejektin määrä 5–15 % [11,12]	-	Pieni [13]	Käytössä täydessä mittakaavassa [11]
RO	> 99 [14, 15]	Rejektin määrä noin 12 % [13] 75-80 % jätevedestä voidaan käyttää uudelleen [14, 15]	-	-	Käytössä täydessä mittakaavassa [14]

* Kulutus oli 0,02 mol/L kun käytettiin UV:n + H_2O_2:n + ZnO:n yhdistelmää ja 0,23 mol/L saatiin UV:n ja H_2O_2:n yhdistelmällä

1. Ke et al. (2018)
2. Krzeminski et al. (2012)
3. Peng et al. (2017)
4. Mehdi Golbini Mofrad et al. (2020)
5. Jingcheng et al. (2022)
6. Galanakis ja Agrafioti (2019), p. 68
7. Peng et al. (2021)
8. Das et al., 2021
9. Tünay et al. (2010), p. 130
10. Preethi et al. (2009)
11. Gutierrez et al. (2007)
12. Cañizares et al. (2004)
13. Haaz et al. (2019)
14. Lei et al. (2017)
15. Hongzhong et al. (2008)

Biologisella jätevedenkäsittelyllä on saatu kylmävalssauksen emulsiojätevesille parhaimmillaan 97 %:n COD-vähenemiä tulevan jäteveden COD:n ollessa alle 1300 mg/L (Ke et al., 2018). Biologista käsittelyä on käytetty useissa täyden mittakaavan sovelluksissa, ja tällöin esikäsittelynä on käytetty UF:ää (Peng et al., 2017). Näin ollen biologista käsittelyä voidaan pitää kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyyn soveltuvana tekniikkana. MBR-käsittelystä syntyvän lietteen määrästä ei kirjallisuuden perusteella ole tarkkaa tietoa, mutta MBR:n etuihin kuitenkin lukeutuvat tavanomaista biologista prosessia pienempi lietteentuotto (Zhang ja Fane, 2016, p. 198).

Toisin kuin biologiset menetelmät, AOP:t eivät ole laajassa käytössä kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä. Niiden energiankulutus on useita kymmeniä kertoja suurempi, kuin MBR-käsittelyn (Taulukko 15), ja kylmävalssauksen emulsiojätevesien AOP-käsittely ei ole täydessä mittakaavassa kustannustehokasta, toisin kuin biologinen käsittely (Peng et al., 2017). Metalliteollisuuden emulsiojäteveden (COD 1050 mg/L) UV-katalysoidun AOP-käsittelyn hinnan on raportoitu olevan 80–480 €/m^3 (Demirbas ja Kobya, 2017). Näin ollen AOP-käsittelyä ei voida pääsääntöisesti pitää sopivana tekniikkana kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä, vaikka tekniikkaa on käytössä yksittäisillä laitoksilla (Lei et al., 2017).

Suurimmat esteet biologiselle käsittelylle ovat jäteveden korkea COD ja huono biohajoavuus. Tämän luvun perusteella esikäsiteltyjen kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD on ollut huomattavasti korkeampi, kuin 1300 mg/L ja lisäksi kylmävalssauksen emulsiojätevesien BOD/COD-suhde on tyypillisesti alle 0,2, kun biologisen prosessin toiminnan kannalta sen tulisi olla yli 0,4 (Peng et al., 2021). Tällöin biologista käsittelyä ei välttämättä voida toteuttaa, eikä jätevettä myöskään ole taloudellisesti kannattavaa esikäsitellä AOP:lla biohajoavuuden parantamiseksi. Näin ollen, jos jäteveden biologinen käsittely ei ole mahdollista, jäävät todennäköisesti ainoiksi vaihtoehdoiksi alipainehaihdutus ja RO.

Alipainehaihdutusta ja RO:ta voidaan kirjallisuuden perusteella käyttää suljetun vesikierron toteuttamiseen, ja alipainehaihdutusta on käytetty myös RO:n esikäsittelynä (Haaz et al., 2019). Tällöin hienokemikaalien valmistuksesta syntyvästä jätevedestä on saatu talteen noin 75 %. RO:n esikäsittelynä on käytetty myös MBR:ää (Lei et al., 2017) ja mikro- tai ultrasuodatusta (Charcosset 2016 p. 202). Alipainehaihdutuksessa jätevettä ei sen sijaan kirjallisuuden perusteella esikäsitellä.

Kirjallisuudesta ei löydy tietoa alipainehaihduttimien ja RO-laitteistojen energiankulutuksista teollisten jätevesien käsittelyssä. Sen sijaan meriveden suolanpoistolaitoksien energiankulutuksta on tutkittu useissa artikkeleissa (Ghaithan et al., 2022; Lacroix et al., 2022; Shalaby et al., 2022). Jevonsin ja Awenin (2010) artikkelin mukaan alipainehaihduttimen investointikustannukset ovat RO-laitteistoa suuremmat ja RO:n operointikustannukset voivat olla jopa 75 % alipainehaihdutusta pienemmät elintarviketeollisuuden jätevesien käsittelyssä. Toisaalta parhaimmillaan alipainehaihduttimen operointikustannukset olivat artikkelin perusteella samassa suuruusluokassa RO:n kanssa (noin 0,60 €/m^3) ja alipainehaihdutuksen operointikustannukset voivat laskea, jos saatavilla on ylimääräistä höyryä, jota voidaan käyttää haihdutusprosessin energianlähteenä. Myös jäteveden esikäsittely ennen RO:ta vaikuttaa käsittelyn kokonaiskustannuksiin erityisesti suuria haitta-ainepitoisuuksia sisältävillä teollisuuden jätevesillä. Alipainehaihdutus ja käänteisosmoosi soveltuvat molemmat kirjallisuuden perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn, mutta tekniikoiden soveltuvuutta tulisi vertailla toisiinsa tapauskohtaisesti. Lisäksi alipainehaihdutuksen ja RO:n investointi- ja operointikustannuksia teollisten jätevesien käsittelyssä tulisi tutkia tulevaisuudessa tarkemmin.

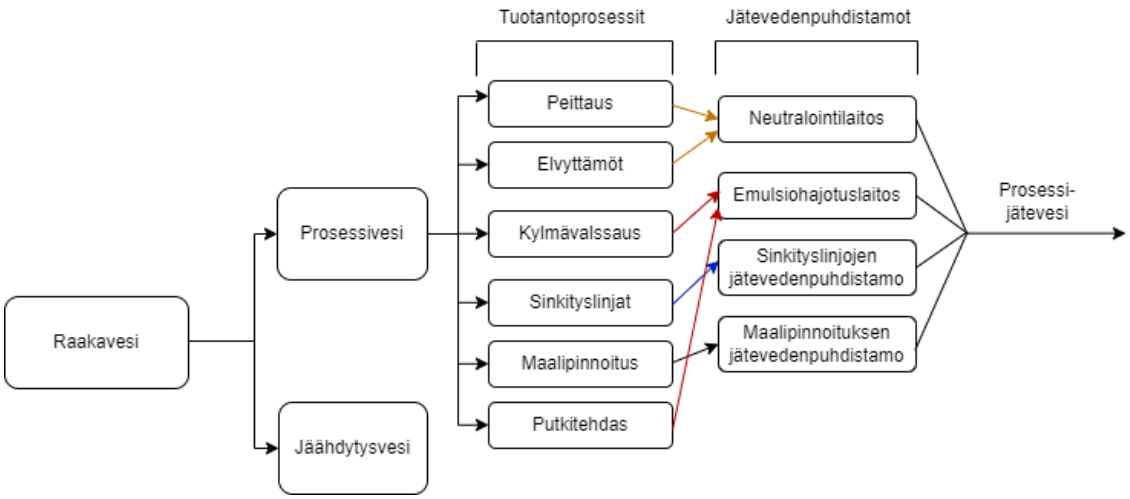
4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tässä luvussa on esitetty diplomityön aikana suoritetut tutkimukset ja tarvittavat esitiedot tehtaan prosesseista ja jätevesistä. Tutkimusten ensisijainen tavoite tutkia kirjallisuuskatsauksen perusteella toteuttamiskelpoisia jätevedenkäsittelytekniikoita Hämeenlinnan tehtaan emulsiohajotuslaitokselle ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle. Koska sopivien puhdistusprosessien valintaan vaikuttaa oleellisesti käsiteltävän jäteveden laatu, lähinnä jätevedessä olevat haitta-aineet ja niiden määrä (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 81), myös molempien jätevesien laatua tutkittiin tarkemmin. Tutkimuksissa käytetyt analyysimenetelmät on esitetty Liitteessä 3.

Diplomityön aikana ei tutkittu membraanisuodatusta tai biologisia prosesseja. UF:ää on jo tutkittu aiemmin tehtaalla, jolloin jäteveden COD ei merkittävästi vähentynyt. Biologisten prosessien tutkiminen olisi puolestaan vaatinut useiden kuukausien työn, jolle ei tässä työssä oltu varattu aikaa.

4.1 Tehtaan prosessit ja jätevesien esitiedot

Hämeenlinnan tehtaalla jätevettä käsitellään neutralointilaitoksella, sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla, emulsiohajotuslaitoksella ja maalipinnoituksen vedenkäsittelylaitoksella. Tehtaan yksinkertaistettu prosessivesikaavio on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. *SSAB Hämeenlinnan tehtaan yksinkertaistettu prosessivesikaavio*

Kuvassa 5 prosessijätevedellä tarkoitetaan kaikkien jätevesijakeiden yhdistettyä jätevettä, joka johdetaan ympäristöön. Neutralointilaitoksella neutraloidaan lipeän avulla peittauksesta (epäpuhtauksien poistaminen teräsnauhan pinnalta suolahappokylvyn avulla), elvytyksestä (peittauksessa käytettävän suolahapon puhdistus uudelleenkäyttöä varten) ja muista happamia jätevesiä tuottavista prosesseista muodostuvat jätevedet. Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla käsitellään sinkityslinjoilla teräsnauhan pesusta, huuhtelusta, jälkivalssauksesta ja kromipassivoinnista muodostuvat jätevedet. Emulsiohajotuslaitoksella käsitellään kylmävalssauksesta muodostuvia käytettyjä valssausemulsioita, putkitehtaan emulsioita sekä useista eri öljyisten laitteiden pesusta aiheutuvia öljyisiä jätevesiä. Näistä jätevesistä käytetään nimitystä emulsiojätevedet. Maalipinnoituksen vedenkäsittelylaitoksella käsitellään maalipinnoituksen esikäsittelyssä syntyvät pesuvedet.

4.1.1 Jätevesien esitiedot

Taulukossa 16 on esitetty Hämeenlinnan tehtaan keskeisimmät COD-kuormitusta aiheuttavat jätevesijakeet. Taulukon perusteella huomataan, että emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet ovat merkittävimmät COD-kuormituksen lähteet tehtaalla.

Taulukko 16. *Hämeenlinnan tehtaan jätevesijakeet sekä niiden COD-, kiintoaine- ja öljypitoisuudet* ('-' = tietoa ei saatavilla)

Jäteveden-puhdistamo/ jätevesi	Puhdistetun jäteveden virtaama [m^3/d]	Puhdistetun jäteveden COD [mg/L]	Puhdistetun jäteveden kiintoaine [mg/L]	Puhdistetun jäteveden Öljy [mg/L]	COD-kuormitus vesistöön [kgCOD/d]
Sinkityslinjojen jäteveden-puhdistamo	51	326	16	*	17
Emulsiohajotus-laitos	13,4	2800	10	*	37
Maalipinnoituksen jäteveden-puhdistamo	13	394	7	*	5
Neutralointilaitos	68	82	-	*	6
Prosessijätevesi	602	124	15	*	75

* Normaalisti alle määritysrajan (0,04 mg)

Tulevien jätevesien COD:t ja virtaamat eivät ole tiedossa tehtaan jätevedenpuhdistamoilla. Taulukon 16 jätevesijakeiden lisäksi Hämeenlinnan tehtaalla on kolme muuta jätevesijaetta, joiden COD-kuormitus on kuitenkin vähäinen. Hämeenlinnan tehtaan prosessijäteveden COD on 124 mg/L, mikä on terästeollisuuden BREF-asiakirjan (Best Available Technology Reference Document) määrittelemää sitovaa raja-arvoa (30–90 mg/L) korkeampi (FMP-BREF, 2021, p. 719). Yksittäisistä puhdistetuista jätevesijakeista emulsiojätevesi ja sinkityksen jätevesi ovat suurimmat COD-kuormituksen aiheuttajat prosessijätevedessä. (Taulukko 16) Taulukoissa 17 ja 18 on esitetty emulsiohajotuslaitoksen ja sinkityksen puhdistettujen jätevesien öljypitoisuudet (HOI, C10–C21, C21–C40).

Taulukko 17. *Puhdistetun emulsiojäteveden analyysitulokset*

Parametri	Pitoisuus [mg/L]	Mittaus-kerrat
HOI	1	11
C10–C21	1	11
C21–C40	0,10	11

Taulukko 18. *Puhdistetun sinkityksen jäteveden analyysitulokset*

Parametri	Pitoisuus [mg/L]	Mittaus-kerrat
HOI	0,07	11
C10–C21	0,06	11
C21–C40	0,05	11

Luvuissa 4.1.2 ja 4.1.3 on kuvattu kylmävalssauksen, sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon sekä emulsiohajotuslaitoksen toiminta. Lisäksi luvussa 4.2 on esitetty inventaario emulsiohajotuslaitokselle ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyvistä kemikaaleista.

