



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JOONA LEPPISAARI

KOAGULAATION JA FLOKKULAATION OPTIMOINTI TEOLLISUUDEN PESUJÄTEVEDEN KÄSITTELYSSÄ

Diplomityö

Tarkastaja: Professori Jukka Rintala
Työn aihe ja tarkastaja hyväksytty
teknis-luonnontieteellisen dekaanin
toimesta 31.5.2017

TIIVISTELMÄ

JOONA LEPPISAARI: Koagulaation ja flokkulaation optimointi teollisuuden pesujäteveden käsittelyssä

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 100 sivua ja kahdeksan liitesivua

Syyskuu 2017

Ympäristö- ja energiatekniikka

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Työn tarkastaja: Professori Jukka Rintala

Työn ohjaaja: Maija Vidqvist

Avainsanat: koagulaatio, flokkulaatio, jätevesi, teollisuus

Tutkimuksen päätavoitteena oli tuottaa tietoa ja osaamista erään teollisuusyrityksen kemiallisesta pesujätevedenpuhdistuksesta. Laajemman koagulaation ja flokkulaation ymmärtämisen myötä tutkimuksen tarkoituksena oli optimoida kyseinen jätevedenpuhdistus erityisesti niin, että puhdistamon ajoittaiset ongelmat saadaan ratkaistua. Tutkimuksessa tutkittiin myös koagulanttiannostelujen yhteyttä useaan vedenkäsittelyn yleiseen parametriin, jotta annosteluja olisi mahdollista säätää automaation avulla. Koagulanttiannostelun säätämisen tärkeys korostuu, kun puhdistettavan jäteveden laatu vaihtelee merkittävästi.

Tutkimus jakaantui laboratoriokokeisiin sekä kokeisiin jätevedenpuhdistamolla. Laboratoriokokeissa koemenetelminä käytettiin panoskokeita kemiallisen saostuksen mallintamisessa sekä ravistus- ja kuplitustestejä vaahdonestoaineiden mallintamisessa. Jätevedenpuhdistamolla kokeet perustuivat kemikaaliannostuksien sekä pH:n säädön aiheuttamiin muutoksiin prosessissa. Lisäksi jätevedenpuhdistamon toimintaa arvioitiin perustuen huomioihin sekä päätelmiin, joita tutkija teki tarkkaillessaan jätevedenpuhdistamon toimintaa sekä operointia.

Kemiallisella käsittelyllä on mahdollista saavuttaa tehokas jätevedenpuhdistus. Tehokas saostus kaikilla testatuilla vesilaaduilla saatiin aikaiseksi kahdella polyalumiinikloridilla, joista toinen on käytössä yrityksellä. Mahdollista uutta koagulanttia testattiin lyhyellä koejaksolla. Koaguloinnin apuaineiden ja niiden pitoisuuksien vaikutukset koagulaatioissa ja flokkulaatioissa vaihtelivat ollen riippuvaisia koagulantista ja sen annostuksesta sekä jäteveden laadusta. Tutkimuksen perusteella luotiin koagulantti- ja polymeerikemikaalien suositusannosteluohjeet. Kokeissa jätevedet vaahtosivat huomattavasti, mutta polyalumiinikloridi-koagulantin todettiin synnyttävän pitkäikäistä vaahtoa vielä enemmän. Testatuista vaahdonestoaineista silikonipohjainen havaittiin tehokkaimmaksi, mutta se ei pystynyt pienentämään koagulantin synnyttämää vaahtoa vaan lisäsi vaahton elinikää.

Tehokkaamman koagulantion ja flokkulaation saavuttamiseksi, kemikaalimäärien pienentämiseksi sekä kuormituksen tasaamiseksi jätevedenpuhdistamolla suositellaan testattavaksi putkisekoitinta sekä tehokkaampaa esiselkeytystä nykyiseen puhdistamoon. Myös vaihtoehtoisen koagulantin koejakson toistamista suositellaan. Lisäksi tutkimuksessa tehdään useita suosituksia puhdistamon laitteistojen huoltoon ja operointiin.

ABSTRACT

Joona Leppisaari: Optimization of coagulation and flocculation in treatment of industrial washwater

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 100 pages, 8 appendix pages

September 2017

Master's Degree Programme Environmental and Energy Engineering

Major: Water and Wastewater Engineering

Examiner: Professor Jukka Rintala

Keywords: coagulation, flocculation, wastewater, industry

The main objective of this research was to produce information and expertise about chemical washwater treatment of an industrial company. Upon better understanding of current practises around coagulation and flocculation of washwater, the goal was to optimize chemical treatment in the wastewater treatment plant of the company. Other objective was to find connection between several water treatment parameters and effective coagulant dosages. With this connection, it could be possible to adjust coagulant dosage in treating water which quality might change significantly.

Research material was divided into experiments conducted in a laboratory, and tests done in the wastewater treatment plant. In laboratory experiments, Jar tests were the main research technique used to model chemical precipitation. In addition, Aeration tests and Shake-tests were used to model efficiency of antifoam chemicals. Research at the wastewater plant focused on adjusting treatmentchemical dosages and pH. Furthermore, the research material is based on observations that consider both the function and operation of the wastewater treatment plant.

It was found that efficient chemical washwater treatment was achievable in the wastewater treatment plant. Efficient precipitation was achieved using two slightly different polyaluminium chloride coagulants, one of which was already utilized in the plant, while the other was tested as part of this research effort. This study provided recommendations regarding dosages for coagulant and polymeric coagulation aid in the washwater treatment plant. During tests, water was observed to foam; however, polyaluminium chloride was also noted to produce an even larger amount of foam. Silicon-based antifoam chemical was observed to be the most efficient, yet was unable to remove foam created by the coagulant

While this study provided valuable preliminary data and speculation on the most efficient treatment of wash water in the plant, additional tests with the new coagulant are still required to ensure consistent results and generalizability. It is recommended that the company organizes test-runs for inline mixer and more efficient sedimentation. Incorporating simple improvements in the process may enhance coagulation and flocculation efficiency,

minimize chemical usage, and even out pollutant load. Additional suggestions to further develop and increase efficiency, such as making amendments to the hardware and operations of the chemical treatment processes, are also discussed in this paper

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelmassa kevään 2017 aikana. Työ on tehty suomalaisen teollisuusyrityksen tilauksesta, ja työn organisoijana sekä allekirjoittaneen työnantajana on toiminut Teollisuuden Vesi Oy.

Haluan kiittää erityisesti Maija Vidqvistiä työn ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää tilaajayrityksen edustajia, kollegoita Teollisuuden Vedellä, sekä läheisiäni, jotka ovat tukenet ja auttaneet minua tämän työn tekemisessä.

Hyvinkäällä, 22.08.2017

Joona Leppisaari

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	II
ABSTRACT	IV
ALKUSANAT	VI
LYHENTEET, MERKINNÄT, JA KUVALUETTELO	3
1. JOHDANTO	4
2. TEOLLISUUDEN JÄTEVEDEN FYSIKAALISIA JA KEMIAALLISIA OMINAISUUKSIA	6
2.1 Teollisesta jätevedestä poistettavia epäpuhtauksia	6
2.2 Yleisiä parametreja teollisen jäteveden ja sen käsittelyn kannalta	8
2.3 Teollisuuden jätevedestä poistettavat kolloidit ja niiden vuorovaikutuksia...9	
2.3.1 Kolloidit	9
2.3.2 Pintavaraus ja veden polaarisuus	10
2.3.3 Sähköinen kaksoiskerros ja zetapotentiaali.....	10
2.3.4 Kolloidien tasapaino	12
3. KOAGULOINTI JA FLOKKULAATIO JÄTEVEDENPUHDISTUKSESSA....	14
3.1 Koaguloinnin toimintamekanismit.....	14
3.2 Metallikoagulantit sekä niiden kemia vedenkäsittelyssä	16
3.2.1 Metallikoagulantit	16
3.2.2 Hydraatio- ja korvautumisreaktiot	17
3.2.3 Kolloidi- sekä koagulanttikonsentraation vaikutus koagulointiin .	18
3.2.4 pH:n vaikutus koagulointiin.....	20
3.2.5 Lämpötilan vaikutus koagulointiin	21
3.2.6 Hydrofiilisten kolloidien epästabiloiminen.....	22
3.3 Polymeerit jäteveden käsittelyssä.....	22
3.3.1 Polymeerejä ja niiden ominaisuuksia.....	23
3.3.2 Polymeerien reaktiomekanismit.....	25
3.3.3 Polymeerit koagulanttina ja koagulaation apuaineena.....	26
3.4 Koaguloinnin aikainen pikasekoitus	27
3.5 Flokkulaatio.....	29
3.5.1 Perikinetineettinen flokkulaatio	29
3.5.2 Ortokineettinen flokkulaatio	29
3.5.3 Flokkulaation mallintaminen ja suunnittelu.....	30
4. MUITA JÄTEVEDEN KOAGULAATIOON JA FLOKKULAATIOON VAIKUTTAVIA ASIOITA	32
4.1 Vaahtoaminen ja vaahdonestokemikaalit.....	32
4.2 Flotaatio sekä öljyn erottaminen sen avulla	34
5. TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO.....	36
5.1 Jäteveden karakterisointi	37
5.2 Panoskoemenetelmä	38

5.3	Koagulanttikemikaalit	40
5.4	Koaguloinnin apuaineet	40
5.5	Sekoitus, pH ja esiselkeytys	41
5.6	Vaahdonestoaineet	42
5.6.1	Ravistustestit	42
5.6.2	Kuplituskokeet	42
5.6.3	Panoskokeet	44
5.7	Kokeet jätevedenpuhdistamolla	45
5.7.1	Koeympäristön kuvaus.....	45
5.7.2	Jätevedenpuhdistamon koejärjestelyt.....	46
5.8	Analyysimenetelmät ja tulosten esittäminen.....	47
6.	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU.....	49
6.1	Koagulanttikemikaali ja sen pitoisuus	49
6.2	Koaguloinnin apuaine ja sen pitoisuus.....	61
6.3	Sekoitus, esiselkeytys ja pH.....	66
6.4	Vaahdonestoaineet	71
6.4.1	Ravistustestit	71
6.4.2	Kuplistuskokeet.....	72
6.4.3	Panoskokeet	74
6.5	Laboratoriokokeiden virhelähteet	77
6.6	Tutkimukset jätevedenpuhdistamolla.....	80
6.6.1	Jätevedenpuhdistamolla tehdyt kokeet.....	80
6.6.2	Huomioita vedenpuhdistamon operoinnista.....	92
7.	YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT	95
	REFERENSSIT.....	1

LIITE A

LIITE B

LIITE C

LIITE D

LYHENTEET, MERKINNÄT, JA KUVALUETTELO

BOD	Biologinen hapenkulutus
COD	Kemiallinen hapenkulutus
DAF	Dissolved air flotation
NTU	Nephelometric Turbidity. Nesteen sameuden mittausyksikkö.
TDS	Liennut kiintoaine
TS	Kokonaiskiintoaine
TSS	Suspendoitunut kiintoaine

1. JOHDANTO

Egyptiläisten tiedetään käyttäneen koagulaation ja flokkulaation periaatteita vedenpuhdistuksessa 1500 eKr. Veden selkeyttämiseen käytettiin tällöin alumiinia. Koagulaatiota ja flokkulaatiota yhdistettynä suodatukseseen alettiin käyttää laajasti vedenpuhdistuksessa kuitenkin vasta 1800-luvulla. (Buffalo water 2017)

Koagulaatio ja flokkulaatio ovat veden kemiallisessa käsittelyssä esiintyviä ilmiöitä, joita käytetään maailmalla laajasti vedenpuhdistuksessa. Koagulaatioon ja flokkulaatioon pohjautuvassa vedenpuhdistuksessa vedessä olevia epäpuhtauksia saatetaan kerääntymään yhteen vedenkäsittelykemikaalien avulla. Epäpuhtauksien kerääntymät ja puhdistunut vesi erotetaan, minkä jälkeen ne johdetaan mahdolliseen jatkokäsittelyyn. Vedenkäsittelykemikaaleja on markkinoilla laaja valikoima, mutta pääasiassa ne voidaan jakaa rauta- ja alumiinipohjaisiin koagulantteihin sekä erilaisiin polymeereihin.

Koagulaatiosta ja flokkulaatiosta on tehty laajaa tutkimusta usean vuosikymmenen ajan. Tutkijat, kuten Langelier (1940), Black (1967), Stumm and O'Melia (1968) ovat luoneet ja muokanneet koagulaation ja flokkulaation teoriaa. Teoriat pohjautuvat pääasiassa kokeisiin, joissa testivedet on syntetisoitu. Käytännön vedenpuhdistuksessa jokainen saostettava vesi on laadultaan erilaista. Tämän takia koagulaation ja flokkulaation säätämiseen tarvitaan käytännön kokeista. Olemassa olevien tutkimusten avulla on kuitenkin mahdollista saada tärkeää tietoa koagulaation ja flokkulaation yleisistä toimintaperiaatteista. Näitä periaatteita on mahdollista käyttää pohjana optimoitaessa kemiallista saostusta vaihtelevissa ja yksilöllisissä puhdistusolosuhteissa.

Vaihtelevia ja yksilöllisiä puhdistusolosuhteita esiintyy erityisesti teollisuuden vesien käsittelyssä. Teollisuuden jätevesiä voi syntyä esim. erilaisia tuotteita pestäessä. Tämän seurauksena pesujätevesien laatu ja määrä vaihtelevat huomattavasti pestävän tuotteen mukaan. Koagulaation ja flokkulaation käyttäminen tämänlaisissa olosuhteissa voi olla vaikeaa.

Tämä työ on tehty erään teollisuusyrityksen tarpeesta, jonka käsiteltävät pesujätevedet ovat laadultaan hyvin poikkeuksellisia. Tässä työssä jätevedenpuhdistamolla viitataan kyseisen yrityksen pesujätevedenpuhdistamoon. Puhdistamon vedenkäsittelyjärjestelmä koostui pääasiassa hiekanerotusaltaasta, putkiflokkulaattorista, vedenkäsittely- ja vaahdonestokemikaalien lisäyksistä, polymeerin laimennuslaitteistosta sekä DAF-järjestelmästä. Tutkimuksen alkutilanteessa puhdistamon jätevedenkäsittely ei pystynyt suoriutumaan kaikissa tilanteissa vaaditulla tavalla. Lisäksi tutkimuksen alussa havaittiin, että jätevedenpuhdistamolla oleva esiselkeytys ei vaikuttanut tehokkaalta, ja prosessissa esiintyi vaahtoamista vaahtonestoaineesta huolimatta. Työn tarkoituksena oli optimoida jäte-

vedenpuhdistamon koagulaatio ja flokkulaatio niin, että kemiallisen puhdistuksen tehokkuutta ja varmuutta voidaan parantaa. Osana tätä optimointia oli myös tutkia selkeytyksen ja vaahdonestoaineen vaikutusta koagulaatioon ja flokkulaatioon. Lisäksi työn tarkoituksena oli kerätä ja luoda tietoa jäteveden kemiallisen saostuksen ymmärtämiseksi paremmin.

Tutkimus jaettiin kahteen osuuteen. Ensimmäisessä vaiheessa laboratoriossa pyrittiin selvittämään koagulanttikemikaali, pitoisuus ja olosuhteet, joilla paras saostustulos saataisiin aikaiseksi tutkituilla näytevesillä. Lisäksi pyrittiin selvittämään koaguloinnin apuaine ja sen pitoisuus, joka parantaisi eniten puhdistustulosta. Myös kemikaaliannostusten yhteyttä veden perusanalyyseihin tutkittiin. Laboratoriossa testattiin myös esiselkeytyksen vaikutusta koagulaation ja flokkulaation tuloksiin sekä vaahdonestokemikaalien tehoa. Työn toisessa vaiheessa laboratorion optimaalisissa olosuhteissa saatuja tuloksia sovellettiin jätevedenpuhdistamon olosuhteisiin. Näissä kokeissa luotiin ohjeistukset puhdistamon operoimiseen sopivilla koagulantti- ja polymeerikemikaalien pitoisuuksilla sekä parhaassa pH:ssa. Laboratoriotestien pohjalta puhdistamolla testattiin myös uutta koagulanttia. Lisäksi tutkimuksen tässä vaiheessa perehdyttiin puhdistamon laitteistoihin, niiden operoimiseen sekä siihen miten kehittää niitä. Yhdistämällä tuloksia tutkimuksen kummastakin vaiheesta pyrittiin muodostamaan kehitysehdotuksia jätevedenpuhdistamon toiminnan parantamiseksi.

2. TEOLLISUUDEN JÄTEVEDEN FYSIKAALISIA JA KEMIAALLISIA OMINAISUUKSIA

Teollisuuden jäteveden ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti verrattuna kunnalliseen jäteveeseen. Lisäksi ominaisuudet ovat riippuvaisia teollisuudenalasta. Yleensä teollinen jätevesi on ominaisuuksiltaan sellaista, että sitä ei voi laskea suoraan esim. kunnallisen jätevedenpuhdistamon käsiteltäväksi, vaan sitä pitää esikäsitellä. Vedenkäytön tehostamiseksi teollisuudessa pyritään usein myös kierrättämään vettä, mikä edellyttää asianmukaista vedenkäsittelyä. Vedenkäsittelyn kannalta on tunnettava jätevesien ominaisuuksia sekä ne ominaisuuksista, jotka voivat olla haitallisia ympäristölle tai vaikeuttaa jäteveden jatkokäsittelyä. (Lindquist 2003) Ympäristösuojelulaki myös velvoittaa yritystä olemaan tietoinen aiheuttamistaan ympäristöriskeistä ja niiden hallinnasta, ympäristövaikutuksista sekä haitallisten vaikutusten vähentämismahdollisuuksista (Ympäristösuojelulaki 2014).

2.1 Teollisesta jätevedestä poistettavia epäpuhtauksia

Teollisessa jätevedessä voi olla huomattava määrä erilaisia epäpuhtauksia, joita esim. ympäristölupa tai prosessien vesikierron ylläpitäminen edellyttää poistettavaksi. Jätevedestä voi olla tarpeen poistaa esim.:

- Väriä aiheuttavat yhdisteet
 - orgaaninen aines,
 - pigmenttejä, jne.
- Metallit
 - sinkki,
 - kupari,
 - nikkeli,
 - kromi, jne.
- Ravinteet
 - typpiyhdisteitä,
 - fosfori
- Happea kuluttavat aineet
 - fenoleja,
 - sokeria,
 - proteiineja, jne.
- Suspendoitunut kiintoaine
 - öljyjä,
 - mahdollisia saostumia (hydroksideja),
 - pigmenttejä,
 - kuituja, rasvaa, hiekkaa, silttiä, savea,
 - bakteereja,
 - leviä ja muita mikrobiologisia organismeja. (Lindquist 2003)

Poistettavat epäpuhtaudet riippuvat paljon siitä, minkälaisia aineita teollisuusyritys käyttää prosesseissaan vaihdellen siten teollisuuden alan mukaan. Taulukossa 1 on esitetty muutamia teollisuuden aloja sekä niiden jätevesistä poistettavia epäpuhtauksia.

Taulukko 1. Käsittelyparametreja erityyppisille teollisuuksille (Lindquist 2003)

Teollisuuden ala	Epäpuhtaus
Autonpesu	Öljyt, kiintoaine, happea kuluttavat yhdisteet, liuottimet
Kaivos	Kiintoaine, raskasmetallit, ravinteet
Maali	Maali, liuottimet, pigmentit
Kemianteollisuus	Happea kuluttavat yhdisteet, haju, ravinteet, fenolit
Metallituotanto	Öljyt, kiintoaine, raskasmetallit
Tekstiili	Maalit, väriaineet, happea kuluttavat yhdisteet, haju, kiintoaine, raskasmetallit, öljyt, liuottimet
Pesuedet, teollisuusaluiden hulevedet	Suspendoituneet kiintoaineet, raskasmetallit, öljyt, orgaaniset liuottimet

Eri teollisuuden aloille voidaan esittää taulukon 1 kaltaisia yleislaatuja karakterisointeja vedestä poistettavista epäpuhtauksista. Täydellistä karakterisointia mistään teollisuuden jätevedestä ei kuitenkaan ole mahdollista tehdä. Ymmärtämällä paremmin käsiteltävän jäteveden laatua sekä sitä mitä vedestä halutaan poistaa, jätevedenkäsittelymenetelmät voidaan valita oikein. Tällä tavalla on mahdollisuus kehittää vedenkäsittelyä varmemmaksi ja tehokkaammaksi. (Lindquist 2003)

Tässä työssä tarkasteltavat pesuedet syntyvät usean erilaisen kohteen esim. säiliöiden, tuotteiden tai raaka-aineiden pesemisestä. Pesuvesien koostumus on riippuvainen pestävästä kohteesta ja mitä siitä kohteesta irtoaa veteen. Peseminen voi tapahtua vedellä ilman lisätyjä aineita tai liuoksella, joka pitää sisällään esim. pesuaineita. Pesuvesistä pyritään poistamaan mm. suspendoitunutta kiintoainetta, raskasmetalleja, öljyä sekä orgaanisia liuottimia (taulukko 1).