4.1.2 Kylmävalssaus ja emulsiohajotus

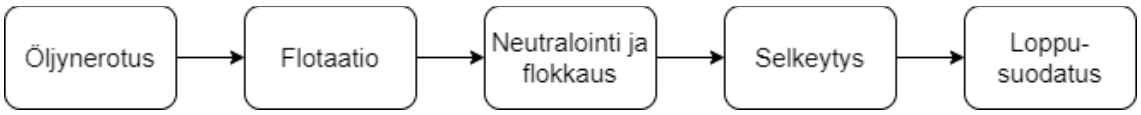
Hämeenlinnan tehtaan kylmävalssauksessa teräsnauhaa valssataan tandem-valssaimella, jonka tarkoitus on ohentaa teräsnauha haluttuun paksuuteen. Valssauksessa käytettävän emulsion öljypitoisuus pyritään pitämään välillä 0,7–2,2 %. Tandem-valssaimella on käytössä tyypillinen Kuvan 2 mukainen emulsionesteiden kierrätysjärjestelmä, jossa poistetaan emulsiosta epäpuhtauksia ja jäteöljyjä. Kierrätysjärjestelmästä poistetut käytetyt valssausemulsiot johdetaan öljyisten jätevesien kokoomasäiliöön, josta jätevedet johdetaan emulsiohajotuslaitokselle käsiteltäviksi.

Emulsiohajotuslaitoksella käsitellään tandem-valssauksesta ja putkien valmistuksesta syntyviä käytettyjä valssausemulsioita sekä öljyisten koneenosien pesusta syntyviä öljyisiä pesuvesiä. Laitoksella on kaksi samanlaista linjaa, jotka koostuvat hajotussäiliöstä neutralointisäiliöstä ja jäteöljysäiliöstä. Jätevesien käsittely toteutetaan panostoimisena käsittelynä, jossa jätevettä hapotetaan suolahapon avulla hajotussäiliössä. Käsiteltävä jätevesi lämmitetään höyryn avulla noin 80 °C:n lämpötilaan, minkä seurauksena öljyfaasi nousee vesifaasin pintaan ja poistetaan ylijuoksuna altaan reunojen yli. Puhdistettu vesi johdetaan neutralointisäiliöön, jossa se neutraloidaan lipeällä. Yhdessä hajotuserässä hajotetaan noin 16 m^3 jätevettä, ja hajotuserän lämmittämiseen kuluu lämpöenergiaa noin 1300–1400 kWh, näin ollen prosessin energiankulutuksen voidaan arvioida olevan noin 84 kWh/m^3.

4.1.3 Sinkityslinjat

Hämeenlinnan tehtaalla on kolme jatkuvatoimista kuumasinkityslinjaa, joissa teräsnauhan pinnanpuhdistus, lämpökäsittely, sinkkipinnoitus, viimeistelyvalssaus ja jälkikäsittelyt tehdään samassa valmistuslinjassa jatkuvana prosessina. Sinkityslinja 3:lla teräsnauhan pinta puhdistetaan kemi-mekaanisella alkalipesulla, kun taas sinkityslinja 1:llä ja 2:lla puhdistukseen käytetään suoraliekkiuuneja, josta ei muodostu jätevesiä. Alkalipesun pesu- ja huuhteluvedet johdetaan sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle. Lisäksi kaikkien sinkityslinjojen viimeistelyvalssauksissa muodostuva käytetty märkävalssausneste johdetaan sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle. Märkävalssausnesteen vesipitoisuus pyritään pitämään noin 99,8 %:ssa. Teräsnauhan jälkikäsittelynä on sinkityslinjoilla 1 ja 3 kemiallinen passivointi, josta syntyvät poistohöyryt johdetaan kaasupesuriin, josta poistuvat liuokset johdetaan sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle.

Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle tulevasta jätevedestä pyritään erottamaan öljy, sinkki, kromi, rauta, fosfaatit ja muu kiintoaines. Jätevedenpuhdistamon virtauskaavio on esitetty kuvassa 6:



Kuva 6. *Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon virtauskaavio*

Öljynerotuksessa öljyemulsiot hajotetaan hapottamalla jätevettä rikkihapolla (H_2SO_4). Tämän jälkeen flotaatiossa nostetaan ilmakuplien avulla pintaan öljyt ja muut vettä kevyemmät erillisfaasit. Pintaan nostettu aines kuoritaan jäteveden pinnalta skimmerillä. Flotaation jälkeen jätevesi neutraloidaan natriumhydroksidilla pH:n säätämiseksi optimialueelle raskasmetallien ja fosforin saostamiseksi. Fosforin saostamisen tehostamiseksi jäteveteen lisätään myös rautanitraattia. Tämän jälkeen saostumat kootaan suuremmiksi partikkeleiksi flokkauksen avulla. Muodostuneet flokit laskeutetaan lamelliselkeyttimessä, ja selkeytetty vesi suodatetaan hiekka- ja aktiivihiilisuodattimilla ennen johtamista ympäristöön.

4.2 Kemikaali-inventaariot

Jätevedenpuhdistustekniikoiden valinnassa on tärkeää tietää, mitä kemikaaleja puhdistettavat jätevedet sisältävät. Näin ollen tässä luvussa on esitetty Taulukoissa 19 ja 20 emulsiohajotuslaitokselle ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyvät kemikaalit, niiden sisältämät yhdisteet ja kulutukset. Kemikaali-inventaarion avulla pyritään löytämään ne kemikaalit, jotka aiheuttavat eniten COD:ta puhdistettuihin emulsiojätevesiin ja sinkityksen jätevesiin.

Taulukko 19. *Emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit, niiden käyttötarkoitukset, kulutukset ja sisältämät yhdisteet*

Kemikaali	Kulutus [L/a]	Käyttötarkoitus	Kemikaalin sisältämät yhdisteet
Valssausemulsiossa käytettävät kemikaalit			
Quakerol Ruukki 40	254658	Valssausemulsio	Maaöljytisleet, alkoholit (C16–C18), Benzotriatsoli
Vocita 40	22000	Pujotusapuaine	Hiilivedyt, C11–C13, < 2 % aromaatteja, Dipropyleeniglykolimetyyeetteri, 2-(2-Butoksietoksi)etanoli
Pilocomp AF 1	240	Vaahdonestoaine	Kompleksinmuodostajasta, säilöntäaineista ja pinta-aktiivisista aineista koostuva vesiseos
Telimax	2000	Pesuaine	Heksyylialkoholi, etoksyloitu, Isotridekanoli, etoksyloitu, Natriummetasilikaatti pentahydraatti, Kaliumhydroksidi, Alkyyliglukosidi
Vaseliini	1360 kg/a	Koneenosien liukasteaine	Ei ilmoitettu käyttöturvallisuustiedotteessa
Muualta emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit			
Telimax	1200	Pesuaine	Heksyylialkoholi, etoksyloitu, Isotridekanoli, etoksyloitu, Natriummetasilikaatti pentahydraatti, Kaliumhydroksidi, Alkyyliglukosidi
Meta 1	200	Raskaiden koneenosien pesu	Isoalkaanit, C11–C13, <2% aromaatteja
C4 Max	50	Raskaiden koneenosien pesu	Isotridekanoli, etoksyloitu, 2-(2-Butoksietoksi)etanoli, Natriummetasilikaatti pentahydraatti, Rasva-alkoholialkoksylaatti, polymeeri, 2-aminoetanoli
Tk-123	600	Raskaiden koneenosien pesu	Natriummetasilikaatti pentahydraatti, Natriumkumeenisulfonaatti, Kaliumkumeenisulfonaatti, Rasva-alkoholialkoksylaatti, Rasva-alkoholialkoksylaatti, polymeeri

Kemikaali	Kulutus [L/a]	Käyttötarkoitus	Kemikaalin sisältämät yhdisteet
Neste Forming Oil FN	12000	Putkitehtaan emulsioöljy	2-2 Aminoetoksietanoli, 1,2-bentsisotiatsol-3(2H)-oni
DW 310 HF	6000	Putkitehtaan suojaöljy	Hiilivedyt, C11-C15, n-alkaanit, isoalkaanit, sykliset <2 % aromaattiset
Grotan BA 21	200*	Desinfiointiaine	1,2-bentsisotiatsoli-3 (2H)-oni, N- (3-aminopropyyli) -N-dodekyylipropaani-13-diamiini, Kaliumhydroksidi, Natriumhydroksidi
Minttu-Puhto	60*	Kanaalien hajustaminen	2-(2-butoksietoksi)etanoli, Etanoli, 3,3,5-trimethylcyclohexanol, Kineolin, Trans-menthone, Isomentoni, Pin-2 (3), 4-alilveratrol

* = johdetaan öljyisten jätevesien kokoomasäiliöön ainoastaan vuosihuoltojen yhteydessä

Taulukko 20. *Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyvät kemikaalit*

Kemikaali	Kulutus [L/a]	Käyttötarkoitus	Kemikaalin sisältämät yhdisteet
Bonderite C-AK 710	41000	Pesuosan pesukemikaali	Kaliumhydroksidi
Bonderite C-AD 688-1	1500	Pesuosan lisäaine	Rasva-alkoholi-etoksylaatti, C12-18 butyylietteri, Alkoholi, C12–18 etoksilatti/propoxilattimetyylietteri
Bonderite C-AD 689	5000	Pesuosan vaahdonestoaine	Rasva-alkoholi, C12–14, Sodium p-cumenesulphonate, Oktametyylisyklotetrasiloksaani
Qwerl 4305	4000	Sinkityslinjojen valssausemulsio	Poly(oxy-1,2-ethanediyl), 2,2',2''-nitrilotriethanol, 2-methylpentane-2,4-diol

Taulukossa 20 esitettyjen kemikaalien lisäksi sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyy myös sinkitettävän teräsnauhan mukana tulevia valssausemulsiojäämiä. Teräsnauhan mukana kulkeutuvan valssausemulsion tarkka määrä ei kuitenkaan ole tiedossa.

4.3 COD-määritykset emulsiohajotuslaitoksella ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla

Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon tulevan jäteveden ja eri yksikköprosessien jälkeisen jäteveden COD ei ole tiedossa. Myöskään emulsiohajotuslaitoksella tulevan jäteveden COD ja nykyisellä prosessilla saatava COD-vähenemä ei ole tiedossa. Näin ollen diplomityön aikana pyrittiin saamaan mahdollisimman selkeä kuva siitä, miten jätevedenpuhdistamojen nykyiset yksikköprosessit poistavat jätevedestä COD:ta. Jätevedenpuhdistamon prosessien nykytilan sekä jäteveden laatuominaisuuksien ja kemikaali-inventaarion perusteella voidaan arvioida, mitä uusia puhdistusmenetelmiä voitaisiin toteuttaa, jotta COD:ta saataisiin vähennettyä halutulla tavalla.

Diplomityön aikana otettiin yhteensä kolmet jätevesinäytteet eri kohdista sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamoa sekä käsittelemättömästä ja emulsiohajotuksella käsitellystä emulsiojätevedestä. Kaikki näytteet otettiin kertanäytteinä ja kaikista näytteistä analysoitiin COD. Sinkityksen jäteveden näytteet otettiin tulevasta jätevedestä, flotaation jälkeisestä, selkeytyksen jälkeisestä ja puhdistetusta jätevedestä. Lisäksi otettiin näytteet alkalipesun poistovedestä ja jäte-emulsiosta. Alkalipesun poistovettä ja jäte-emulsiota myös hapotettiin 4 M rikkihapolla, kunnes näytteen pH oli 1,6 (sama arvo, kuin jäteveden pH on hapotuksen jälkeen), jolloin näytteen sisältämä öljy saatiin nostettua pintaan. Tämän jälkeen vesifaasista otettiin näyte. Hapotuskokeiden tarkoitus oli tutkia, kuinka paljon jätevedet sisältävät liukoista orgaanista ainetta, jota ei saada poistettua flotaatiossa.

4.4 Emulsiojäteveden elektrokoagulaatiokokeet

EC:tä on käytetty hyvällä menestyksellä vesi-öljyemulsioiden hajottamiseen ja kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyyn (Taulukko 7). Näin ollen EC:n käyttöä käsittelemättömälle emulsiojätevedelle tutkittiin diplomityön aikana. Kokeet suoritettiin ulkoisen toimijan laboratoriossa. Laboratoriokokeita varten jätevesistä otettiin yhteensä 100

L:n kokoomanäytteet ottamalla 25 L:n näyte neljästä eri emulsiohajotuslaitoksella hajotettavasta erästä (käsittelemättömästä emulsiojätevedestä). Nämä näytteet yhdistettiin yhdeksi kokoomanäytteeksi. EC-kokeissa jätevesi suodatettiin kahvisuodattimella ennen varsinaista EC-käsittelyä suurimpien kiintoainepartikkelien poistamiseksi. Käsittelemättömän ja suodatetun jäteveden COD-, BOD-, ja hiilivetypitoisuudet on esitetty taulukossa 21:

Taulukko 21. *Käsittelemättömän emulsiojäteveden COD-, BOD- ja hiilivetypitoisuudet ennen EC-käsittelyä*

Näyte	Öljy-hiilivedyt summa (C10-C40) [mg/L]	Öljy-hiilivedyt (C10-C21) [mg/L]	Öljy-hiilivedyt (C21-C40) [mg/L]	COD_{Cr} [mg/L]	BOD_7 [mg/L]
Suodattamaton	71	3,3	68	5000	1000
Suodatettu (kahvisuodatin)	63	2,9	60	4900	1000

Kaikissa EC-kokeissa sähkövirran suuruus oli 5,0 A, ja käsittelyaika vaihteli välillä 30–60 min. Kokeissa käytettiin rauta- ja alumiinielektrodeja. Käsiteltävän jäteveden pH oli välillä 5,1–8,0. Kokeissa analysoitiin jäteveden öljypitoisuuden, COD:n, BOD:in ja pH:n muutokset.

4.5 Emulsiojäteveden otsonointikokeet

Dasin et al. (2021) tutkimuksessa kylmävalssauksen emulsiojätevettä otsonointiin neutraaleissa pH-olosuhteissa (pH 7,8), ja jäteveden COD oli otsonoinnin jälkeen 225 mg/L. COD-vähenemä oli selkeästi huonompi, kuin Pengin et al. (2021) ja Qiurongin et al. (2021) tutkimuksissa (Taulukko 9). Emäksisissä olosuhteissa (pH > 9) otsoni muodostaa hydroksyyliradikaaleja, joiden hapetuspotentiaali on otsonia korkeampi ja selektiivisyys pienempi, jolloin otsonointi voi toimia tehokkaammin emäksisissä pH-olosuhteissa (Tünay et al., 2010, pp. 12–16). Näin ollen on luontevaa tutkia, saataisiinko pH:ta nostamalla parempia COD-vähenemiä, kuin Dasin et al. (2021) tutkimuksessa. Hämeen-

linnan tehtaan emulsiohajotuksella käsiteltyä emulsiojätevettä otsonoitiin laboratoriomittakaavassa. Kokeiden tavoitteena oli selvittää otsonoinnilla saatava COD-vähenemä emulsiojäteveden käsittelyssä, sekä pH:n nostamisen vaikutus otsonoinnilla saatavaan COD-vähenemään.

Otsonointikokeissa käytettävä jätevesi muodostettiin yhdistämällä yhdeksi kokoomanäytteeksi kuusi 0,5 L:n käsitellyn emulsiojäteveden kertanäytettä. Otsonointikokeissa käytetty koelaitteisto on esitetty Kuvassa 7. Kokeissa käytettiin akvaarion otsonointiin käytettävää otsonaattoria, jonka ilmoitettu maksimaalinen otsonintuotantokapasiteetti oli 400 mg/h. Otsonaattorissa oli sisäänrakennettu pumppu, jonka ilmoitettu virtaama oli 3,5 L/h. Otsonointilaitteisto koostui otsonaattorin lisäksi kahdesta pesupullosta. Ensimmäinen pesupullo oli varsinainen jätevettä sisältävä näytepullo, ja toisessa pesupullossa näytteen ohi virrannut otsoni reagoi KI-puskuriliuoksen kanssa. Ennen otsonoinnin aloittamista otsonaattorin annettiin lämmetä noin 10 min, jotta otsonin tuotanto olisi mahdollisimman tasaista koko kokeen ajan.

Kuva 7. *Otsonointikokeissa käytetty koelaitteisto. (1) otsonaattori, (2) näytepullo, (3) KI-puskuriliuosta sisältävä pesupullo. Alun perin kirkas puskuriliuos on muuttunut näytteen ohi virranneen otsonin vaikutuksesta oranssiksi.*

Otsonaattorin tarkka otsonintuotanto määritettiin otsonoimalla 200 mL:n KI-puskuriliuosnäytettä (C_{KI} = 20 g/L) 10 minuutin ajan. Tämän jälkeen otsonin vaikutuksesta hapettuneiden jodidi-ionien määrä selvitettiin titraamalla puskuriliuosta natriumtiosulfaatiliuoksella (tarkka konsentraatio 0,093 M). Titrauksessa otsonin vaikutuksesta punaiseksi muuttunut puskuriliuos titrattiin vaalean keltaiseksi, minkä jälkeen lisättiin muutama pisara tärkkelystä ja titrattiin puskuriliuos kirkkaaksi. Reagoineen otsonin ainemäärä on puolet titrauksessa kuluneen natriumtiosulfaatin ainemäärästä. Otsonaattorin otsonintuotannoksi määritettiin kahden titrauksen perusteella 70,0 mg/h, joka on huomattavasti vähemmän kuin ilmoitettu otsonin tuotanto.

Kokeissa jäteveden kanssa reagoineen otsonin määrä laskettiin vähentämällä laskennallisesta otsonintuotannosta KI-puskuriliuoksen kanssa reagoineen otsonin määrä. Kirjallisuuden perusteella otsonoinnissa O_3/COD-suhde on ollut välillä 0,4–0,8 gO_3/gCOD (Tünay et al., 2010, p. 229). Tässä työssä otsonointiaika pyrittiin säätämään siten, että O_3/COD-suhteeksi muodostuisi noin 0,6 gO_3/gCOD. Käsittelemättömän jäteveden COD-pitoisuudeksi mitattiin 3250 mg/L ja otsonoitavan näytteen tilavuus oli 100 mL. Näin ollen tarvittava otsonointiaika 0,6 gO_3/gCOD O_3/COD-suhteen saamiseksi oli noin 3 h 1 min, jos kaikki otsoni reagoisi näytteen kanssa. Näytettä kuitenkin otsonointiin 4 h, sillä huomattavia määriä otsonia ei reagoinut jätevesinäytteen kanssa, mikä näkyi näytteen jälkeen asetetun KI-puskuriliuoksen värinmuutoksena (Kuva 7).

4.6 Emulsiojäteveden ja sinkityksen jäteveden alipainehaihdutuskokeet

Luvun 3.3.8 perusteella alipainehaihdutusta on käytetty valssausemulsioiden käsittelyyn, ja lisäksi FMP-BREF:issä alipainehaihdutus on luokiteltu yhdeksi öljyisten jätevesien käsittelyn BAT-tekniikaksi (FMP BREF, 2021, pp. 289–290). Näin ollen käsittelemättömien emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien alipainehaihdutusta tutkittiin tämän diplomityön aikana pilottikokoluokan laitteella. Lisäksi sinkityksen jätevettä tutkittiin myös laboatoriomittakaavan kokeissa.

Laboratoriokokeet suoritettiin ulkoisen toimijan laboratoriossa, ja niissä pyrittiin määrittämään alipainehaihdutuksella saatavien tisleen ja konsentraatin laatu ja määrä. Kokeissa käytettiin alipainehaihdutukseen laboratoriokäyttöön suunniteltua kiertohaihdu-

tinta. Paine kiertohaihduttimessa oli 50 mbar. Kiertohaihdutinta lämmitettiin vesikylvyssä, jonka lämpötila oli 55 °C, ja lämpötila kiertohaihduttimessa oli noin 33–34 °C. Haihdutettu neste kondensoitiin lauhduttimessa, jonka lämpötila oli 10°C.

Koeajoissa käytettiin jatkuvatoimista alipainehaihdutinta, jonka haihdutuskapasiteetti hanavedelle oli noin 16,25 L/h. Operointipaine oli koko koeajon ajan normaalisti noin 5 kPa. Rejektin poistosykliksi asetettiin alussa 100 h, mutta se muutettiin myöhemmin 40 h:ksi rejektin liiallisen tiivistymisen takia. Kokeissa emulsiojätevettä ja sinkityksen jätevettä käsiteltiin jatkuvatoimisesti, jotta saatiin tutkittua ajon aikana mahdollisesti tapahtuvaa laitteiston likaantumista, veden vaahtoamista ja muita ongelmatilanteita. Alipainehaihdutuksen tisleestä otettiin kertanäyte kaksi kertaa työpäivän aikana, ja näytteistä analysoitiin COD ja johtokyky. Tisleen ja rejektin hajua ja väriä tutkittiin aistinvaraisesti. Molemmissa tisleissä havaittiin selkeää hajua, joten tisleistä analysoitiin haihtuvat orgaaniset yhdisteet.

Diplomityössä selvitettiin myös alipainehaihduttimien investointikustannukset ja energiankulutukset, sillä puhdistustehon lisäksi tekniikan taloudellinen kannattavuus on oleellinen tekijä puhdistustekniikoiden valinnassa. Emulsiohajotuslaitokselle ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle sopivien alipainehaihduttimien investointikustannukset ja energiankulutukset selvitettiin laitetoimittajan antamien tietojen perusteella. Sähkökäyttöisen alipainehaihduttimen spesifinen energiankulutus (kWh/m^3 tislettä) laskettiin jakamalla laitteen kuluttama sähköteho (kW) käsittelykapasiteetilla (m^3 tislettä/h). Höyrykäyttöiselle alipainehaihduttimelle spesifinen energiankulutus puolestaan laskettiin jakamalla laitteen kuluttaman lämpö- ja sähkötehon yhteenlaskettu määrä käsittelykapasiteetilla. Lämpöteho laskettiin kertomalla laitteen kylläisen höyryn kulutus (kg/h) höyryn entalpialla (kJ/kg). Höyryn entalpioiksi laskettiin 2675 kJ/kg (1 bar) ja 2725 kJ/kg (3 bar) X-steam-sovelluksen avulla.

5. TULOKSET JA TULOSTEN TULKINTA

Diplomityön aikana tutkittiin Hämeenlinnan tehtaan emulsiojäteveden käsittelyä EC:llä, alipainehaihdutuksella ja otsonoinnilla sekä sinkityksen jäteveden käsittelyä alipainehaihdutuksella. Diplomityön aikana pyrittiin myös selvittämään kemikaali-inventaarion ja puhdistettujen jätevesien analyysien perusteella mitkä kemikaalit aiheuttavat todennäköisesti eniten COD:ta puhdistettuihin emulsiojätevesiin ja sinkityksen jätevesiin. Lisäksi sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon eri yksikköprosessien puhdistustehoa tutkittiin mittaamalla sinkityksen jäteveden COD:ta eri yksikköprosessien jälkeen. Kokeiden tulosten ja teorialuvun tietojen perusteella pyritään tuottamaan kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelystä uutta tietoa, jonka avulla terästehtaiden öljyisten jätevesien COD:ta voidaan vähentää alle FMP-BREF:in tulevan sitovan raja-arvon. Lisäksi luvussa 5.6 on esitetty suositukset Hämeenlinnan tehtaalle.

5.1 COD-vähenemät sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla ja emulsiohajotuslaitoksella

Diplomityön aikana tehtyjen jätevesianalyysien perusteella COD-vähenemät olivat sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla ja emulsiohajotuslaitoksella keskimäärin 96 % ja 65 % (Taulukko 22). Tulevien jätevesien COD:t olivat sinkityksen jätevedenpuhdistamolla ja emulsiohajotuslaitoksella keskimäärin 2567 mg/L ja 6133 mg/L. Tuloksissa esiintyi jonkin verran hajontaa (erityisesti molemmissa käsittelemättömissä jätevesissä ja sinkityslinjojen alkalipesun poistovedessä), mutta tulosten ja Taulukoiden 16–18 perusteella voitiin päätellä, että molemmilla jätevedenpuhdistamoilla puhdistetun jäteveden COD on pääosin peräisin liukoisesta orgaanisesta aineesta.

Taulukko 22. *Sinkityksen jätevesien ja emulsiojätevesien COD-mittausten tulokset*

Jätevesi	COD [mg/L]			
	11.3.	29.4.	17.6.	Keskiarvo
Emulsiojätevedet				
Käsittelemätön emulsiojätevesi	7000	8500	2900	6133
Emulsiohajotuksella käsitelty jätevesi	2300	2400	1800	2167
COD-vähenemä [%]	67	72	38	65
Sinkityslinjojen jätevedet				
Tuleva jätevesi	1400	4100	2200	2567
Flotaation jälkeinen jätevesi	440	780	600	607
Selkeytyksen jälkeinen jätevesi	270	360	400	343
Puhdistettu jätevesi	120	180	410	237
Kokonais-COD-vähenemä [%]	98	98	86	96
Alkalipesun poistovesi	14000	1600	15000	10200
Alkalipesun poistovesi, hapotettu	3500	540	2800	2280
Jäte-emulsio	100	220	230	183
Jäte-emulsio, hapotettu	96	220	220	179

Käsittelemättömän emulsiojäteveden COD on samassa suuruusluokassa, kuin muidenkin käsittelemättömien kylmävalssauksen emulsiojätevesien (Taulukko 22: 6133 mg/L; Xue-Ni ja Yan-Wen, 2017: 6000 mg/L). Myös emulsiohajotuksella käsitellyn emulsiojäteveden COD on samassa suuruusluokassa muiden öljynerotuksella käsiteltyjen kylmävalssauksen emulsiojätevesien kanssa (Taulukko 22: 2167 mg/L; Ke et al., 2018: 1263 mg/L; Peng et al., 2021: 3573 mg/L). Koska käsitellyn emulsiojäteveden COD ja hiilivetyjen konsentraatiot ovat hyvin pieniä (Taulukot 16 ja 17), on COD pääosin peräisin liukoisesta orgaanisesta aineesta.

Taulukon 22 perusteella flotaation avulla sinkityksen jätevedestä saadaan poistettua suurin osa COD:sta, mutta flotaation jälkeiset yksikköprosessit eivät poista COD:ta tehokkaasti (COD-vähenemä 32–77 %). Myös sinkityksen puhdistettujen jätevesien COD ja hiilivetyjen konsentraatiot ovat hyvin pieniä (Taulukot 16 ja 18), ja näin ollen voidaan päätellä, että puhdistettuihin jätevesiin jäävä COD on peräisin liukoisesta orgaanisesta aineesta, jota ei saada poistettua nykyisillä prosesseilla.