2.2 Yleisiä parametreja teollisen jäteveden ja sen käsittelyn kannalta

Tärkeitä parametreja teollisuuden jätevedenkäsittelyssä ovat pH, lämpötila, kiintoaine, sameus, sähkönjohtavuus ja kemiallinen hapen kulutus (COD). Edellä mainitut veden fyysiset ja kemialliset ominaisuudet ovat lähtökohtana jäteveden yleislaatukselle karakterisoinnille suunniteltaessa vedenkäsittelyä.

Kemiallisen jätevedenkäsittelyn onnistuminen on usein riippuvainen pH:sta. pH vaikuttaa kemiallisten reaktioiden tasapainoon ja reaktionopeuteen. Teollisuuden prosesseissa voi olla tarpeen säätää pH:ta moneen kertaan. Varsinaisessa jätevedenkäsittelyvaiheessa pH on säädettävä tehokkaan puhdistuksen saavuttamista varten. Lisäksi pH tulee usein säätää viemärikelpoiseksi esim. tasolle pH 7–11. (Lindquist 2003; VVY 2016).

Myös lämpötila vaikuttaa suoraan kaikkiin kemiallisiin reaktioihin ja reaktionopeuksiin. Koska lämpötila vaikuttaa pH-arvoon, käsiteltävän jäteveden lämpötila pyritään usein pitämään vakiona. Lämpötila vaikuttaa myös hapen veteen liukenemiseen niin, että happi liukenee paremmin kylmään kuin kuumaan veteen. Lämpötilalla on suora vaikutus vedenkäsittelyprosessiin, koska veden lämpötilan laskiessa sen viskositeetti lisääntyy. Viskositeetin kasvaminen lisää laskeutettavien hiukkasten kohtaamaa vastusta ja laskeutumisen tehokkuus pienenee. (Metcalf & Eddy 2003; Davis 2010)

Veden tärkein fysikaalinen parametri on kokonaiskiintoaine, joka koostuu materiaalista joka voi olla kelluvana, laskeutuvana, kolloidisena tai liuksena. Kiintoainetta voidaan jaotella eri luokkiin. Kokonaiskiintoainemääritys (Total Solids, TS) sisältää kaiken aineksen, mikä jää jäljelle, kun vesi haihtuu pois liuksesta. Kokonaiskiintoaineen käsite pitää sisällään laskeutuvan, kelluvan, kolloidisen sekä liunneena olevan materiaalin. Kokonaiskiintoaine voidaan jakaa edelleen suspendoituneeseen kiintoaineeseen (TSS) sekä liunneeseen kiintoaineeseen (TDS). TSS koostuu kiintoaineksesta, joka voidaan erottaa vedestä suodattimella, kun suodattimen huokoiskoko on noin 0,45–2,0 µm. TDS koostuu kiintoaineksesta, joka läpäisee TSS:n määrittämissä käytetyt suodattimet. (Metcalf & Eddy 2003) Määritettiin jäteveden ominaisuuksia sitten sähkönjohtavuuden tai kiintoaineen kautta, ne voivat toimia indikoivana tekijänä jätevedenpuhdistuksen tarpeesta ja sen kuormituksesta.

Sähkönjohtavuus kuvaa liuksen kykyä johtaa sähkövirtaa. Liuksessa sähkövirtaa johtaa siinä liunneena olevat ionit, joten ionikonsentraation lisääntyessä myös sen sähkönjohtavuus kasvaa. Sähkönjohtavuutta voidaan käyttää liunneen kiintoaineen (TDS) sekä ionisen voimakkuuden selvittämiseen. (Metcalf & Eddy 2003)

Sameus on tärkeä veden optinen ominaisuus. Sameus on yhteydessä kiintoaineen määrään, jolloin sen avulla voidaan tehdä suhteellista arviota veteen suspendoituneen kiintoaineksen määrästä. Mitattavaan sameuteen vaikuttaa eniten partikkelit, joiden halkaisija

on yhtä suuri valon aallonpituuden kanssa eli ne ovat halkaisijaltaan noin 0,4–0,7 μm . Mitä suurempi poikkeama partikkelien halkaisija on aallonpituudesta, sen vähemmän ne vaikuttavat sameuteen. Tarkasteltaessa käsittelemätöntä jätevettä veden sameudella ja suspendoituneen kokonaiskiintoaineen määrällä on harvoin korrelaatiota. Tästä huolimatta hyvin käsitellylle esim. laskeutetulle, suodatetulle sekä aktiivilieteprosessilla käsitellylle jätevedelle, sameuden ja kiintoainemäärän välillä on korrelaatio. (Metcalf & Eddy 2003)

Kemiallisella hapenkulutuksella (COD) mitataan orgaanisen materiaalin määrää jätevedessä, joka voidaan hapettaa kemiallisesti. COD on veden sisältämän orgaanisen materiaalin kuluttaman hapen määrä. Usein hapettimena käytetään kaliumdikromaattia, joka hapettaa orgaanisen aineksen tehokkaasti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Mitä suurempi veden kemiallinen hapenkulutus on, sitä suurempi on sen potentiaali aiheuttaa esim. ei-haluttuja muutoksia ympäristössä. (Sincero & Sincero 2003; Metcalf & Eddy 2003)

2.3 Teollisuuden jätevedestä poistettavat kolloidit ja niiden vuorovaikutuksia

Monet teollisuuden pesujätevedestä poistettavat epäpuhtaudet ovat vedessä kolloideina. Veden koaguloinnilla ja flokkulaatiolla pyritään erottamaan mm. nämä kolloidit vedestä. Kolloidien ominaisuuksien ja vuorovaikutusten ymmärtäminen on edellytyksenä koagulaation ja flokkulaation ymmärtämiselle.

Kolloidinen systeemi koostuu kahdesta faasista, jotka ovat dispersio ja dispersioliuos. Kumpikin näistä faaseista voi olla olomuodoiltaan kiinteä, neste tai kaasu. Koagulaatiossa ja flokkulaatiossa tärkein kolloidinen systeemi on pääasiassa kiinteä aine dispersoituneena veteen. (Sincero & Sincero 2003) Yksittäisten kolloidi-partikkeleiden kykyä pysyä erillisinä kokonaisuuksina eli dispersiotilassa nimitetään stabiilisuudeksi. Kolloidi-partikkelien stabiilius johtuu erilaisista voimista ja vuorovaikutuksista kiinteään ja nesteen välillä, kuten varauksista kolloidien pinnan ja nesteen välillä sekä kolloidin pintakerroksien hydraatiosta. (Bratby 2016)

2.3.1 Kolloidit

Kolloidinen materiaali pitää sisällään bakteerit, virukset, biopolymeerit, makromolekyylit, planktonit, siltit, mineraaliainekset sekä pienet kertymät saostunutta ja flokkuloitunutta ainesta (Bratby 2016). Käytännössä partikkelit jotka ovat halkaisijaltaan 10^{-6} – 10^{-3} mm, voidaan luokitella kolloideiksi. Kolloidien luonnollinen laskeuttaminen ei ole tehokasta, koska esim. partikkelin, jonka halkaisija on 10^{-5} mm laskeutuisi painovoiman avulla yhden millimetrin vuoden aikana. (Sincero & Sincero 2003)

Vesikemiassa kolloidit jaetaan kahteen luokkaa, jotka ovat hydrofobinen ja hydrofiilinen. Hydrofobinen nimitys tarkoittaa vettä hylkivää kolloidia. Tästä huolimatta hydrofobinen

kolloidi sisältää käytännössä määriteltävän rajapinnan kiinteän ja veden välillä. Yleisesti voidaan olettaa, että hydrofobiset partikkelit ovat epäorgaanisia. (Sincero & Sincero 2003) Hydrofobisia partikkeleita ovat esim. savet, kulta, ei-hydratoituneet metallioksidit, öljy ja hopeahalogenit. Hydrofiilinen nimitys tarkoittaa kolloidia, jota vesimolekyyli vetää puoleensa. Tällaiset kolloidit sisältävät usein polaarisia funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli-, karboksyyli- tai aminiryhmiä pinnassaan. Hydrofiilisten partikkeleiden funktionaaliset ryhmät sitovat vettä, ja vesimolekyylit liikkuvat partikkelien mukana. Hydrofiiliset partikkelit ovat useimmiten orgaanisia, esim. gelatiini, proteiinit, virukset ja bakteerit. Käytännössä vedessä olevia kolloididispersioita on vaikea jakaa hydrofiilisiin ja hydrofobisiin. Vesisysteemi voi koostua kummankin tyyppisistä kolloideista. Lisäksi kolloidit voivat vaihtaa tyyppiään jatkuvasti, ja pitää sisällään hydrofobisia sekä hydrofiilisiä alueita yhtä aikaa. (Bratby 2016)

2.3.2 Pintavaraus ja veden polaarisuus

Kolloidisten ja suspendoituneiden partikkeleiden tärkein sähköinen ominaisuus on niiden pintavaraus. Tämä partikkelien ominaisuus aiheuttaa sen, että ne voivat pysyä suspensiossa pitkiä aikoja muodostamatta kerääntymiä. (Davis 2010) Partikkelin pintavaraus voi syntyä neljän periaatteen kautta:

- ionisaatio,
- isomorfinen korvautuminen,
- kiinteän aineen pinnassa olevasta rakenteellisistä epätäydellisyydet,
- adsorptio vetysidoksien tai London-van der Waals voimien avulla. (Stumm & Morgan 1970; Bratby 2016)

Pintavaraus vaikuttaa kiinteän partikkelin ympärillä olevien sähköisesti varautuneiden hiukkasten jakautumiseen. Partikkelin pintavaraus hylkii saman varauksen omaavia ioneja ja vetää puoleensa vastakkaisen varauksen omaavia ioneja. Partikkelien pinnassa olevat sähköiset varaukset ovat pääasiainen syy partikkelien stabiiliuteen. Pintavaraukset voivat olla negatiivisia tai positiivisia, mutta vesifaasissa kolloidit ovat useimmiten negatiivisesti varautuneita. (Yong 1995) Hydrofobisten kolloidien pintavaraus muodostuu pääasiassa adsorboimalla ioneja nestemäisestä väliaineesta. Hydrofiiliset kolloidit taas muodostavat varauksen lähinnä polaaristen funktionaalisten ryhmien kautta. Tämän seurauksena hydrofiilisten kolloidien pintavaraus voi olla positiivinen, negatiivinen tai neutraali riippuen liuoksen pH:sta. (Sincero & Sincero 2003)

2.3.3 Sähköinen kaksoiskerros ja zetapotentiali

Sähköinen kaksoiskerros on malli, jota käytetään kuvaamaan ionista ympäristöstä sähköisesti varautuneen kolloidin lähistössä. Sähköinen kaksoiskerros syntyy nesteessä olevien

partikkeleiden pintavarauksien sekä lämpöliikkeestä tapahtuvan sekoittumisen yhdistelmästä. (Bratby 2016)