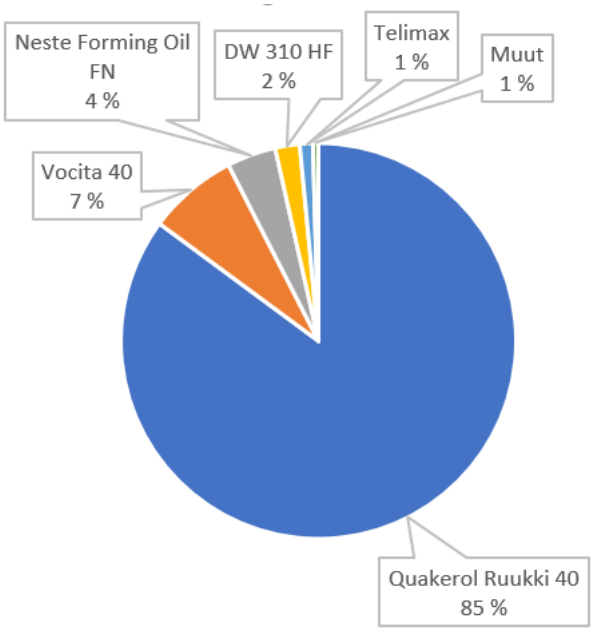
Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla alkalipesun poistovesi näyttäisi olevan suurin COD:n aiheuttaja jätevedessä, sillä sen COD oli keskimäärin 10200 mg/L. Tämä on linjassa kirjallisuuden kanssa, sillä alkalipesun jätevedet ovat tyypillisesti sinkityksen jätevesien suurin COD-kuormituksen lähde (Tünay et al., 2010, p. 111). Jäte-emulsio puolestaan ei sisällä alkalipesun poistoveteen nähden suuria määriä COD:ta. Tämä ei ole yllättävää, sillä jälkivalssauksessa käytettävän märkävalssausnesteen vesipitoisuus pyritään pitämään noin 99,8 %:ssa. Huuhteluvesien ja kaasupesurin rejektin COD:ta ei mitattu, mutta huuhteluvesien ei kirjallisuuden perusteella pitäisi sisältää merkittävää määriä COD:ta (Tünay ym., 2010, p. 111), ja kaasupesurin rejektiveden virtaama on puolestaan niin pieni, ettei senkään pitäisi aiheuttaa merkittäviä määriä COD:ta jäteveteen. Alkalipesun poistoveden hapotuskokeiden perusteella vesifaasiin jää öljynerotuksen jälkeen merkittävä määrä COD:ta. Näin ollen voidaan päätellä, että alkalipesun poistovesi sisältää vesiliukoisia orgaanisia aineita, joita ei saada poistettua nykyisillä puhdistusprosesseilla.

5.2 Jätevesien COD-analyysien ja kemikaali-inventaarioiden tulkinta

Suurin osa käsitellyn emulsiojäteveden ja käsitellyn sinkityksen jäteveden COD:sta on peräisin liukoisesta orgaanisesta aineesta, sillä molempien puhdistettujen jätevesien kiintoaine- ja öljypitoisuudet ovat hyvin pienet (Taulukko 16). Lisäksi molemmissa puhdistetuissa jätevesissä sekä C10–C21- että C21–C40-hiilivetyjen konsentraatiot ovat pieniä (Taulukot 17 ja 18), eli jätevesien ei pitäisi sisältää veteen liukenemattomia öljyyhdisteitä. Hiilivetyanalyysi ei kuitenkaan ota huomioon poolisia yhdisteitä, kuten alkoholeja, liuottimia tai aromaattisia yhdisteitä ja muita poolisia orgaanisia yhdisteitä, joissa on 10–40 hiiliatomia.

Hämeenlinnan tehtaan emulsiohajotuksella käsiteltyyn emulsiojäteveteen jää korkeita määriä COD:ta (Taulukko 16: 2800 mg/L). Öljynerotuksella käsiteltyjen kylmävalssauksen emulsiojätevesien korkea COD on tyypillisesti peräisin pinta-aktiivisista aineista, biosideista ja muista vesiliukoisista aineista (Peng et al., 2021), ja myös Hämeenlinnan tehtaalla useat eri emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit sisältävät vesiliukoisia orgaanisia aineita, kuten alkoholeja, liuottimia tai aromaattisia yhdisteitä (Taulukko 23). Kylmävalssauksessa käytettävä valssausemulsio (Quakerol Ruukki 40) on selvästi suurin yksittäinen emulsiohajotuslaitokselle päätyvä jae (Taulukko 19). Valssausemulsion jälkeen suurimmat jakeet ovat pujotusapuaineena käytettävä Vocita 40, putkitehtaan

emulsio- ja suojaöljyt (Neste Forming Oil FN, DW 310 HF), sekä pesuaineena käytettävä Telimax. Näistä kemikaaleista Quakerol Ruukki 40, Vocita, Neste Forming Oil FN ja Telimax sisältävät vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä, joita ei todennäköisesti saada poistettua nykyisellä emulsiohajotusprosessilla. Nämä kemikaalit, niiden kulutukset ja niiden sisältämät vesiliukoiset aineet on esitetty Taulukossa 23. Näiden kemikaalien lisäksi muutkin emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit sisältävät vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä, mutta niiden kulutus on edellä mainittuihin kemikaaleihin verrattuna nähden vähäinen (Kuva 8).



Kuva 8. *Emulsiohajotuslaitokselle päätyvien kemikaalien kulutukset (Kemikaalien kokonaiskulutus noin 300,6 m^3/a)*

Kuvasta 8 huomataan, että Quakerol Ruukki 40:n kulutus on 85 % kemikaalien kokonaiskulutuksesta. Putkitehtaan kemikaalien (Neste Forming Oil FN ja DW 301 HF) kulutus on yhteensä noin 6 %, Vocitan 7 % ja Telimaxin 1 % kemikaalien kokonaismäärästä. Muiden kemikaalien yhteenlaskettu kulutus on noin 1 % kokonaiskulutuksesta. Näin ollen muiden kemikaalien vaikutus käsitellyn emulsiojäteveden COD:hen on todennäköisesti vähäinen.

Taulukko 23. *Emulsiohajotuslaitokselle päätyvät vesiliukoiset kemikaalit, niiden kulutukset ja niiden sisältämät vesiliukoiset yhdisteet*

Kemikaali	Kulutus [L/a]	Vesiliukoiset orgaaniset aineet [pitoisuus w/w %]
Quakerol Ruukki 40	254658	Bentsotriatsoli (ei ilmoitettu)
Vocita	22000	Dipropyleeniglykolimetyyeetteri (5–15 %), 2-(2-Butoksietoksi)etanoli (5–15 %),
Telimax *	3200	2-(2-Butoksietoksi)etanoli (1–< 5 %), Heksyylialkoholi (1–< 5 %), Isotridekanoli (1–< 5 %)
Neste Forming Oil FN *	12000	2-2 Aminoetoksietanoli (< 3 %), 1,2-bentsisotiatsol-3(2H)-oni (< 0,5 %)

* = Käyttöturvallisuustiedotteen mukaan täysin vesiliukoinen kemikaali

Taulukosta 23 huomataan, että emulsiohajotuslaitokselle päätyvät kemikaalit sisältävät vesiliukoisia orgaanisia aineita, jotka todennäköisesti aiheuttavat COD:ta käsiteltyyn emulsiojäteveteen.

Vaikka alkalipesun poistovesi on todennäköisesti sinkityksen jäteveden suurin COD-kuormituksen aiheuttaja (Taulukko 22), kemikaali-inventaarion perusteella alkalipesussa käytettävien kemikaalien ei pitäisi aiheuttaa jäteveteen liukoista COD:ta. Alkalipesun pesukemikaalina käytettävän Bonderite C-AK 710 sisältää vain kalsiumhydroksidia, jolloin sen ei pitäisi aiheuttaa COD:ta jäteveteen. Vaahdonestoaineena käytettävä Bonderite C-AD 689 sisältää lähinnä alkoholeja, joissa on 12–14 hiiliatomia. Pesun lisäaineena käytettävä Bonderite C-AD 688 sisältää rasva-alkoholeja ja alkoholeja, joissa on 12–18 hiiliatomia. Näidenkään kemikaalien ei pitäisi aiheuttaa liukoista COD:ta jäteveteen, sillä alkoholit yli 12 hiiliatomia sisältävät alkoholit eivät ole vesiliukoisia ja ne ovat vettä kevyempiä, jolloin niiden pitäisi poistua flotaatiossa. Valssausemulsiossa käytettävän QWERL 4305:n ei pitäisi aiheuttaa merkittävästi COD:ta jäteveteen, sillä hapotuksella käsitellyn jäte-emulsion COD oli laboratoriokokeiden perusteella noin 100 mg/L. Tämä ei ole yllättävää, sillä valssausnesteen vesipitoisuus on noin 99,8 %.

Sinkityslinjoilla käytettävien kemikaalien sijaan useat tandem-valssaimella käytettävät kemikaalit, jotka päätyvät teräsnauhan mukana alkalipesun poistoveteen, aiheuttavat todennäköisesti liukoista COD:ta sinkityksen jäteveteen. Merkittävimmät teräsnauhan mukana kulkeutuvat kemikaalit ovat Quakerol Ruukki 40 ja Vocita, sillä ne sisältävät

vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä ja niiden kulutukset ovat kaikkein suurimmat. Koska valtaosa sinkityksen puhdistetun jäteveden COD:sta on peräisin alkalipesun poistovedestä, liukoista COD:ta aiheuttavat todennäköisesti eniten teräsnauhan mukana alkalipesun jäteveteen päätyvät kemikaalit.

Kemikaali-inventaarion ja jätevesianalyysien avulla pyrittiin löytämään eniten COD:ta puhdistettuihin jätevesiin aiheuttavat kemikaalit kemikaalien kulutuksen ja niiden sisältämien yhdisteiden perusteella. Puhdistettujen jätevesien sisältämiä aineita ei kuitenkaan tutkittu tarkemmin. Jos tulevaisuudessa halutaan saada tarkempi kuva puhdistettuihin jätevesiin jäävistä kemikaaleista, todennäköisesti hyödyllisintä olisi tutkia puhdistettuja jätevesiä esimerkiksi termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrilla (Gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS). Tällöin puhdistetusta jätevesistä löytyvistä yhdisteistä voitaisiin päätellä, mistä kemikaaleista jäteveden COD on peräisin. GC-MS:llä tutkittiin Mehdi Golbini Mofradin et al. (2020) tutkimuksessa AOP:lla käsitellystä kylmävalssauksen emulsiojätevedestä pystyttiin tunnistamaan useita eri orgaanisia yhdisteitä jätevedestä GC-MS:n avulla.

5.3 Elektrokoagulaatio

EC-kokeissa suurimmat öljyhiilivetyjen ja COD:n vähenemät saatiin rautaelektrodeilla 30 min käsittelyajalla pH:n ollessa 6,0 (Taulukko 24). Tällöin öljyhiilivetyjen konsentraatiot olivat alle määritysrajan (< 0,02 mg/L) ja kokeissa saatiin myös suurin COD-vähenemä (61 %). Tarkemmat EC-kokeiden tulokset on esitetty Liitteessä 1.

Taulukko 24. *Tulokset elektrokoagulaatiokokeesta, jossa saatiin suurin COD-vähenemä (Hiilivetyjen, COD:n ja BOD:n vähenemät esitetty sulkeissa)*

Parametri	Arvo
Käsittelyaika [min]	30
pH alussa	6
C10–C21 [mg/L]	< 0,02 (> 99,3)
C21–C40 [mg/L]	< 0,02 (> 99,97)
COD [mg/L]	1900 (61)
BOD_7 [mg/L]	180 (82)
BOD_7/COD	0,095
Energiankulutus [kWh/m^3]	4,56

Laboratoriomittakaavan emulsiohajotuskokeissa EC:llä on saatu emulsiojätevesien käsittelyssä yli 90 %:n COD-vähenemiä (Taulukko 7). Hämeenlinnan tehtaan emulsiojäteveden EC-kokeissa käsitellyn jäteveden COD oli parhaimmillaan 1900 mg/L ja COD-vähenemä 61 % (Taulukko 24), eli huomattavasti vähemmän, kuin mitä kirjallisuuden perusteella on saatu. Syy pienemmälle COD-vähenemälle on todennäköisesti se, että Hämeenlinnan emulsiojätevesi sisältää kirjallisuudessa esitettyjä jätevesiä enemmän liukoista orgaanista ainesta. Mitattujen öljyhiilivetyjen vähenemät olivat kuitenkin yli 99 %, ja molempien öljyhiilivetyjen (C10–C21 ja C21–40) konsentraatiot olivat käsitellyssä jätevedessä alle määritysrajan (< 0,02 mg/L). Näin ollen EC poisti tehokkaasti Hämeenlinnan tehtaan emulsiojätevedestä öljyhiilivedyt, mutta tekniikalla ei poistettua jätevedessä olevia liukoisia orgaanisia yhdisteitä.

EC on operointikustannuksiltaan halpa tekniikka (Das et al., 2021; Kuokkanen, 2016, p. 32) ja lisäksi muihin öljyisten jätevesien käsittelytekniikoihin nähden energiatehokkaampi (Khalifa et al., 2020). Myös tämän diplomityön aikana suoritettujen kokeiden perusteella EC on nykyistä emulsiohajotusprosessia huomattavasti kustannus- ja energiatehokkaampi tekniikka. Tehtaan nykyisen emulsiohajotusprosessin energiankulutus (vain lämmitys) on noin 84 kWh/m^3. EC-kokeessa, jossa saatiin suurin COD-vähenemä, sähkönkulutus puolestaan oli 4,56 kWh/m^3 (Taulukko 24). Näin ollen kokeiden perusteella EC:n energiankulutus on noin 95 % nykyistä emulsiohajotusprosessia pienempi. Tehtaan jätevesiraportin perusteella emulsiohajotuslaitoksella käsiteltiin vuonna 2021 4880 m^3 jätevettä, jolloin EC-käsittelyn avulla energiankulutusta voitaisiin vähentää vuodessa noin 388 MWh. Lisäksi EC:llä voitaisiin merkittävästi pienentää kemikaalien kulutusta. Jäteveden pH:n säätöön (hapotus ennen emulsiohajotusta ja käsitellyn jäteveden neutralointi) kuluu vuosittain yli 150 m^3 suolahappoa (33 %) ja yli 45 m^3 lipeää (50 %), joiden käytöstä voitaisiin luopua EC:n avulla.

Kokeiden perusteella EC:llä voidaan korvata tavanomainen termo-kemiallinen emulsiohajotusprosessi, sillä EC:llä saatiin poistettua jätevedestä käytännössä kaikki C10–C21- ja C21–C40-hiilivedyt. Näin ollen EC soveltuu Hämeenlinnan tehtaalle öljynerotustekniikaksi nykyisen emulsiohajotusprosessin korvaajaksi. EC:tä ei kuitenkaan voida käyttää öljynerotuksen jälkeisenä jatkokäsittelynä, kuten Dasin et al. (2021) tutkimuksessa, sillä EC:llä käsiteltyyn jäteveteen jäi merkittäviä määriä liukoista COD:ta. Koska EC:n energiankulutus oli noin 95 % Hämeenlinnan tehtaan emulsiohajotusprosessia

pienempi, on todennäköistä, että tavanomaisen emulsiohajotusprosessin korvaamisella EC:llä voitaisiin saavuttaa merkittäviä säästöjä energiankulutuksessa myös muiden terästehtaiden emulsiojätevesien käsittelyssä.

5.4 Otsonointikokeet

Otsonointikokeissa jäteveden COD ei vähentynyt käytännössä lainkaan (Taulukko 25). O_3/COD-suhde saatiin neljän tunnin otsonoinnin seurauksena melko lähelle kirjallisuuden perusteella valittua tavoitearvoa (0,6 gO_3/gCOD). pH:n ollessa 10 otsoni reagoi tehokkaammin jätevesinäytteen kanssa, ja O_3/COD-suhde oli 0,86 gO_3/gCOD. Tällöin myös reagoineen otsonin osuus tuotetun otsonin määrästä nousi noin 65–66 %:sta 93,4 %:in.

Taulukko 25. *käsittelemättömien ja otsonoinnilla käsiteltyjen jätevesien COD-pitoisuudet, reagoineen otsonin osuus tuotetun otsonin kokonaismäärästä ja O_3/COD-suhteet*

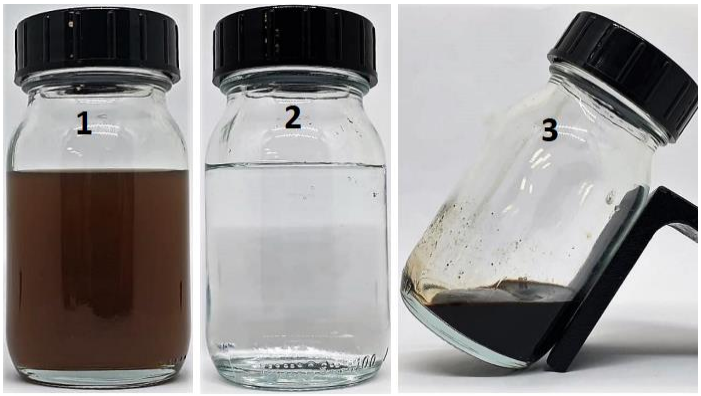
Koe	pH	COD alussa [mg/L]	COD lopussa [mg/L]	Reagoimattoman otsonin määrä [mg]	Reagoineen otsonin määrä [mg]	Reagoineen otsonin osuus kokonaismäärästä [%]	O_3/COD [gO_3/gCOD]
1	7,5 (alkuperäinen pH)	3150	3142	98,0	182	65 %	0,58
2	9	2975	3008	96	184	66 %	0,62
3	10	3025	3092	19	261	93 %	0,86

Taulukon 25 perusteella otsonoinnilla ei ollut minkäänlaista vaikutusta jäteveden COD:hen. Kokeiden perusteella pH:n nostamisella emäksiseksi (> 9) ei ole siis vaikutusta otsonoinnilla saatavaan COD-vähenemään. Näin ollen kokeiden perusteella otsonointi ei emäksisissäkään olosuhteissa ole soveltuva tekniikka kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyyn, kun tavoitteena on vähentää jäteveden COD:ta.

Otsonointi emäksisissä olosuhteissa luokitellaan AOP:ksi (Tünay et al., 2010, p. 16), ja AOP:illa on saatu tehokkaasti vähennettyä kylmävalssauksen emulsiojätevesien COD:ta (Mehdi Golbini Mofrad et al., 2020; Peng et al., 2021; Qiurong et al., 2021). Muissa tutkimuksissa on kuitenkin käytetty katalyytteina UV-valoa (Peng et al., 2021), valoa ja titaanioksidia (Qiurong et al., 2021) tai UV-valoa ja sinkkioksidia (Mehdi Golbini Mofrad et al., 2020). Katalyytin vaikutus käsittelyllä saatavaan COD-vähenemää on ollut keskeinen, ja ilman katalyytteja COD-vähenemä on ollut alle 35 % (Mehdi Golbini Mofrad et al., 2020) tai COD ei ole vähentynyt käytännössä lainkaan (Peng et al., 2021). Näin ollen diplomityön kokeiden tulosten sekä aiempien tutkimusten perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesien hapetuskäsittely vaatii todennäköisesti toimiakseen kiinteän katalyytin ja ulkoisen energianlähteen.

5.5 Alipainehaihdutus

Alipainehaihdutuksella saatiin laboratoriokokeessa vähennettyä tehokkaasti sinkityksen jäteveden COD:ta ja johtokykyä. Puhdistamattoman jäteveden COD ja johtokyky olivat laboratoriomittausten perusteella 4880 mg/L ja 7410 µS/cm. Alipainehaihdutuksen tisleen COD ja johtokyky olivat 19 mg/L ja alle 10 µS/cm (Taulukko 26). Kuvassa 9 on esitetty kuvat käsittelemättömästä jätevedestä, tisleestä ja rejektistä.



Kuva 9. *Sinkityksen käsittelemättömän jätevesi (1), alipainehaihdutuksen tisle (2) ja alipainehaihdutuksen rejekti (3)*

Sinkityksen jätevedestä saatu konsentraatti oli ulkomuodoltaan mustaa ja kiinteää, kun taas tisle oli kirkasta (Kuva 9). Laboratoriokokeen tarkemmat tulokset on esitetty Liitteessä 2. Myös pilottikokoluokan koeajossa molemmat tisleet olivat väriltään kirkkaita (Kuva 10). Käsittelemätön ja alipainehaihdutuksella käsitelty emulsiojätevesi sekä alipainehaihdutuksen rejekti on esitetty Kuvassa 10.

Kuva 10. *Käsittelemätön emulsiojätevesi (1), alipainehaihdutuksen tisle (2) ja alipainehaihdutuksen rejekti (3)*

Pilottikokoluokan koeajossa sinkityksen jäteveden tisleen COD oli 11,3–66,8 mg/L keskiarvon ollessa 39,8 mg/L, eli hieman korkeampi, kuin laboratoriomittakaavan kokeessa (Taulukko 26). Emulsiojäteveden tisleen COD puolestaan oli 166–346 mg/L keskiarvon ollessa 269 mg/L.

Taulukko 26. *Alipainehaihdutuksen laboratorio- ja pilottikokeiden tulokset. COD:ssa, pH:ssa ja johtokyvyssä on ilmoitettu tulosten keskiarvo ja vaihteluväli sulkeissa.*

Koe	Haihdutuksen saanto [%]	Tisleen COD [mg/L]	Tisleen pH	Tisleen johtokyky [µs/cm]	Operointipaine [kPa]
Sinkityksen jätevesi, laboratorio	> 98	19	8,91	< 10	5
Sinkityksen jätevesi, pilotti	95,6	40 (11–69)	7,0 (5,7–9,4)	26 (6–30)	5
Emulsiohajotuslaitoksen jätevesi pilotti	94,1	269 (166–346)	3,9 (3,3–4,2)	92,8 (45–86)	5

Sinkityksen jätevedellä tisleen saanto oli pilottikokeessa pienempi kuin laboratoriokokeessa (Taulukko 26). Suurin syy pienemmälle saannolle oli todennäköisesti haihdutuskammioon kertyvä tiivis liete, jota oli pumpattava pois haihdutuskammiosta, jotta lämmönsiirtimet pysyisivät puhtaina, ja jotta laitteiston putket eivät menisi tukkoon. Myös emulsiojätevettä käsitellessä haihdutuskammioon muodostui lietettä. Molemmilla jätevesillä tisleiden saannot olivat kuitenkin korkeampia, kuin mitä kirjallisuuden perusteella on saatu (85–94 %) (Taulukko 13). Koeajossa alipainehaihduttimen operointi oli matalampi (5 kPa), kuin kirjallisuudessa (Gutierrez et al., 2007: 10–40 kPa). Haihdutuspaineen pienentäminen voi kasvattaa saantoa (Gutierrez et al., 2007; Toth et al., 2018), ja näin ollen syy korkeampaan saantoon saattoi olla matalampi operointipaine.

Molempien tisleiden COD:t olivat samassa suuruusluokassa, kuin Gutierrezin et al. vuosien 2007 ja 2010 artikkeleissa (50–250 mg/L), joissa käsiteltiin emulsiojätevesiä alipainehaihdutuksella. Emulsiojäteveden tisleen COD ja johtokyky kasvoivat sitä mukaa, kun rejektin poistamisesta oli kulunut enemmän aikaa. Myös tämä havainto on linjassa Gutierrezin et al. (2007) tutkimuksen kanssa, sillä tutkimuksessa panostoimisissa alipainehaihdutuskokeissa, joissa pinta-aktiivisten aineiden konsentraatio oli 1,0 CMC, tisleen COD alkoi kasvaa, kun jätevedestä oli haihdutettu yli 80 %.

Tisleiden pH ja johtokyky pysyivät melko tasaisina koko koeajon ajan. Sinkityksen jäteveden pH kasvoi hieman haihdutusta jatkettaessa. Emulsiojätevedellä puolestaan tisleen johtokyky kasvoi kokeiden aikana. Todennäköisesti syy pH:n ja johtokyvyn nousuun oli sama, kuin emulsiojäteveden tisleen COD:n nousussa, eli liiallinen öljyn ja pinta-aktiivisten aineiden konsentroituminen haihdutuskammioon, joka nostaa veden kiehumislämpötilaa, jolloin tisleen laatu heikkenee. Tällöin haihdutuskammioon alkoi myös kertyä kiinteää öljysakkaa (Kuva 11). Näin ollen rejektin poistosykliä piti lyhentää 100 tunnista 40 tuntiin. Liiallinen konsentroituminen johti myös haihdutuskammion paineen alenemiseen ja tisleen tuotannon vähenemiseen.

Kuva 11. *Alipainehaihduttimeen jäänyttä öljysakkaa*

Koeajon aikana havaittiin, että molempiin tisleisiin jäi voimakas ja pistävä polttoainemainen haju. Näin ollen tisleistä määritettiin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden konsentraatiot. Sinkityksen jäteveden tisleessä suurimmat pitoisuudet olivat 2-klooritolueenilla (26 µg/L), tertiaaributanolilla (18 µg/L) ja 4-klooritolueenilla (14 µg/L). Sen sijaan emulsiojäteveden tisleessä kaikkien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden konsentraatiot olivat alle 1,4 µg/L. Luvussa 4.2 esitettyjen kemikaali-inventaarioiden (Taulukot 19 ja 20) perusteella ei suoraan pystytty päättelemään mistä yhdisteistä haihtuvat orgaaniset yhdisteet olivat peräisin, sillä kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteissa ei ollut mainintoja edellä mainituista yhdisteistä.

Alipainehaihdutuksen pilottikokeet osoittivat, että käsittelemällä emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet alipainehaihdutuksella johtamalla käsitellyt vedet ympäristöön, prosessijäteveden COD:ta pitäisi voida vähentää alle FMP-BREF:in sitovan raja-arvon (Taulukko 27).