Sternin mallin mukaan sähköinen vuorovaikutus kolloidien ympäristössä jakautuu kahteen osaan, mistä johtuu sähköisen kaksoiskerroksen nimitys. Nämä kaksi kerrosta ovat nimeltään Sternin kerros sekä Gouyn-Chapmanin kerros. Kiinteä partikkeli omaa varauksen ja vetää puoleensa vastavarausten omaavia ioneja. Nämä partikkelin pintaan adsorboituvat ionit ja niiden väliset vuorovaikutukset ovat riittävän suuria vastustamaan satunnaista lämpöliikettä. Kyseiset partikkelit lasketaan kuuluviksi Sternin kerrokseen. Ionit, joiden ydin sijaitsee kauempana partikkelista kuin Sternin taso, lasketaan kuuluvaksi diffuusiokerrokseen eli Gouyn-Chapmanin kerrokseen. (Sincero & Sincero 2003; Bratby 2016)

Partikkelin pintavaraus sekä sähköinen kaksoiskerros aiheuttavat sen, että pinnan varauksen ja minkä tahansa suspendoituneessa liuoksessa olevan pisteen välillä voidaan mitata sähköistä potentiaalia. Sähköinen potentiaali Sternin kerroksen ja Gouyn-Chapmanin kerroksen rajapinnan sekä partikkelin pinnan välillä on nimeltään zetapotentiaali. Mitä suurempi tai negatiivisempi zetapotentiaali on, sitä suurempi on repulsiovoima ja stabiilimpi kolloidi on (Sincero & Sincero 2003). Kun zetapotentiaali lähestyy nollaa, partikkelit voivat helpommin lähestyä toisiaan lisäten todennäköisyyttä törmäyksille (Flynn 2009). Luonnonvesien kolloideissa zetapotentiaali on yleensä -14 – -30 mV, kun pH on 5–8.

Zetapotentiaalia voidaan käyttää kolloidien epästabiloimisen säätelyssä. Vaikka koagulantin annostelua voidaan säätää zetapotentiaalilla perusteella, käytännön panoskoheet ovat paras vaihtoehto koagulantin valinnassa. (Flynn 2009). Zetapotentiaali voidaan selvittää epäsuorasti mikroskoopin avulla laboratoriossa, mutta sillä on vain vähän käyttöä teollisuuden vedenkäsittelyprosessien säädössä. Zetapotentiaalilla voidaan mitata virtausvirtaa (streaming current), joka on laadullisesti suurin piirtein vertailukelpoinen zetapotentiaaliin (Flynn 2009). Virtausvirran mittauksessa partikkelit saatetaan liikkumattomiksi kapillaariputkessa tai suljetussa tilassa. Liikkumattomaan tilaan saatettujen partikkeleiden ohi virtaa vettä. Virtaavan veden mukana partikkelien pinnasta kulkeutuu adsorboituneet ionit, mikä aiheuttaa sähkövirran. Tämä virta on mahdollista mitata virtausvirtamittarilla. Teoriassa virtausvirran mittauksen on mahdollista antaa tietoa koaguloitiprosessin monitorointiin. Virtausvirtamittari vaatii kuitenkin toistuvaa huoltoa veden kulkureittien tukkeutumisen takia. Lisäksi analysoitavan vesinäytteen tulee olla saavuttanut tasapainotila koagulanttilisäyksen jäljiltä, jotta luotettava virtausvirran mitaus on mahdollista saavuttaa. Tyypillisesti tilan saavuttaminen kestää 5–10 minuuttia. Virtausvirtamittari on herkkä pH:n muutoksille. (Flynn 2009; Edney 2016; Fulbright et al. 2017)

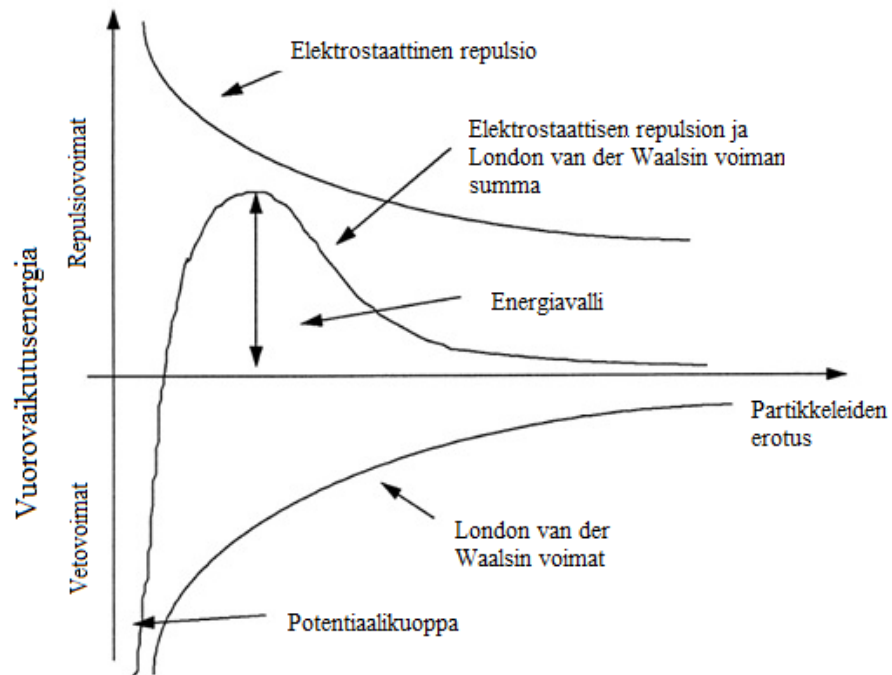
2.3.4 Kolloidien tasapaino

Sähköisen kaksoiskerros-teorian pohjalta Verwey and Overbeek, and Derjaguin and Landau kehittivät teorian, jossa kahden toisiaan lähestyvän hydrofobisen kolloidin stabiiliutta voidaan säätää. Tämä VODL-teoria ottaa huomioon London-van der Waal-voimat sekä sähköisten kaksoiskerrostojen päällekkäisyydestä aiheutuvat sähköiset repulsiivoimat. Lisäksi solvaatiovoima sekä steerinen vuorovaikutus vaikuttavat kolloidien tasapainoon. Solvaatiovoimaa ja steerisen vuorovaikutuksen toimintamekanismeja ei vielä ymmärretä täysin, minkä takia niitä ei tässä työssä käsitellä. Sen sijaan seuraavissa kappaleissa käsitellään vetovoimapotentiaali ja sähköiset repulsiivoimat. (Yong 1995; Flynn 2009)

Van der Waals määritteli vetovoimapotentiaalin koostuvan kolmesta vuorovaikutusvoimasta, jotka ovat suuntautumis- ja induktiovetovoima sekä dispersiovoima. Kahden molekyylin väliset London van der Waalsin vetovoimat ovat lyhyen kantaman voimia. Tarkasteltaessa molekyylijoukkoa London van der Waalsin voimat ovat suunnilleen yhteenlaskettavia. Tämän seurauksena kahden molekyylin väliset vetovoimat voidaan laskea summaamalla kaikkien niiden läheisyydessä olevien molekyyliparien vetovoimat. (Bratby 2016)

Repulsiivoimat johtuvat pääasiassa sähköisestä kaksoiskerroksesta. Nämä hylkivät vuorovaikutusvoimat muodostuvat, kun kaksi saman varauksen omaavaa partikkelia lähestyy toisiaan, ja sähköiset kaksoiskerrokset asettuvat limittäin. Tästä aiheutuva repulsiivoima estää partikkelien kerääntymien muodostumisen. Repulsiivoiman suuruus on riippuvainen partikkeleiden pintavarausten voimakkuudesta. Lisäksi repulsiioenergia on eksponentiaalinen funktio partikkelien välisen etäisyyden ja kaksoiskerroksen paksuuden suhteen. Siinä missä van der Waalsin voimat vaikuttavat vain partikkelien ollessa lähellä toisiaan, sähköiset vuorovaikutukset vaikuttavat myös niiden ollessa hieman kauempana. (Bratby 2016)

Kuvassa 1 nähdään, miten kahden varatun partikkelin välinen kokonaisvuorovaikutusenergia saavutetaan summaamalla niiden veto- ja repulsiivoimat.



Kuva 1. VODL-teorian esitys (*Flocculation modelling: a review 1999*)

3. KOAGULOINTI JA FLOKKULAATIO JÄTEVE- DENPUHDISTUKSESSA

Kemiallista saostusta voidaan käyttää poistamaan suurinta osaa teollisuuden pesujätevesien epäpuhtauksista. Vaikka kemiallista saostusta käytetään useassa erilaisessa prosessiyhdistelmässä, kaikissa sovelluksissa sen perustana on koagulaatio ja flokkulaatio. (Lindquist 2003) Taulukossa 2 annetaan suuntaa-antavia kemiallisen saostuksen tehokkuusarvoja teollisuuden pesujätevesille.

Taulukko 2. Kemiallisen käsittelyn tehokkuus teollisuuden pesujätevesille (Lindquist 2003)

Parametri	Kemialliselle käsittelyllä saavutettava vähenemä (%)
BOD ₅	10–60
COD	20–60
Suspendoitunut kiintoaine	60–90

Kemiallinen saostus jaetaan kahteen ilmiöön, jotka ovat koagulaatio ja flokkulaatio. Koaguloinnilla tarkoitetaan prosessia, jossa suspensio tai liuos saatetaan vakaasta tilasta epävakaiseen tilaan (Bratby 2016). Tämä saadaan aikaan aikaiseksi pienentämällä sähköisten repulsiivoimien ja vesirakenteen aiheuttamia voimia, jotka ylläpitävät kolloidien tasapainotilaa. Epätasapainotila voidaan saavuttaa lisäämällä suspensioon tai liuokseen primaarista koagulanttia. Tämän seurauksena kolloidit pystyvät lähentymään toisiaan riittävästi ja pysymään kerääntymänä. Koaguloinnin tehokkuuden kannalta on tärkeää, että koagulantti sekoitetaan tehokkaasti ja tasaisesti koko vesimassaan. Pikasekoitus on tärkeä osa koagulaatiota. Flokkulaatio tapahtuu välittömästi koagulaation jälkeen. Flokkulaatiossa epästabiloidut kolloidit lähestyvät toisiaan muodostaen partikkelikerääntymiä, jotka voidaan erottaa vedestä. Koagulaatio- ja flokkulaatioprosesseja voidaan tehostaa käyttämällä primaarisen koagulantin lisäksi koaguloinnin apuainetta, kuten polymeeriä. (Bratby 2016)

3.1 Koaguloinnin toimintamekanismit

Jätevesistä poistettavat partikkelit ovat usein hydrofobisia kolloideja. Näiden kolloidien epästabiloiminen ja sitä kautta erottaminen käsitetään usein perustuvan:

- tehollisen pintavarauksen pienentämiseen
- pintavarauksen vaikutusalueen pienentämiseen
- adsorboituneiden vesimolekyylien määrän pienentämiseen
- järjestäytyneen vesirakenteen alueen laajentamiseen.

Kolloidisten partikkelien epästabiloiminen ei siis perustu ainoastaan kolloidien pintavarauksien neutraloimiseen. Vaikka epästabiloitumisessa elektrostaattiset voimat on usein tärkeitä, jokin tai useampi muu mekanismeista saattaa olla hallitsevampi. Partikkelien koagulointi voi tapahtua neljän eri mekanismin kautta: kaksoiskerroksen kompressio, adsorptioepästabiloituminen, silloitus sekä saostuminen. Epästabiloituminen voi tapahtua yhdellä tai usealla edellä mainituista mekanismeista riippuen käytettävistä koagulantista ja olosuhteista. (Bratby 2016)

Sähköisen kaksoiskerroksen kompressio perustuu kaksoiskerroksen aiheuttamien repulsiivoimien pienentämiseen. Sähköisen kaksoiskerroksen kompressio-mekanismissa suspensiossa olevien kolloidien vastaionien voimakkuutta kasvatetaan niin, että kolloidien diffuusiokerroksen paksuus pienenee. Koagulantteja, jotka toimivat vain edellä mainitulla tavalla kutsutaan neutraaleiksi elektrolyyteiksi (indifferent elektrolytes). Neutraalit elektrolyytit ovat varauksellisia ioneita, joilla ei kuitenkaan ole erityistä vuorovaikutusta kolloidien pintojen kanssa esim. natriumkloridi. Neutraalien elektrolyyttien käyttäminen koaguloinnissa ei ole käytännössä tehokasta, koska epästabilointiin tarvittava suolamäärä on suuri. Epästabiloimiseen tarvittava neutraalin elektrolyytin konsentraatio ei ole riippuvainen partikkelien konsentraatiosta. Siirtyminen stabiilista tilasta epästabiiliin tilaan tapahtuu kapealla neutraalin elektrolyytin konsentraatiolla, eikä ylimääräisellä lisäyksellä neutraalia elektrolyyttiä ole vaikutusta epästabilointiin. (Yong 1995; Bratby 2016)

Adsorptioepästabilointi tapahtuu hyvin samalla tavalla kuin sähköisen kaksoiskerroksen kompressio. Erona kuitenkin on, että koagulantin vastaionit adsorboituvat kolloidien pintaan. Adsorption jälkeen vastaionit neutraloivat partikkelin pintavarausta tai jopa muuttavat sen kokonaisvarauksen vastakkaiseksi. Adsorptioepästabiloinnissa sopiva koagulantin annostus on tärkeä ja pienikin koagulanttilisäys voi olla riittävä epästabiloinnin saavuttamiseen. Koagulantin liian suuri pitoisuus voi aiheuttaa sen, että adsorptiota tapahtuu liiallisesti ja kolloidien varaus muuttuu päinvastaiseksi. Tämän seurauksena jo kerran epästabiloitunut suspensio voi stabiloitua uudestaan. (Yong 1995; Bratby 2016)

Silloitus perustuu myös koagulantin adsorptioon partikkelien pinnassa. Silloituksessa koagulantin pitkät polymeeriketjut adsorboituvat useisiin eri partikkeleihin sitoen ne toisiinsa. Tämän seurauksena epätasapaino liuoksessa tai suspensiossa lisääntyy. (Yong 1995; Bratby 2016) Silloitusmekanismi koostuu neljästä vaiheesta: polyelektrolyytin an-

nostelu suspensioon, adsorptio kiinteään ja nesteen rajapintaan, adsorboituneen polyelektrolyyttiketjun kompressio tai laskeutuminen sekä läheisten polyelektrolyytillä peittyneiden partikkeleiden yhteen kerääntyminen (Akers 1972a).

Neljäs koagulointimekanismi perustuu koagulantin muodostamaan saostumaan. Saostusmekanismia kutsutaan myös pyyhkäisykoagulaatioksi. Saostusmekanismissa koagulanttien hydrolyysireaktioiden saostustuotteet fyysisesti sitovat partikkeleita suspensiossa. Saostusmekanismissa koagulointiolosuhteet ovat tärkeitä, jotta koagulanttireaktiot synnyttävät saostumaa. Erityisesti koagulantin konsentraatio ja pH määrittelevät muodostuvat koaguloinninreaktioiden hydrolyysituotteet ja saostusmekanismin tehokkuuden. Sopivissa reaktio-olosuhteissa metallisuola siis hydrolysoituu muodostaen liukenematonta hyytelömäistä saostumaa. Suspensiossa tapahtuvan törmäysten takia metallihydroksidisakka muodostaa suurempia flokkeja sekä kietoutuu partikkelien muodostaen kerääntymiä. (Yong 1995; Bratby 2016)

3.2 Metallikoagulantit sekä niiden kemia vedenkäsittelyssä

Yleisimmin käytetyt metallikoagulantit voidaan jakaa joko alumiini- tai rautapohjaisiin. Kun alumiini- ja rautasuoloja lisätään liuokseen, ne reagoivat välittömästi vesimolekyylien sekä liuoksessa olevien ligandien kanssa. Tämän seurauksena syntyy metallikomplekseja, joiden syntymiseen erityisesti pH vaikuttaa. pH:n lisäksi kolloidikonsentraatio, koagulanttiannostus sekä lämpötila vaikuttavat metallisuolojen käyttöön vedenkäsittelyssä. Metallikoagulanttien kemialliset reaktiot ovat monimutkaisia, ja tässä luvussa esitetyt reaktiot ovat yksinkertaistettuja tarkoituksena esittää yleislaatuinen kuva reaktioista. (Yong 1995; Bratby 2016)

3.2.1 Metallikoagulantit

Metallisuolojen yleinen käyttö koagulanttina johtuu pääasiassa kohtuullisen helposta saatavuudesta sekä suhteellisen alhaisista kustannuksista. Metallikoagulanttien tehokkuus muodostuu pääasiassa kahdesta ominaisuudesta, jotka ovat moniytimisien varauksellisten kompleksien muodostaminen liuoksessa sekä tehokkaat adsorptio-ominaisuudet. (Yong 1995; Bratby 2016)

Markkinoilla on tarjolla useita erilaisia metallipohjaisia koagulantteja, joista yleisimmin käytettyjä ovat:

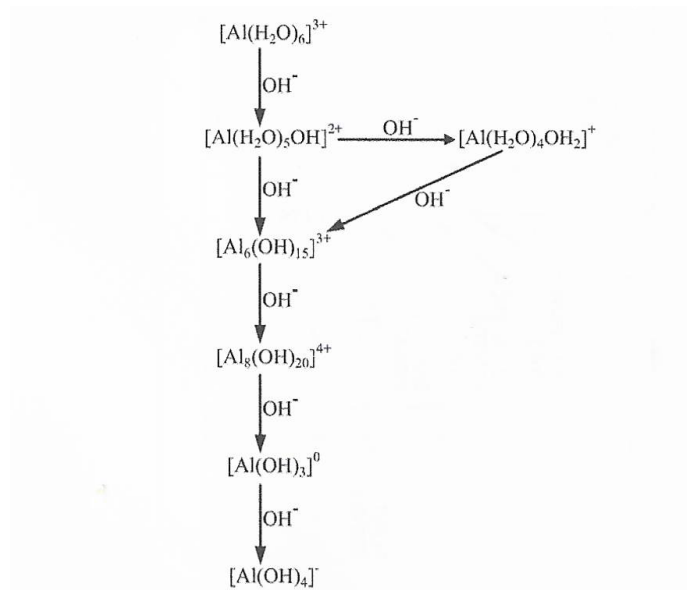
- alumiinisulfaatti,
- happamoitu alumiinisulfaatti,
- alumiinikloridi,
- esipolymerisoidut alumiinikoagulantit,
- rauta(III)sulfaatti,
- rauta(II)sulfaatti,
- rautakloridi,
- kloorattu rautasulfaatti,
- esipolymeroidut rautakoagulantit.

3.2.2 Hydraatio- ja korvautumisreaktiot

Lisättäessä alumiini- ja rautasuoloja liuokseen ne alkavat muodostaa välittömästi hydratoituneita reaktiotuotteita. Metallikoagulanttien hydrolyysiprosessi voidaan jakaa neljään vaiheeseen:

1. hydrolyysi yksi- ja kaksiytimisiksi tuotteiksi,
2. nopea reversiibeli kasvu pieniksi moniytimisiksi tuotteiksi,
3. hitaasti reagoivien suurten moniytimisten tuotteiden syntyminen,
4. kiinteän faasin saostuminen. (Dousma & de Bruyn 1978)

Vesimolekyyli on polaarinen, joten se vetää puoleensa positiivisen varauksen omavia metalli-ioneita (Sincero & Sincero 2003). Liuokseen lisäyksen alkuvaiheessa metalli-ionit muodostavatkin veden kanssa ns. trivalentti-ioneja, jotka ovat $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ja $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Tässä vaiheessa alumiinisuolaan on sitoutunut kuusi vesimolekyyliä vastaionien vielä puuttuessa. Trivalentti-ionien ulkopuolella on edelleen 10–12 muuta vesimolekyyliä, jotka ovat heikommilla vuorovaikutuksilla kiinni $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -ioniin. Käytännössä suurin osa vesimolekyyleistä konsentroidussa alumiinisulolaliuoksessa on sidoksissa alumiini-ioniin. (Lindquist 2003) Koska $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ tai $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -kompleksien metallikeskustomiin ei pysty enää yksinkertaisesti lisäämään ligandeja, reaktioiden jatkuminen edellyttää vesimolekyylin hydrolyysiä sekä korvautumisreaktiota. Näiden reaktioiden seurauksena kompleksin vesimolekyylit korvautuvat OH^- -ioneilla. Eräs hydrolyysi- ja korvautumisreaktioketju alumiinille on esitetty kuvassa 2. Kuvassa 2 esitetyt reaktiota tapahtuvat yhdestä seitsemään sekunnin sisällä. Epästabiloitumisen kannalta tärkeimmät hydrolyysituotteet muodostuvat jo murto-osasekunnissa. (Stumm & Morgan 1962; Sincero & Sincero 2003; Lindquist 2003; Bratby 2016)



Kuva 2. Alumiinin hydrolyysisreaktiot asteittain siitä hetkestä alkaen, kun metallisuola lisätään veteen (Stumm & Morgan 1962)