Taulukko 27. *Alipainehaihduttimella saatavat jätevesijakeiden COD:n ja COD-kuormituksen vähenemät. Muutoksilla tarkoitetaan tilannetta, jossa emulsiojätevedet ja sinkityksen jätevedet käsitellään alipainehaihduttimella ja johdetaan ympäristöön. ('-' = tietoa ei saatavilla)*

Jae	COD nykytilanteessa [mg/L]	COD-kuormitus nykytilanteessa [kgCOD/d]	COD muutosten jälkeen [mg/L]	COD-kuormitus muutosten jälkeen [kgCOD/d]	COD-kuormituksen vähenemä [%]
Käsitelty sinkityksen jätevesi	326	17	40*	2,0	88 %
Käsitelty emulsiojätevesi	2800	38	269*	3,6	90 %
Muut jätevesijakeet yhteensä	-	21**	-	21	0,0 %
Prosessijätevesi	124	75	43***	26	65 %

* = pilottikokeiden keskiarvon perusteella

** = laskettu vähentämällä kokonaiskuormituksesta emulsiojäteveden ja sinkityksen jäteveden kuormitukset

*** = laskettu uusien COD-kuormitusten perusteella

Prosessijäteveden COD saataisiin alipainehaihdutuksen avulla vähennettyä arvoon 43 mg/L, joka on alle FMP-BREF:in sitovan raja-arvon (30–90 mg/L) (Taulukko 27). Todennäköisesti alipainehaihdutusta voitaisiin käyttää myös muilla terästehtailla jäteveden COD:n vähentämiseksi alle tulevan sitovan raja-arvon. Suurimman mahdollisen COD-vähenemän saamiseksi on kiinnitettävä huomiota tuotantoprosesseissa käytettävien kemikaalien valintaan, sillä tietyt pinta-aktiiviset aineet aiheuttavat alipainehaihdutuksen tisleeseen enemmän COD:ta, kuin toiset. Erityisesti pitkiä hiilivetyketjuja ja poolittomia (non-ionic) yhdisteitä sisältävät pinta-aktiiviset aineet voivat heikentää tisleen laatua (Gutierrez et al., 2010). Lisäksi operointipaineen vaikutusta tisleen COD:hen on syytä tutkia, sillä Gutierrezin et al. (2010) tutkimuksessa suuria määriä (2,0 CMC) pinta-aktiivisia aineita sisältävän alipainehaihdutuksella käsitellyn emulsiojäteveden COD laski noin 240 mg/L:sta noin 110 mg/L:an, kun operointipainetta nostettiin 10 kPa:sta 40 kPa:han.

Alipainehaihdutuksen tislettä voidaan usein uudelleenkäyttää tuotantoprosesseissa, mutta Hämeenlinnan tehtaan tapauksessa uudelleenkäyttö todennäköisesti vaatisi jäteveden jatkokäsittelyä ja/tai prosesseissa käytettävien kemikaalien vaihtamista ennen uudelleenkäyttöä, sillä molempiin tisleisiin jäi melko voimakas polttoainemainen haju. Lisäksi emulsiojäteveden tisleen COD oli keskimäärin 269 mg/L, joka todennäköisesti on liian korkea, veden uudelleenkäyttämiseen prosessivetenä. Haazin et al. (2019) tutkimuksessa alipainehaihdutuksen tisle käsiteltiin RO:lla, jolloin jätevedestä pystyttiin uudelleenkäyttämään noin 75 %. On kuitenkin mahdollista, että erityisesti sinkityksen jätevedelle esimerkiksi aktiivihiilisuodatus olisi riittävä käsittely, sillä alipainehaihdutuksella käsitellyn jäteveden COD oli melko matala (39,8 mg/L), ja aktiivihiilisuodattimella saadaan usein poistettua jätevedestä hajua aiheuttavia yhdisteitä (Ranade ja Bhandari, 2014, p. 30).

Vesikierron sulkemista kylmävalssauksessa ja sinkityslinjoilla tulisi tulevaisuudessa tutkia tehtaalla Hämeenlinnan tehtaalla, sillä näin voitaisiin kokonaan luopua jäteveden johtamisesta ympäristöön. Tällöin prosessiveden pumppaamisesta ja valmistamisesta ei myöskään aiheutuisi kustannuksia. Prosessiveden laatuvaatimukset on kuitenkin selvitettävä nykyistä tarkemmin, ja lisäksi alipainehaihdutuksella käsiteltyjen jätevesien laatuparametrit, kuten korroosio-ominaisuudet sekä metallien ja muiden epäorgaanisten yhdisteiden konsentraatiot, on selvitettävä kokonaisvaltaisemmin. Näin voidaan varmistua käsitellyn jäteveden soveltuvuudesta uudelleenkäytettäväksi tehtaan prosesseissa.

Öljynerotuksen käyttöä alipainehaihdutuksen esikäsittelynä tulisi tulevaisuudessa tutkia, sillä näin voitaisiin mahdollisesti vähentää pinta-aktiivisten aineiden kulkeutumista tisleeseen ja vähentää tisleen COD:ta. Öljynerotuksen, kuten emulsiohajotuksen, EC:n tai UF:n käytöstä alipainehaihdutuksen esikäsittelynä ei löydy kirjallisuudesta tietoa, mutta Gutierrezin et al. (2007) artikkelin mukaan pinta-aktiivisten aineiden ollessa vapaina vesiliuoksessa (CMC < 1, jolloin misellejä ei muodostu) pinta-aktiivisia aineita ei pääse kulkeutumaan alipainehaihdutuksen tisleeseen. Näin ollen käyttämällä esikäsittelynä öljynerotusta (hajottamalla misellit jolloin pinta-aktiiviset aineet jäävät vapaina vesifaasiin) voitaisiin mahdollisesti estää pinta-aktiivisten aineiden kulkeutuminen tisleeseen ja näin vähentää alipainehaihdutuksen tisleen COD:ta. Esikäsittely voitaisiin emulsiohajotuslaitoksella toteuttaa EC:llä ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla olemassa olevalla flotaatiolla.

5.5.1 Alipainehaihduttimien hankintahinnat ja energiankulutukset

Taulukossa 28 on esitetty emulsiohajotuslaitokselle ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle kapasiteetiltaan oikean suuruisten alipainehaihduttimien hankintahinnat ja energiankulutukset. Hankintahinnat ovat laitetoimittajan ilmoittamat arviot hinnoista. Laitetoimittajan alipainehaihduttimet toimivat joko sähköllä (lämpöpumpulla) tai lämmöllä (höyry tai kuuma vesi).

Taulukko 28. *Alipainehaihduttimien hankintahinnat ja energiankulutukset. Lämpötehollа tarkoitetaan laitteeseen syötettävän höyryn sisältämää lämpömäärää.*

	Emulsiohajotuslaitos		Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamo
Alipainehaihdutin	Sähkökäyttöinen	Höyrykäyttöinen	Höyrykäyttöinen
Laitteiston hankintahinta [€]	276000 €	232000 €	660000
Käsittelykapasiteetti [m^3/h]	0,63	0,66	4,16
Sähköteho (asennusteho) [kW]	146	9,8	105
Kylläisen höyryn (1 bar) kulutus [kg/h]	0	420*	**1615
Lämpötehon kulutus [kW]	0	**312	*1200
Spesifinen energiankulutus [kWh/m^3 tislettä]	234	488	314

* = Ilmoitettu laitteen tiedoissa

** = Laskettu X-steamin avulla höyryn entalpian perusteella

Taulukon 28 perusteella sähkökäyttöinen alipainehaihdutin on investointikustannuksiltaan kalliimpi, mutta energiankulutukseltaan selvästi pienempi. Samanlainen havainto on tehty myös Jevonsin ja Awenin (2010) artikkelissa. Toisaalta on mahdollista, että tehtaalla on mahdollista käyttää olemassa olevia hukkalämpövirtoja alipainehaihduttimen energianlähteinä. Näin ollen hukkalämpövirtojen käyttämistä alipainehaihduttimen energianlähteenä tulisi tutkia tehtaalla tulevaisuudessa.

5.6 Arvio jätevedenpuhdistamojen nykytilasta ja suositukset tehtaalle

Prosessijäteveden COD-pitoisuus oli Hämeenlinnan tehtaalla vuonna 2021 124 mg/L. Koska tulevassa FMP-BREF:issä on määritetty puhdistetun jäteveden COD-pitoisuuden sitovaksi raja-arvoksi 30–90 mg/L, tulisi prosessijäteveden COD-pitoisuutta vähentää ainakin noin 27 % tulevaan raja-arvoon pääsemiseksi. Puhdistettujen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien COD-kuormitukset ovat yksittäisistä jätevesijakeista suurimmat (noin 52 % ja 22 % kokonaiskuormituksesta), jolloin näiden jätevesien COD:ta vähentämällä saataisiin myös prosessijäteveden COD:ta vähennettyä kaikkein tehokkaiten.

Emulsiohajotuksella käsitellyssä emulsiojätevedessä jätevedessä suurin osa COD:sta on todennäköisesti peräisin valssausemulsiosta, sillä se sisältää vesiliukoisia orgaanisia aineita, ja sen kulutus on muihin kemikaaleihin nähden selvästi suurempi (85 % emulsiohajotuslaitokselle päätyvien kemikaalien kokonaismäärästä, Taulukko 19). Sinkityksen puhdistetussa jätevedessä COD on todennäköisesti peräisin sinkitettävän teräsnauhan mukana alkalipesun poistoveteen päätyvistä kemikaaleista, sillä muut sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle päätyvät kemikaalit eivät sisällä vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä.

Kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyksi ei riitä pelkkä öljynerotus, sillä jäteveteen jää öljynerotuksen jälkeen suuria määriä liukoista orgaanista ainesta (Peng et al., 2021). Näin ollen nykyinen emulsiohajotusprosessi ei yksinään ole riittävä emulsiojätevesien ja muiden öljyisten jätevesien käsittelyyn. Nykyinen emulsiohajotusprosessi poistaa jätevedestä lähes kaikki öljyhiilivedyt, sillä C10–C21- ja C21–C40-hiilivetyjen yhteenlaskettu pitoisuus on puhdistetussa jätevedessä keskimäärin 1,1 mg/L (Taulukko 17). Puhdistetun jäteveden COD on silti keskimäärin 2800 mg/L (Taulukko 16). Myöskään sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamon prosessit eivät poista jätevedestä tehokkaasti liukoista orgaanista ainetta, sillä puhdistetun jäteveden COD on keskimäärin 326 mg/L, vaikka puhdistetun jäteveden kiintoainepitoisuus ja hiilivetyjen pitoisuudet ovat erittäin pieniä (Taulukot 16 ja 17).

Kirjallisuuskatsauksen perusteella UF on yleinen öljynerotustekniikka kylmävalssauksen emulsiojätevesille ja sinkityksen jätevesille. UF:n avulla on saatu yli 95 %:n COD-vähenemiä, eli huomattavasti suurempia, kuin nykyisellä emulsiohajotusprosessilla. UF

ei kuitenkaan todennäköisesti olisi nykyistä emulsiohajotusprosessia tehokkaampi puhdistustekniikka Hämeenlinnan tehtaalla. Vuonna 2019 tutkittiin emulsiohajotuslaitoksella käsitellyn emulsiojäteveden jäteveden jatkokäsittelyä UF:llä, jonka suodattimen reikäkoko oli 0,3 µm, ja jäteveden COD ei vähentynyt käytännössä lainkaan UF:n vaikutuksesta. Myöskään SSAB Borlängen tehtaalla ultrasuodatuksella ei saada jäteveden TOC:ia vähennettyä merkittävästi (Taulukko 5), ja tehtaalla käytetään hyvin samankaltaista valssausemulsiota, kuin Hämeenlinnan tehtaalla. Sen sijaan EC näyttäisi diplomityön aikana suoritettujen kokeiden perusteella soveltuvan emulsiohajotusprosessin korvaajaksi, sillä EC:n avulla jätevedestä saatiin poistettua lähes kaikki C10–C21- ja C21–C40-öljyhiilivedyt. Lisäksi EC:n energiankulutus olisi noin 95 % nykyistä emulsiohajotusprosessia pienempi, eikä EC-käsittelyssä myöskään tarvittaisi suuria määriä suolahappoa ja lipeää jäteveden pH:n säätöön.

Biologinen käsittely on yleinen öljynerotuksen jälkeinen jatkokäsittely kylmävalssauksen emulsiojätevesille, sillä tekniikka on Kiinassa käytössä ainakin kuudella eri terästehtaalla (esikäsittelynä öljynerotus UF:llä) (Peng et al., 2017). Biologinen käsittely ei kuitenkaan todennäköisesti sovellu sellaisenaan Hämeenlinnan tehtaalle, sillä emulsiohajotuksella käsitellyn jäteveden BOD/COD-suhde on liian matala (0,095 EC-kokeiden perusteella, Taulukko 24), kun sen tulisi biologisten prosessien toiminnan kannalta olla yli 0,4 (Peng et al., 2021). Lisäksi jäteveden COD on korkeampi kuin muissa tutkimuksissa: biologiseen prosessiin syötettävän kylmävalssauksen emulsiojäteveden COD on ollut enimmillään noin 1300 mg/L (Ke et al., 2018), ja Hämeenlinnan tehtaan emulsiohajotuslaitoksella käsitellyn emulsiojäteveden COD on yli kaksi kertaa tätä korkeampi (2800 mg/L, Taulukko 16). Sinkityksen puhdistettua jätevettä sen sijaan voitaisiin todennäköisesti jatkokäsitellä biologisesti, sillä jäteveden COD on ainoastaan noin 330 mg/L. Sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla on kuitenkin hyvin vähän ylimääräistä tilaa uusille puhdistuslaitteille, joten sinkityksen jäteveden biologinen käsittely vaatisi todennäköisesti merkittäviä muutoksia myös olemassa olevaan jätevedenpuhdistusprosessiin.

Jäteveden biohajoavuutta voitaisiin parantaa ja COD:ta vähentää AOP-tekniikoiden avulla, jolloin emulsiohajotuslaitoksella käsiteltyä emulsiojätevettä voitaisiin mahdollisesti käsitellä biologisesti. AOP:iden käytöstä biologisen prosessin esikäsittelynä on kuitenkin vain yksi täyden mittakaavan esimerkki kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä (Lei ym., 2017). Lisäksi AOP:t ovat usein vaikeita ja kalliita toteuttaa täydessä mittakaavassa (Galanakis ja Agrafioti, 2019, p. 68; Martins et al., 2022; Ranade

ja Bhandari, 2014, p. 185; Tünay et al., 2010, p. 130). Näin ollen emulsiojäteveden käsittely olisi todennäköisesti järkevintä toteuttaa muilla tekniikoilla, kuin AOP:n ja biologisen käsittelyn yhdistelmällä.