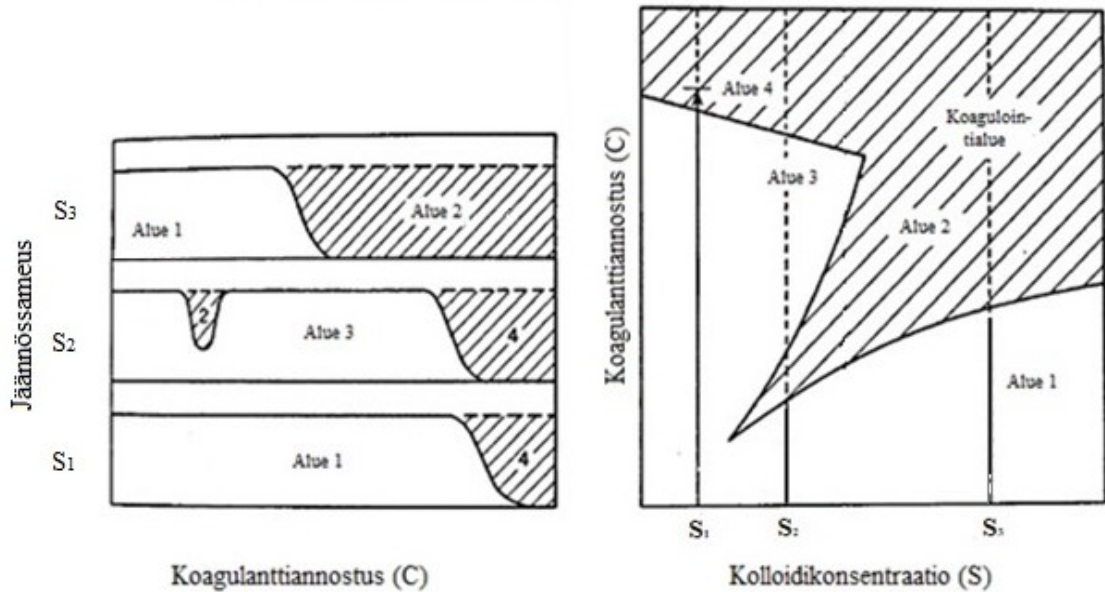
Alumiinin hydroksideilla on taipumus muodostaa polymerisoituneita komplekseja (kuva 2). Raudan hydroksidit muodostavat samankaltaisia polymerisoituneita komplekseja kuin alumiinin. Osa syntyneistä hydrolyysituotteista on yksiytimisiä ja osa useampiytimisiä. Tulee huomioida, että hydrolyysituotteita muodostuu monia erilaisia, ja kuvassa 2 on esitetty vain osa niistä. Lisäksi monet polymerisoituneet yhdisteet voivat olla lyhytaikaisia. (Sincero & Sincero 2003). $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ja $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ovat esimerkkejä alumiinikoagulantin polymerisoituneista tuotteista, joita voidaan pitää vakaina ja tehokkaina vedenkäsittelyssä. (Lindquist 2003) Kolloidisen systeemin epästabiloimisessa metallien polymerisoitumistuotteet ovat tärkeitä, sillä ne vaikuttavat voimakkaasti metallikoagulanttien adsorptiokykyyn. Mitä suurempi hydrolyysin aste, sitä suurempi adsorptiokyky on. (Stumm & Morgan 1962; Bratby 2016)

Vesiliuos sisältää monia erilaisia ligandeja, kuten Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , N^- , N_3^- , CO , NH_3 , jne. Tapahtuvat hydrolyysi- ja korvautumisreaktiot ovat käytännössä riippuvaisia mm. erilaisen ligandien pitoisuudesta liuoksessa, koagulantin lisäysoitoisuudesta sekä muista reaktioiden olosuhteista (Shin et al. 2008) Hydrofobisten kolloidien epästabiloimisessa H_2O - ja OH^- -ligandeja sisältävät kompleksit ovat tärkeitä. (Bratby 2016).

3.2.3 Kolloidi- sekä koagulanttikonsentraation vaikutus koagulointiin

Stumm ja O'Melia tutkivat kolloidi- ja koagulanttikonsentraation yhteyttä kolloidisysteemin tasapainoon ja koagulointimekanismiin. Kuvassa 3 esitetään heidän tutkimustensa

perusteella tehty diagrammi. Kuvassa olevat aluemerkinnyt kuvaavat stabiilia aluetta (alue 1), epästabiloitumisaluetta (alue 2), uudelleenstabiloitumisaluetta (alue 3), saostuskoaguloinnin aluetta (alue 4). Diagrammi on pätevä vain pH-alueelle 4,0–5,0. pH:n vaikutusta koagulaation käsitellään myöhemmin. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)



Kuva 3. Alueet kolloidisen suspension saostamiseen alumiinilla(III) tai raudalla(III), jotka kuvaavat kolloidien epästabiloitumista ja stabiloitumista (Stumm & O'Melia 1968)

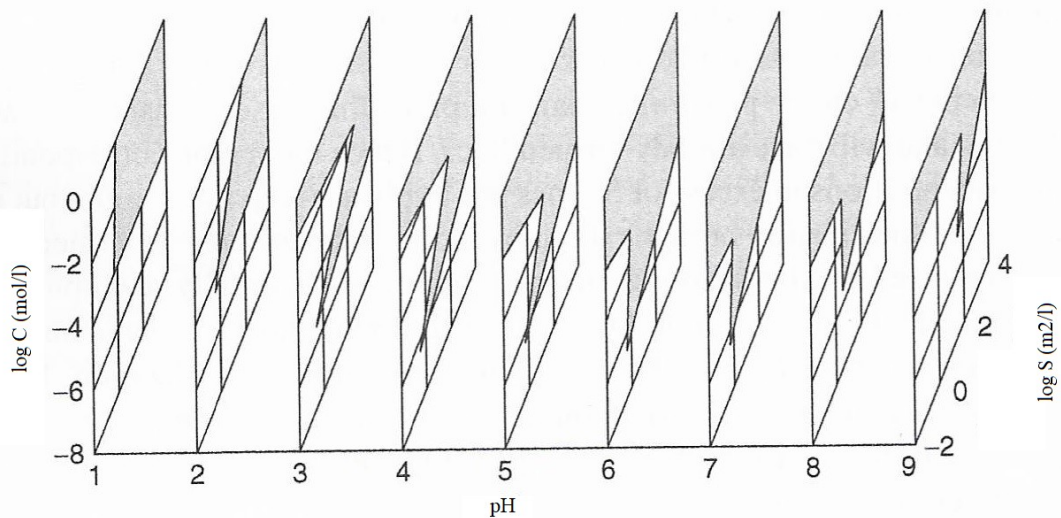
Kuvasta 3 nähdään, että kun kolloidikonsentraatio on erittäin pieni eli S_1 , koaguloituminen edellyttää suuren koagulanttiannostuksen. Tämä selittyy sillä, että partikkelien väliset kontaktimahdollisuudet ovat pienet. Vaikka metallikoagulanttia lisättäisiin sopiva stokiometrinen määrä, koagulantin adsorptio tapahtuu määrältään vähäisten kolloidien pintaan epätasaisesti. Tässä tapauksessa epästabiloituminen on mahdollista saavuttaa lisäämällä ylimäärin koagulanttia, jotta metallihydroksidisaostumaa muodostuu ja pääasiallinen koagulointimekanismi on saostus. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

Liuoksessa, jonka kolloidikonsentraatio on S_2 , partikkelien välisiä kontakteja on riittävästi epästabiloitumisen tapahtumiseen. Riittävä kolloidikontakti on käytännössä vähintään $1,0 \text{ m}^2/\text{l}$. Käytännössä pääasiallinen koagulointimekanismi näissä olosuhteissa on adsorptioepästabiloiminen. Kolloidikonsentraatiolla S_2 partikkelien määrä on kuitenkin vielä suhteessa pieni koagulantin määrään, mikä mahdollistaa uudelleenstabiloitumisen. Epästabiloituminen voidaan saavuttaa uudestaan kasvattamalla koagulanttipitoisuutta, minkä seurauksena muodostuu metallihydroksidisaostumaa ja koaguloituminen tapahtuu saostusmekanismin avulla. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

Kolloidikonsentraation ollessa S_3 , uudelleenstabiloitumista ei tapahdu. Epästabiloitumisen ensimmäinen vaihe tapahtuu aluksi sähköisen kaksoiskerroksen diffuusiokerroksen kompressiolla. Kun metallisuolan hydrolyysireaktiot etenevät ja suuremmat hydrolyysituotteet muodostuvat, partikkelin varauksien neutraloiminen tapahtuu enemmissä määrin adsorption avulla. Kuten aikaisemmissakin tilanteissa liiallinen adsorptio johtaa partikkelien varauksien muuttumiseen vastakkaiseksi. Tästä huolimatta kolloidikonsentraation ollessa suuri, partikkelit ovat niin läheisessä kanssakäymisessä keskenään, että flokit muodostuvat ennen kuin varaus ehtii muuttua vastakkaiseksi. Lisäksi suuri kolloidikonsentraatio aiheuttaa sen, että ylimääräinen lisäys koagulanttia ei johda saostusmekanismilla pääasiallisesti tapahtuvaan epästabilointiin vaan kaksoiskerroksen kompressioon. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

3.2.4 pH:n vaikutus koagulointiin

Epästabiloinnissa toimivien metallisuolojen hydrolyysituotteet ovat riippuvaisia pH:sta. (Bratby 2016) Optimaalisen koaguloinnin saavuttaminen edellyttää tehokkaimpien epästabiloivien hydrolyysituotteiden syntymistä. Tämän saavuttamisessa oikea pH on kriittinen. (Black & Chen 1965)



Kuva 4. Periaatteellinen kuvaus koaguloinnin toiminta-alueiden muutoksesta pH-arvon mukaan, kun negatiivisia kolloideja epästabiloidaan raudalla(III) (Stumm & O'Melia 1968)

Kuvassa 3 käsiteltiin kolloidikonsentraation ja koagulanttikonsentraation vaikutusta koagulointiin pH:ssä 4.0–5.0. Koagulointialueet muuttuvat, kun pH:ta muutetaan. Tämä on esitetty kuvassa 4.

Kuvasta 4 nähdään, että pH:n kasvattaminen välillä 3–5 johtaa kolloidikonsentraation ja kriittisen koagulanttikonsentraation käyrän kulmakertoimen kasvamiseen. Tästä voidaan tehdä päätelmä, että adsorbtiomekanismin tärkeys epästabiloinnissa lisääntyy pH:n kasvaessa välillä 3–5. Vertaamalla kuvia 3 ja 4 voidaan myös nähdä, että pH:n alueella 3–5 uudelleenstabiloituminen on mahdollista. Tämä on viite siitä, että tällä alueella epästabiloituminen perustuu adsorbtiioon. Uudelleenstabiloituminen perustuu kiinteän hydroksidisaostuman muodostamiseen ja saostusmekanismiin. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

Koagulointialueet ja niiden muutokset pH:n mukaan selittyvät myös metallikoagulanttien hydrolyysituotteiden varauksien muutoksina. Erittäin alhaisessa pH:ssa hydrolyysituotteina on hydratoituneita metalli-ioneita. Tämä johtaa siihen, että epästabiloituminen tapahtuu vain kaksoiskerroksen kompressiolla kolloidien vastaionien vahvuutta kasvattamalla. Kun pH:ta nostetaan kohti viittä, positiivisten hydrolyysituotteiden määrä lisääntyy. Lisäksi koagulanttiannostusta lisättäessä hydrolyysin määrä lisääntyy suhteessa matalampaan pH:ssa tapahtuvaan hydrolyysiin. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

pH:ta nostettaessa välille 5–6, pääasialliset hydrolyysituotteet ovat negatiivisia. Tällä pH-alueella uudelleenstabiloituminen perustuu silloitusmekanismeissa tapahtuvaan ylimääräiseen adsorbtiioon. Tarkasteltaessa koagulointia pH:n ollessa suurempi kuin kuusi, uudelleenstabiloitumista ei kuitenkaan enää tapahdu. Tämä voi selittyä sillä, että epästabiloituminen tapahtuu negatiivisten hydrolyysituotteiden silloitusmekanismeilla. Lisäksi kolloidikonsentraatiota kasvatettaessa negatiiviset hydrolyysituotteet muuttuvat jatkuvasti hydrolyysisaostumaksi. Kun systeemin pH kasvaa ja negatiivisuus lisääntyy välillä 6–9, tarvitaan enemmissä määrin suurempi koagulanttikonsentraatio epästabiloimiseen. (Stumm & O'Melia 1968; Bratby 2016)

pH:n muutokset eivät vaikuta koagulointiin ainoastaan koagulantin hydrolyysituotteiden kautta. pH vaikuttaa myös koaguloitaviin partikkeleihin. Monien vedessä olevien partikkeleiden pintavarauus on riippuvainen veden pH:sta. Mitä korkeampi pH, sitä negatiivisempi esim. proteiinien pintavarauus on. Tämän seurauksena sähköisten voimien käyttäminen hydrofobisten partikkelien epästabiloinnissa edellyttää suurempaa positiivisten koagulanttituotteiden varausmäärää korkeammassa pH:ssa. (Lindquist 2003)

3.2.5 Lämpötilan vaikutus koagulointiin

Morris ja Knocke totesivat, että kun pääasiallinen koagulointimekanismi on adsorptio, lämpötilalla ei ole suurta merkitystä. Toisaalta koaguloinnin tapahtuessa saostuksen ollessa pääasiallinen mekanismi, lämpötilalla oli suurempi vaikutus. Veden lämpötila vaikuttaa esim. metallihydroksidien liukoisuuteen (Bratby 2016). Morris ja Knocke sekä Hanson ja Cleasby huomasivat, että raudan muodostamat flokit olivat kestävämpiä kuin alumiiniflokit kaikissa lämpötiloissa. Alumiinipohjaisten flokkien sekä rautapohjaisten

flokkien kestävyys oli kuitenkin parempi 20 °C:ssa kuin 4 °C:ssa. (Morris & Knocke 1984; Hanson & Cleasby 1990)

3.2.6 Hydrofiilisten kolloidien epästabiloiminen

Kaikkia luvussa 3.1 esitettyjä koaguloitimenelmiä käytetään hydrofobisten kolloidien lisäksi hydrofiilisten kolloidien epästabiloimisessa. Nimityksestään huolimatta hydrofiilisiä kolloideja ympäröi hydratoituneet kerrokset. Hydrofiiliset partikkelit omaavat pintavarauksia, mutta hydratoituneiden kerroksien takia niitä ei voida epästabiloida perustuen sähköisen kaksoiskerroksen ohentamiselle adsorbtion kanssa tai ilman. (Bratby 2016)

Luvussa 2.3 esitettiin, että hydrofiiliset kolloidit sisältävät tiettyjä funktionaalisia ryhmiä ligandeina, joista esimerkkeinä ovat aromaattiset hydroksidit, karboksyyliit, fosfaatit ja aminoryhmät. Edellä mainituilla funktionaalisilla ryhmillä on pienempi vetovoima metallikoagulantin hydrolyysituotteisiin kuin hydroksidi-ionilla. Tästä huolimatta kasvattamalla metallikoagulantin pitoisuutta on mahdollista lisätä todennäköisyyksiä hydrofiilisten kolloidien epästabiloimiseen. Hydrofiilisten kolloidien epästabiloiminen vaatii suuremman koagulanttikonsentraation kuin hydrofobisten kolloidien. Lisäksi epästabiloituminen tapahtuu happamammissa olosuhteissa. Tämä viittaa siihen, että epästabiloituminen tapahtuu kolloidien funktionaalisten ryhmien ja metalli-ionien välisien reaktioiden välillä. (Bratby 2016)

3.3 Polymeerit jäteveden käsittelyssä

Ensimmäinen synteettinen orgaaninen polymeeri vedenkäsittelyssä hyväksyttiin käyttöön vuonna 1967. Vuonna 1985 USEPA oli hyväksynyt yli tuhat erilaista vedenkäsittelyn polymeerituotetta (Dentel et al. 1989). Nykyään polymeerejä käytetään melkein jokaisella vesi- ja jätevedenkäsittelylaitoksella, ja tarjolla olevia tuotteita on monia. Usein käytettävä polymeeri valitaan panostestien tai pilot-kokeiden, valmistajan suositusten tai muiden suositusten perusteella (Hendricks 2011). Tässä luvussa esitetään perusteita polymeerin valintaan teollisuuden pesujätevesien kemialliselle saostukselle polymeerien ominaisuuksien perusteella.

Polymeerejä voidaan annostella primäärisenä koagulanttina tai koaguloinnin apuaineena. Primäärinen koagulantti annostellaan yleensä epäorgaanisen koagulantin sijasta, ja apuaine annostellaan epäorgaanisen koagulantin lisäksi. Lisäksi polymeereista voidaan käyttää nimitystä flokkulantti, jolloin se lisätään juuri ennen flokkulaatiota. Tässä työssä käytetään nimitystä koagulaatioapuaine. (Bratby 2016)

3.3.1 Polymeerejä ja niiden ominaisuuksia

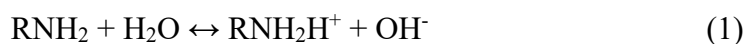
Polymeeri koostuu yksinkertaisista monomeereistä, jotka on polymerisoitu korkean molekyyli­massan omaaviksi aineiksi. (Metcalf & Eddy 2003) Yhdestä yksiköstä koostuva polymeeri on nimeltään homopolymeeri, ja useammasta yksiköstä koostuva on nimeltään kopolymeeri. Suurin osa polymeereistä on synteettisiä orgaanisia materiaaleja, mutta luonnossa esiintyy runsaasti erilaisia polymeerejä, joista joitakin on myös kaupallistettu (Flynn 2009). Polymeerien ominaisuudet vaihtelevat riippuen mm. varauksen voimakkuudesta ja sen tyypistä, molekyyli­massasta, rakenteesta sekä kaupallisesta muodosta.

Vedenkäsittelyssä yleisesti käytettyjä polymeerejä ovat esimerkiksi (Lindquist 2003):

- polyakryyliamidi eli PAM,
- polyamiinit,
- polydiallyylidimetyyliammoniumkloridi eli poly-DADMAC,
- polyeteeni­amiini,
- disyaanidiamidi polymeerit.

Polymeeri voi sisältää varauksia, jolloin se määritellään polyelektrolyytiksi. Positiivisia yksiköitä sisältäviä polymeerejä kutsutaan kationisiksi polymeereiksi, ja negatiivisia yksiköitä sisältäviä kutsutaan anionisiksi polymeereiksi. Lisäksi polymeerit voivat olla varauksettomia tai amfolyyttisiä. Polyelektrolyyttien kantama varaus on riippuvainen niiden funktionaalisten ryhmien ionisaatiosta, kopolymerisaatiosta tai korvausreaktioista. (Hendricks 2011; Bratby 2016) Vaikka varauksettomat polymeerit eivät periaatteessa ole polyelektrolyyttejä, niillä on useita samoja ominaisuuksia koaguloinnissa (Flynn 2009). Tässä työssä polymeerit-termillä viitataan polyelektrolyytteihin, jotka sisältävät myös varauksettomat polymeerit.

Kationiset polymeerit ovat usein joko polyamiineja tai kvarternäärisiä amiineja, joista polyamiinin reaktio veden kanssa on esitetty yhtälössä 1. Esitetystä hydrolyysireaktiosta nähdään, että korkeassa pH:ssa reaktiotasapaino siirtyy vasemmalle. Tämän seurauksena polymeeri muuttuu varauksettomaksi. Kvarternääriset amiinipolymeerit pystyvät pitämään positiivisen varauksensa laajemmalla pH-alueella, ja toimivat siten todennäköisemmin korkeassa pH:ssa. (Yong 1995; Flynn 2009)



Anionisten polymeerien rakenne pitää sisällään karboksyyli­ryhmän. Ryhmän ionisaatiossa syntyy vety-ioni. Tämän seurauksena matalassa pH:ssa reaktiotasapaino siirtyy yhtälössä 2 vasemmalle, jolloin anioninen polymeeri muuttuu varauksettomaksi. Anionisia polymeerejä ei tule sekoittaa samaan aikaan metallikoagulanttien kanssa, koska metalli-

ionit voivat saostaa negatiivisia polymeerejä. Lisäämällä anionista polymeeriä koaguloinnin jälkeen voidaan kuitenkin saavuttaa kestävämpi flokki kuin vain metallisuolan avulla. (Lindquist 2003; Flynn 2009)



Kationiset polymeerit on suunniteltu ensisijaisesti käytettäväksi matalammassa ja anioniset polymeerit korkeammassa pH:ssa. Tämä ei tarkoita, että ne eivät toimisi päinvastaisissa pH:ssa, vaan ne eivät ole enää ionisia. (Flynn 2009) Kationisten polymeerien käyttäminen yhdessä metallikoagulantin kanssa mahdollistaa vedenkäsittelyn korkeammassa pH:ssa pienentäen mahdollisesti metallikoagulantin pitoisuutta. Kun käsiteltävien vesien sameus on yli n. 500 NTU, sameuden poistossa primäärisenä koagulanttina on mahdollista käyttää ainoastaan kationista polymeeriä. Kun sameus on pienempi, metallikoagulanttia tulee käyttää tarvittaessa yhdessä kationisen polymeerin kanssa. (Lindquist 2003)

Polymeerien varaus on tärkeä ominaisuus, mutta ei ainoa niiden toimintaa säätelevä ominaisuus flokkulaatiossa ja koagulaatiossa. Polymeerin toiminta on riippuvainen myös mm. ionisesta voimakkuudesta, varaustiheydestä, hydrolyysin asteesta, molekyyli- ja ionimassasta sekä kaupallisella muodolla.