Diplomityön tulosten perusteella alipainehaihdutuksella saataisiin vähennettyä sekä emulsiojäteveden että sinkityksen jäteveden COD:ta siten, että prosessijäteveden COD vähenisi alle FMP-BREF:in sitovan raja-arvon. Prosessijäteveden COD saataisiin laskettua noin 43 mg/L:an, jos alipainehaihdutus otettaisiin käyttöön emulsiohajotuslaitoksella ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla, ja molemmat käsitellyt jätevedet johdettaisiin ympäristöön (Taulukko 27). Emulsiohajotuslaitokselle sopivien alipainehaihduttimien spesifiset energiankulutukset ovat 234 kWh/m^3 tislettä (sähkö) ja 488 kWh/m^3 tislettä (höyry) ja sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle sopivan alipainehaihduttimen 314 kWh/m^3 tislettä (höyry). Alipainehaihduttimella voitaisiin korvata koko olemassa oleva jätevedenpuhdistamo sekä emulsiohajotuslaitoksella että sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolla. Ennen alipainehaihdutusta jätevettä ei tarvitse merkittävästi esikäsitellä, ainoastaan karkeasuodatus saattaa olla tarpeellinen esikäsittely.

Koska alipainehaihdutuksen avulla voidaan laskea prosessijäteveden COD alle FMP-BREF:in sitovan raja-arvon, soveltuu tekniikka Hämeenlinnan tehtaan emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn. Sekä emulsiohajotuslaitokselle että sinkityslinjojen jätevedenpuhdistamolle mitoitettujen alipainehaihduttimien energiankulutukset ovat kuitenkin melko suuria, joten molempien jätevesien käsittelyä tulisi tutkia myös RO:lla, jotta käsittelymenetelmäksi saadaan valittua energia- ja kustannustehokkain tekniikka. Jos alipainehaihdutus otetaan käyttöön Hämeenlinnan tehtaalla, tulevaisuudessa tulisi tutkia hukkalämpövirtojen käyttömahdollisuuksia käsittelyn energianlähteenä, alipainehaihduttimen operointipaineen sekä esikäsittelyn (öljynerotus) vaikutusta tisleen COD:hen ja mahdollisuuksia tisleen uudelleenkäyttämiseksi tuotantoprosesseissa.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tavoitteena oli selvittää kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyyn soveltuvat puhdistustekniikat sekä tuottaa uutta vertailevaa tietoa eri tekniikoiden vahvuuksista, heikkouksista ja mahdollisuuksista. Kirjallisuuskatsauksen ja tämän työn kokeellisen osuuden avulla pyrittiin löytämään ratkaisu SSAB Hämeenlinnan terästehtaan prosessijäteveden COD-pitoisuuden vähentämiseksi alle FMP-BREF:issä määritetyn sitovan raja-arvon.

Kylmävalssauksen emulsiojätevedet ovat tyypillisesti terästeollisuuden vaikeimmin käsiteltäviä jätevesiä. Tyypillisesti jätevedet sisältävät suuria määriä öljyä ja pinta-aktiivisia aineita, ja käsittelemättömien jätevesien COD on yleensä korkea (> 6000 mg/L). Sinkityksen jätevedet ovat koostumukseltaan hyvin samankaltaisia ja sisältävät myös suuria pitoisuuksia COD:ta. Tyypillisesti kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien vesi- ja öljyfaasi voidaan erottaa toisistaan suhteellisen helposti, mutta öljynerotus ei poista jätevedessä olevia pinta-aktiivisia aineita, jolloin öljynerotuksella käsitellyissä jätevesissä COD on usein useita tuhansia milligrammoja litraa kohden.

Kirjallisuusselvityksen perusteella membraanisuodatustekniikoista UF on yleisin tekniikka kylmävalssauksen emulsiojätevesien ja sinkityksen jätevesien käsittelyssä. Tyypillisesti ennen UF:ää jätevettä ei esikäsitellä (pois lukien karkeasuodatus tai muu kevyt käsittely), ja jälkikäsittelynä käytetään biologista käsittelyä. Tällöin jäteveden COD:ta on saatu vähennettyä hyväksyttävälle tasolle useissa täyden mittakaavan laitoksissa. Kaikkia kylmävalssauksen emulsiojätevesiä ja sinkityksen jätevesiä ei voida kuitenkaan käsitellä UF:llä, sillä suuria määriä pinta-aktiivisia aineita ja liukoisia orgaanisia yhdisteitä sisältäville jätevesille on saatu alle 10 %:n COD-vähenemiä UF:llä.

Biologisessa käsittelyssä käsiteltävän jäteveden COD on oltava tarpeeksi alhainen, jotta mikrobit eivät inaktivoidu, ja jotta puhdistetun jäteveden COD saadaan pidettyä matalana. Kirjallisuuskatsauksen perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesissä korkein COD-pitoisuus, jota on onnistuttu käsittelemään biologisesti, on noin 1300 mg/L, ja öljynerotuksella käsiteltyjen jätevesien COD on usein huomattavasti tätä korkeampi. Toinen ongelma biologisessa käsittelyssä on kylmävalssauksen emulsiojätevesien tyypillisesti huono biohajoavuus: tyypillisesti BOD/COD-suhde on alle 0,2, kun biologisten prosessien kannalta sen pitäisi olla yli 0,4.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella AOP:illa voidaan parantaa jätevesien biohajoavuutta, ja lisäksi kylmävalssauksen emulsiojätevesien AOP-käsittelyssä on saatu laboratoriokokeissa yli 98 %:n COD-vähenemiä. AOP-tekniikoiden käyttö kylmävalssauksen emulsiojätevesien käsittelyssä on kuitenkin täydessä mittakaavassa harvinaista, kallista (jopa 480 €/m^3) ja vaikeaa toteuttaa. Näin ollen, jos jätevettä joudutaan esikäsittelemään AOP:lla ennen biologista käsittelyä, ei käsittely enää todennäköisesti ole taloudellisesti kannattavaa, ja käsittelyyn tulisi käyttää muita tekniikoita. Tällöin todennäköisesti ainoat vaihtoehdot käsittelytekniikoiksi ovat alipainehaihdutus ja RO. Kylmävalssauksen emulsiojätevesien AOP-käsittelystä tarvitaan siis lisää tutkimustietoa, ennen kuin tekniikkaa voidaan käyttää laajemmin täydessä mittakaavassa.

EC:llä saatiin poistettua Hämeenlinnan tehtaan kylmävalssauksen emulsiojätevedestä käytännössä kaikki öljyhiilivedyt, ja EC:n laskennallinen energiankulutus oli noin 95 % nykyistä emulsiohajotusprosessia pienempi. Lisäksi EC:ssä ei nykyisen emulsiohajotusprosessin tapaan tarvittaisi suuria määriä kemikaaleja jäteveden pH:n säätöön. Diplomityön tulosten perusteella EC:tä voidaan käyttää kylmävalssauksen emulsiojätevesien öljynerotustekniikkana, ja tavanomaiseen emulsiohajotusprosessiin verrattuna EC-käsittely kuluttaa huomattavasti vähemmän energiaa ja kemikaaleja.

Otsonoinnilla ei emäksissäkään pH-olosuhteissa saatu vähennettyä Hämeenlinnan tehtaan kylmävalssauksen emulsiojäteveden COD:ta. pH:n ollessa yli 9 otsoni muodostaa veden kanssa otsonia reaktiivisempia hydroksyyliradikaaleja, ja otsonointi emäksisissä pH-olosuhteissa luokitellaankin AOP-tekniikaksi. Diplomityön tulosten ja kirjallisuuskatsauksen perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesien hapetuskäsittelyssä pelkän hapettavan kemikaalin avulla jäteveden COD:ta ei saada laskettua merkittävästi. Myöskään aiemmissa tutkimuksissa jäteveden COD ei vähentynyt pelkän hapettavan kemikaalin vaikutuksesta käytännössä lainkaan, ja COD:n vähentämiseksi oli käytettävä ulkoista energianlähdettä ja kiinteää katalyyttia.

Alipainehaihdutuskokeiden perusteella kylmävalssauksen emulsiojätevesiä ja sinkityksen jätevesiä voidaan käsitellä alipainehaihdutuksella, ja vähentää näin terästehtaan prosessijäteveden COD:ta alle FMP-BREF:in tulevan sitovan raja-arvon. Operointipaineen laskeminen näyttäisi parantavan käsittelyn saantoa, sillä tässä työssä jätevesien saannot (> 94 %) olivat korkeampia, kuin aikaisemmissa tutkimuksissa, joissa operoin-

tipaine oli korkeampi (85–94 %). Toisaalta operointipaineen laskeminen voi myös huonontaa tisleen laatua. Jotta alipainehaihdutusta voitaisiin käyttää vesikiertojen sulkemiseen terästehtailla, alipainehaihdutuksen operointipainetta ja prosesseissa käytettävien kemikaalien vaikutusta tisleen COD:hen tulisi tutkia lisää.

LÄHTEET

[1] H. Arroub, R. Hsissou, A. Elharfi, Investigation of modified chitosan as potential polyelectrolyte polymer and eco-friendly for the treatment of galvanization wastewater using novel hybrid process, Results in Chemistry, Volume 2, 2020

[2] R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions, William Andrew Publishing/Noyes, 1991

[3] M.A. Benvenuto, Industrial Inorganic Chemistry, Water, De Gruyter, 2015 pp. 71–78

[4] A. Bahadori, Waste Management in the Chemical and Petroleum Industries (2nd Edition), John Wiley & Sons, 2020, pp. 103–135

[5] P. Bartczak, Ł. Klapiszewski, M. Wysokowski, I. Majchrzak, W. Czernicka, A. Piasecki, H. Ehrlich, T. Jesionowski, Treatment of model solutions and wastewater containing selected hazardous metal ions using a chitin/lignin hybrid material as an effective sorbent, Journal of Environmental Management 204, 2017, pp. 300–310

[6] J.M Benito, G. Rios, E. Ortea, E. Fernandez, A. Cambiella, C. Pazos, J. Coca, Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters, Desalination, Volume 147, 2002, pp. 5–10

[7] M. Berradi, Z. Chabab, H. Arroub, H. Nounah, A. El Harfi, Optimization of the coagulation/flocculation process for the treatment of industrial wastewater from the hot dip galvanizing of steel, J. Mater. Environ. Sci. 5 (2) (2014), pp. 360–365

[8] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Ferrous Metals Processing Industry (FMP BREF), 2001, saatavilla: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/ferrous-metals-processing-industry

[9] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Ferrous Metals Processing Industry (FMP BREF), Final Draft document (October 2021), saatavilla: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2021-10/FMP_FD_online.pdf

[10] E. Can-Güven, Advanced treatment of dye manufacturing wastewater by electrocoagulation and electro-Fenton processes: Effect on COD fractions, energy consumption, and sludge analysis, Journal of Environmental Management, Volume 300, 2021

[11] P. Cañizares, J. Garcia-Gomez, F. Martinez, M.A. Rodrigo, Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Volume 79, 2004, pp. 533–539

[12] A.M Cardinale, C. Carbone, S. Consani, M. Fortunato, N. Parodi, Layered Double Hydroxides for Remediation of Industrial Wastewater from a Galvanic Plant, Crystals 10(6), 2020, pp. 443–451

[13] F.J. Cervantes, S.G. Pavlostathis, A.C van Haandel, Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters - Principles and Applications, IWA Publishing, 2006

[14] C. Charcosset, Ultrafiltration, Microfiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis in Integrated Membrane Processes, Integrated Membrane Systems and Processes, John Wiley & Sons, 2016, pp. 1–22

[15] Chen Q., Wang K., Zhu Z., Experimental Study on Removal of Organics from Landfill Leachate by Stage Aeration AFMBR Process, IOP conference series. Earth and environmental science, Volume 218, 2019

[16] Hai-Hsuan C., Liang-Ming W., Tse-Fu Y., Cheng-Pin L., Tsair-Fuh L., Mao-Song Y., Pilot study of cold-rolling wastewater treatment using single-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor, Bioresource Technology, Volume 263, pp. 418–424, 2018

[17] N. Cheremisinoff, Pollution Control Handbook for Oil and Gas Engineering, John Wiley & Sons, 2016

[18] M. Cheryana, N. Rajagopalan, Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, Journal of Membrane Science, Volume 151, 1998, pp. 13–28

[19] Chuanliang Z., Junyuan Z., Yi Y., Liwei Y., Guohua X., Huanyu L., Pei W., Mingyuan Wang, Huaili Zheng, Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review, Science of The Total Environment, Volume 765, 2021

[20] P.P. Das, Anweshan, M.K. Purkait, Treatment of cold rolling mill (CRM) effluent of steel industry, Separation and Purification Technology, Volume 274, 2021

[21] E. Demirbas, M. Kobya, Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes, Process Safety and Environmental Protection, Volume 105, 2017, pp. 79–90

[22] F. R. Espinoza-Quiñones, A. N. Módenes, P. S. Theodoro, S. M. Palácio, D. E. G. Trigueros, C. E. Borba, M. M. Abugderah, Alexander D. Kroumov, Optimization of the Iron Electro-Coagulation Process of Cr, Ni, Cu, and Zn Galvanization By-Products by Using Response Surface Methodology, Separation Science and Technology, 47:5, pp. 688–699, 2012

[23] C.M. Galanakis, E.Agrafioti, Sustainable Water and Wastewater Processing, Elsevier, 2019

[24] G. Kong, R. White, Toward cleaner production of hot dip galvanizing industry in China, Journal of Cleaner Production, Volume 18, 2010

[25] A.M. Ghaithan, A. Mohammed, A. Al-Hanbali, A.M. Attia, H. Saleh, Multi-objective optimization of a photovoltaic-wind- grid connected system to power reverse osmosis desalination plant, Energy, Volume 251, 2022

[26] Gongyi J., Hongdi L., Meng X., Huimin R., Sustainable reverse osmosis, electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis application for cold-rolling wastewater treatment in the steel industry, Journal of Water Process Engineering, Volume 40, 2021

[27] G. Gutierrez, A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, The effect of additives on the treatment of oil-in-water emulsions by vacuum evaporation, Journal of Hazardous Materials, Volume 144, 2007, pp. 649–654

[28] G. Gutiérrez, J.M. Benito, J. Coca, C. Pazos, Vacuum evaporation of surfactant solutions and oil-in-water emulsions, Chemical Engineering Journal, Volume 162, 2010, pp. 201-207

[29] E. Haaz, D. Fozer, T. Nagy, N. Valentinyi, A. Andre, J. Matyasi, J. Balla, P. M., A.J. Toth, Vacuum evaporation and reverse osmosis treatment of process wastewaters containing surfactant material: COD reduction and water reuse, Clean Technologies and Environmental Policy, Volume 21, 2019, pp. 861–870

[30] Hongzhong Z., Shaoming F., Changming Y., Minghua W., Haijun C., Hui W., Xianglan M., Treatment of waste filature oil/water emulsion by combined demulsification and reverse osmosis, Separation and Purification Technology, Volume 63, 2008

[31] V. Innocenzi, F. Cantarini, A. Amato, B. Morico, Nicolo, M. Ippolito, F. Beolchini, M. Prisciandaro, F. Veglio, Case study on technical feasibility of galvanic wastewater treatment plant based on life cycle assessment and costing approach, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 8, 2020

[32] K. Jevons, M. Awe, Economic benefits of membrane technology vs. evaporator, Desalination, Volume 250, 2010

[33] Jingcheng C., Fei G., Mass transfer during membrane distillation treatment of wastewater from hot-dip galvanization, Separation and Purification Technology, Volume 235, 2020

[34] Jincheng L., Qiongfang Z., Xiuwen R., Yongfu Q., Yanliang L., Zhongying C., Kaifeng H., Treatment of wastewater from adhesive-producing industries by electrocoagulation and electrochemical oxidation, Process Safety and Environmental Protection, Volume 157, 2022, pp. 527–536

[35] M. Karlsson, SSAB, Borlängen kylmävalssauksen jätevesijärjestelmän kuvaus, henkilökohtainen sähköposti, 2022. Vastaanottaja: Tuomas Jarhio

[36] Ke Y., Hongquan S., Suqin L., Application of Bioaugmentation Technology in Cold-Rolling Emulsion Wastewater Treatment and Analysis of Microbial Community, Materials Science and Engineering, Volume 392, 2018

[37] O. Khalifa, F. Banata, C. Srinivasakannan, J. Radjenovic, S.W. Hasan, Performance tests and removal mechanisms of aerated electrocoagulation in the treatment of oily wastewater, Journal of Water Process Engineering, Volume 36, 2020

[38] P. Krzeminski, J.H.J.M. van der Graaf, J.B. van Lier, Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment, Water Science & Technology, Volume 65, 2012

[39] V. Kuokkanen, Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery. Techno-economic studies, University of Oulu, Faculty of Technology, Faculty of Science, 2016

[40] C. Lacroix, B. Guillaume, M. Perier-Muzet, D. Stitou, Feasibility analysis of a thermo-hydraulic process for reverse osmosis desalination: experimental approach, Applied Thermal Engineering, Volume 213 2022

[41] Lei Z., Shining C., Lina W., Pu L., Benquan F., Jiannyang H., Application of Membrane Separation Technology in Wastewater Treatment of Iron and Steel Enterprise, Characterization of Minerals, Metals, and Materials, pp. 545–551, 2017

[42] E.S. Machlin, Thermodynamics of Micelles, An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science (Third Edition), Chapter XIV, 2007, pp. 425-454

[43] N. Makisha, Membrane bioreactors for treatment of galvanic wastewater, E3S Web of Conferences, Volume 97, 2019

[44] R.C. Martins, Â. Sacras, S. Jovanovic, P. Alves, P. Ferreira, J. Gomes, Solar energy for liquid wastewater treatment with novel TiO_2 supported catalysts, Energy Reports, Volume 8, 2021

[45] M. Mehdi Golbini Mofrad, H. Pourzamani, M. Mehdi Amin, I. Parseh, M. Alipour, In situ treatment of metalworking wastewater by chemical addition-dissolved air flotation coupled with UV, H_2O_2 & ZnO, Heliyon, Volume 6, 2020

[46] Meng T., Haoyu W., Yuneng T., Baiqian D., Xiwang Z., Zhikao L., Enchao L., Bingsheng X., Guo Y., Overall performance and microbial community analysis of a full-scale aerobic cold-rolling emulsion wastewater (CREW) treatment system, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, 2021

[47] Nalco Water Handbook, 4th edition, McGraw-Hill Education, 2018

[48] Peng J., Xue-Wen L., Jin-An W., Xiao-Long Z., Kinetic and Mechanism Studies on the Photodegradation of Cold Rolling Emulsion Wastewater by the UV/H_2O_2 Process, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 60, 2021

[49] Peng W., Lan Y.J., Zhen H., Yang S., Treatment of metallurgical industry wastewater for organic contaminant removal in China: status, challenges, and perspectives, Environmental Science Water Research & Technology, Volume 3, 2017

[50] L. Pietrelli, S. Ferro, M. Vocciante, Raw materials recovery from spent hydrochloric acid-based galvanizing wastewater, Chemical Engineering Journal, Volume 341, 2018

[51] V. Preethi, K.S. Parama Kalyani, K. Iyappan, C. Srinivasakannan, N. Balasubramaniam, N. Vedaraman, Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color, Journal of Hazardous Materials, Volume 166, 2009, pp. 150–154

[52] Qiurong Y., Rongjie X., Pan W., Jian H., Changjun L., Wei J., Three-step treatment of real complex, variable high-COD rolling wastewater by rational adjustment of acidification, adsorption, and photocatalysis using big data analysis, Separation and Purification Technology, Volume 270 2021

[53] V.V. Ranade, V.M. Bhandari, Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse, Elsevier, 2014

[54] D.D. Ratnayaka, M.J. Brandt, K.M. Johnson, Water Supply (Sixth Edition), 2009, pp. 195–266

[55] S.M. Shalaby, S.W. Sharshir, A.E. Kabeel, A.W. Kandeal, H.F. Abosheiasha, M. Abdelgaied, M.H. Hamed, N. Yang, Reverse osmosis desalination systems powered by solar energy: Preheating techniques and brine disposal challenges – A detailed review, Energy Conversion and Management, Volume 251, 2022

[56] A. Shokri, M.S. Fard, A critical review in electrocoagulation technology applied for oil removal in industrial wastewater, Chemosphere, Volume 288, 2022

[57] A.J Toth, E. Haaz, B. Szilagyi, T. Nagy, A.J Tarjani, D. Fozer, A. Andre, N. Valentinyi, S. Solti, P. Mizsey, COD reduction of process wastewater with vacuum evaporation, Waste Treatment and Recovery, Volume 3, 2018, pp. 1–7

[58] J.E. Schollée, J. Hollender, C.S. McArdell, Characterization of advanced wastewater treatment with ozone and activated carbon using LC-HRMS based non-target screening with automated trend assignment, Water Research, Volume 200, 2021

[59] R. Singh, Membrane Technology and Engineering for Water Purification - Application, Systems Design and Operation (2nd Edition), 2015

[60] Olcay Tünay, Işik Kabdaşli, Idil Arslan-Alaton. Tuğba Ölmez-Hanci, Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters, IWA Publishing, 2010

[61] M. Umar, Occurrence and Treatment of Micropollutants in Landfill Leachate, Waste Management - Concepts, Methodologies, Tools, and Applications, pp. 1492–1508, IGI Global, 2020

[62] B. Wendler, R. Wolters, B. Schmidt, A. Holdinghausen, H. Prade, Degreasing bath care in the steel and metal working industry, Desalination, Volume 250, 2010

[63] X-Steam-sovellus, saatavilla: http://xsteam.sourceforge.net/

[64] Xue-Ni C., Yan-Wen G., Treatment of oily wastewater from cold-rolling mill through coagulation and integrated membrane processes, Environmental Engineering Research, Volume 23, 2017

[65] Yanjun H., Heng L., Yi W., Guangsen S., Lei Z., Industrial application of ceramic ultrafiltration membrane in cold-rolling emulsion wastewater treatment, Separation and Purification Technology, Volume 289, 2022

[66] Ympäristö.fi, Paras käyttökelpoinen tekniikka BAT, 2021, saatavilla: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/paras_tekniikka_bat

[67] Ympäristönsuojelulaki, 27.6.2014/527, saatavilla: https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527#L7P80

[68] J. Zhang, A.G. Fane, Wastewater Treatment Using, Integrated Membrane Processes, Integrated Membrane Systems and Processes, John Wiley & Sons, 2016, pp. 197–229

[69] Zhang T.C., R.Y. Surampalli, S. Vigneswaran, R. D. Tyagi, See-Leong O., C. M. Kao, Membrane Technology and Environmental Applications, American Society of Civil Engineers (ASCE), 2012

[70] Zhang Y., Gan F., Li M., Li L., Li. S., Wu S., New Integrated Processes for Treating Cold-Rolling Mill Emulsion Wastewater, Journal of Iron and Steel Research, International, Volume 17, 2010

LIITTEET

Liite 1: Elektrokoagulaatiokokeiden tulokset

Kokeissa saadut öljyhiilivetyjen ja COD:n ja BOD:n vähenemät on esitetty sulkeissa.

Koe	Anodi/ katodi	pH_{alku}	Öljyhiilivedyt (C10-C21) [mg/L]			Öljyhiilivedyt (C21-C40) [mg/L]		
			30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min
1	Al/Al	5,1	1,2 (59)	0,12 (96)	< 0,02 (> 99,3)	22 (63)	2,7 (96)	0,11 (99,8)
2	Fe/Fe	5,1	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	0,02 (99,3)	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)	0,65 (98,9)
3	Al/Al	6,0	0,03 (99,0)	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	0,72 (98,8)	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)
4	Fe/Fe	6,0	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	0,02 (99,3)	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)
5	Al/Al	7,0	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	0,18 (99,7)	0,03 (99,95)	< 0,02 (> 99,97)
6	Fe/Fe	7,0	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	-	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)	-
7	Al/Al	8,0	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	-	< 0,02 (> 99,97)	< 0,02 (> 99,97)	-
8	Fe/Fe	8,0	< 0,02 (> 99,3)	< 0,02 (> 99,3)	-	0,12 (99,8)	< 0,02 (> 99,97)	-

Koe	Anodi/ katodi	pH_{alku}	COD_{Cr} [mg/L]			BOD_7 [mg/L]		
			30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min
1	Al/Al	5,1	3400 (31)	2300 (53)	2000 (59)	1300 (-30)a	820 (18)	380 (62)
2	Fe/Fe	5,1	2000 (59)	1900 (61)	1900 (61)	320 (68)	260 (74)	340 (66)
3	Al/Al	6,0	2100 (57)	1900 (61)	1900 (61)	370 (63)	240 (76)	290 (71)
4	Fe/Fe	6,0	1900 (61)	2000 (59)	1900 (61)	180 (82)	220 (78)	140 (86)
5	Al/Al	7,0	2100 (57)	2100 (57)	2000 (59)	- (-)b	310 (69)	390 (61)
6	Fe/Fe	7,0	2000 (59)	2000 (59)	-	430 (57)	460 (54)	-
7	Al/Al	8,0	2200 (55)	2200 (55)	-	430 (57)	330 (67)	-
8	Fe/Fe	8,0	2100 (57)	2000 (59)	-	270 (73)	530 (47)a	-

a = Kyseessä luultavasti mittausvirhe.

b = Mittausta ei voitu suorittaa näytteen loppumisen takia.

Liite 2: Sinkityksen jäteveden laboratoriomittakaavan alipainehaihdutuskokeen tulokset

Parametri	Yksikkö	Käsittelemätön jätevesi	Käsitelty jätevesi
pH	-	12,18	8,91
Sähkön-johtavuus	µS/cm	7410	< 10
Väri	-	Ruskea	Kirkas
COD	mg/L	4880	19
Tiheys	g/L	1,002	1,000
TS 105°C	%	0,61	-
TS 180°C	%	0,55	-

Liite 3: Diplomityön aikana käytetyt jätevesien analyysimenetelmät eri kokeissa

Analyysi	Jätevesien analyysit	Alipainehaihdutus	Elektrokoagulaatio	Otsonointi-kokeet
pH		Sisäinen menetelmä		Sisäinen menetelmä
TS	SFS-EN 872:2005	Termogravimetrinen menetelmä		
COD	ISO 15705:2002	ISO 15705:2002	ISO 15705:2002	ISO 15705:2002
BOD_7			SFS-EN ISO 5815-1:2019	
Hiilivedyt (C10–C21 ja C21–40)	SFS-EN ISO 9377-2:2001		SFS-EN ISO 9377-2	
Tiheys		Sisäinen menetelmä		
Öljy	SFS 3010:1980			
Sähkön-johtavuus	Sisäinen menetelmä	Sisäinen menetelmä		
Haihtuvat orgaaniset yhdisteet		SFS-EN ISO 10301:1997 SFS-ISO 11423-1:2011 SFS-ISO 28540:2018		