Polymeerin ionista voimakkuutta kasvattamalla voi lisätä adsorptiota ja usein tehostaa kolloidien epästabilointia. Lisäksi ionisen voimakkuuden kasvattaminen pienentää partikkelien välisten repulsiivoimien laajuutta ja partikkelit pääsevät liikkumaan lähemmäksi toisiaan. Vastavuoroisesti liian suuri ioninen voimakkuus vähentää polymeeriketjujen ulottuvuutta adsorptiovaiheessa. (Flynn 2009; Bratby 2016)

Polymeerin hydrolyysin aste sekä varaustiheys lisäävät repulsiivoimivaikutuksia keskenään, mikä johtaa polymeeriketjun laajempaan levittäytymiseen liuoksessa. Michaelsin mukaan optimaalisin hydrolyysiaste on 33 % (Michaels 1954). Liian suuri varaustiheys kuitenkin pienentää adsorption määrää. Polymeerien ominaisuuksista myös mm. geometria on tärkeä huomioida, sillä joissain tapauksissa polymeerin geometria voi heikentää huomattavasti polymeerin tehokkuutta. (Hendricks 2011; Bratby 2016)

Polymeerin molekyyli- ja painolla voidaan kuvata polymeerien polymerisaation määrää. Käytännössä mitä suurempi molekyyli- ja paino sen pitkäketjuisempi polymeeri. Molekyyli- ja paino voi vaihdella lyhyestä alle 10^4 g/mol aina 10^7 g/mol asti. (Yong 1995) Yleisesti mitä suurempi polymeeri on molekyyli- ja painoltaan, sitä suurempia, väljästi pakkaantuneempia ja heikompia flokkeja polymeerin avulla saadaan aikaan (Wakeman & Tarleton 1999).

Kaupallista polymeerejä on tarjolla liuoksena, emulsiona tai kuivatavarana. Liuoksena olevat polymeerit ovat koostumukseltaan 10–50% aktiivista polymeeristä materiaalia vesifaasissa. Liuospolymeerit ovat amiineja ollen kationisia polymeerejä. Emulsiopolymeerit

meeri taas ovat pieniä polymeeripisaroista ja vettä, jotka ovat öljyhiilivety faasissa. Emulsiopolymeeri voi sisältää eri varauksia siten, että aktiivista polymeeriä on yleensä 10–60 %. Kuivapolymeeriä on markkinoilla useassa eri muodossa, ja sen etu muihin edellä mainittuihin polymeerimuotoihin on jopa kahden vuoden käyttöikä. Kuivapolymeerit ovat koostumukseltaan yleensä 80–95 % aktiivista polymeeriä. (Yong 1995)

3.3.2 Polymeerien reaktiomekanismit

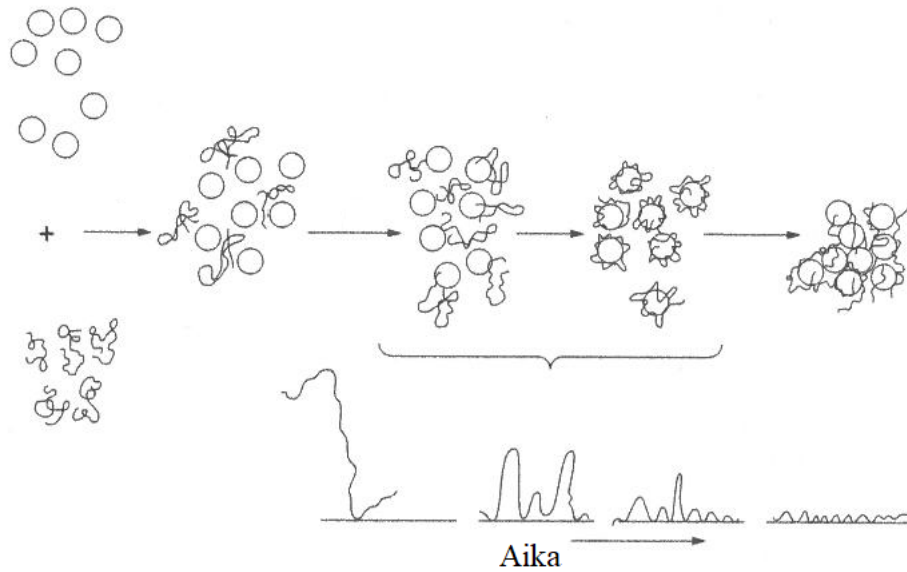
Metallisuolojen kemiallisten reaktioiden tapaan myös polymeerien reaktiot ovat monimutkaisia. Polymeerien avulla tehtävät epästabilointimekanismit voidaan kuitenkin esittää silloitusmekanismina ja elektrostaattisena sidos-mekanismina. (Bratby 2016) Kyseiset mekanismit on esitelty luvussa 3.1. Kumpikin epästabilointimekanismi pohjautuu adsorptiolle, minkä takia adsorption vaikutusta polymeerien reaktiomekanismeja tarkastellaan ennen itse mekanismien esittämistä tässä luvussa.

Adsorption kannalta tärkein tekijä on adsorptiopaikkojen määrä polymeeriketjujen ja partikkeleiden välillä. Adsorptiopaikkojen määrä on riippuvainen polymeerikonsentraatiosta sekä partikkeleiden määrästä. Liian suuri polymeerikonsentraatio suhteessa partikkeleiden määrään johtaa liian monen adsorptiopaikan käyttämiseen partikkelissa ja aiheuttaa uudelleenstabiloitumisen. Adsorptiomekanismi on vuorostaan riippuvainen partikkelin pinnan ominaisuuksista sekä polymeerin kemiallisista ominaisuuksista. Adsorptio on voimakkainta polymeerin lisäyksen alkuvaiheessa, jolloin polymeeriketju on vasta osittain adsorboitunut ja levittänyt laajemmin nestefaasiin. Adsorption lisääntyessä polymeeriketju painuu kasaan, ja ketjun kontaktimahdollisuudet adsorptioon vähenevät. Polymeerin adsorptio partikkelin pintaan on useimmiten palautumaton reaktio, ja se tapahtuu yleensä nopeammin verrattuna diffuusionopeuteen. Polymeeriä lisättäessä suspensioon on tärkeää, että sekoitus tapahtuu tasaisesti suspensiossa sekä mahdollisimman nopeasti ja tehokkaasti. (Yong 1995; Bratby 2016)

Polymeerien silloitusmekanismeissa kolloidien epästabiloimiseksi polymeeriketjut adsorboituvat läheisten kolloidien pintaan ja sitovat ne yhteen. Mekanismin vaiheet ovat:

- polyelektrolyytin dispersio suspensioon,
- adsorptio kiinteän ja nesteen välisessä rajapinnassa,
- adsorboituneiden polymeeriketjujen kompressia tai laskeutuminen,
- polyelektrolyyttien peittämien partikkelien törmäykset ja flokkikerääntymien muodostuminen. (Akers 1972b)

Edellä mainitut silloituksen vaiheet on esitetty myös kuvassa 5.



Kuva 5. Polymeerin silloitusmekanismin vaiheet lähtien polymeerin lisäyshetkestä veteen (Akers 1972b)

Korkean molekyyli­massan omaavia polymeerejä käytetään kasvattamaan silloitusmekanismia. Pitkäketjuiset molekyyli­ketjut ulottuvat pitkälle liuoksessa ja muodostavat adsorption kautta siltoja laajalle alueelle. Liian suuri polymeeripitoisuus johtaa kuitenkin siihen, että partikkeli peittyy täysin polymeeriketjuihin, eikä vapaita funktionaalisia ryhmiä enää ole sitoutua muiden partikkeleiden kanssa. (Wakeman & Tarleton 1999)

Silloitusmekanismi selittää pääasiassa varauksettomien ja anionisten polymeerien käytön negatiivisten kolloidien koaguloinnissa. Polymeerin käyttöä niiden vastaionien koaguloinnissa silloitusmekanismi ei kuitenkaan pysty täysin selittämään. Silloitusmekanismin täydentämiseksi mm. Gregory ehdotti elektrostaattista sidosmekanismia. Käytännössä elektrostaattisissa sidosmekanismeissa pitkät polymeeriketjut adsorboituvat laajalti liuoksessa oleviin partikkeleihin muodostaen suljettuja silmukoita. Epästabiloituminen tapahtuu, kun muodostuneet lähekkäin olevat pitkät varausketjut asettuvat niin, että ilmenee voimakas elektrostaattinen vetovoima. (Gregory 1973) Sternin tasossa adsorboituneet vastaionit pienentävät partikkelien välistä repulsiopotentiaalienergiaa. Elektrostaattinen sidosmekanismi on samankaltainen kuin aikaisemmin käsitelty sähköisen kaksoiskerroksen kompressio metallikoagulanteilla (Bratby 2016).

3.3.3 Polymeerit koagulanttina ja koagulaation apuaineena

Polymeeriä voidaan käyttää koagulanttina metallisuolan sijasta tai koagulaatioapuaineena. Polymeerin ollessa koagulanttina epästabiloituminen tapahtuu vain polymeerin avulla. Kun polymeeriä käytetään koagulaation apuaineena, sen tavoitteena on paranta-

maan syntyneiden flokkien ominaisuuksia. Polymeerin kummassakin käyttötarkoituksessa polymeerien diffuusionopeudet ovat hitaita, mikä nostaa veden viskositeettia. Tämän takia polymeeri tulee dispersioida veteen mekaanisesti. Tämä voidaan saavuttaa lyhyellä ja voimakkaalla sekoituksella. (Wakeman & Tarleton 1999) Vaikka polymeeriliäyksen aikana sekoituksen tulee olla voimakas, pitkäaikainen ja voimakas sekoitus estää tehokkaasti silloittumisen. (Bratby 2016)

Polymeerikoagulantteilla pyritään saavuttamaan seuraavia etuja verrattuna metallikoagulantteihin:

- lietteen määrän pienentäminen,
- pH:n säätöä ei välttämättä tarvita,
- parempi flokkien kestävyys,
- helpompi varastointi,
- polymeerien ominaisuuksien muokkaaminen asiakkaalle. (Ebeling et al. 2005)

Toisaalta polymeerit ovat usein spesifisiä, eli käytettävä polymeeri voi epästabiloida vain valikoituja epäpuhtauksia jättäen muut stabiiliin tilaan. Tämän seurauksena vedenkäsittely saattaa olla puutteellinen joidenkin epäpuhtauksien osalta. Lisäksi polymeereillä on matala kestävyys hapettaville aineille ja lyhyt käyttöikä. (Bratby 2016) Polymeerin käyttö koagulanttina on siis riippuvainen käsiteltävästä vedestä.

Polymeerejä käytetään yleisesti koaguloinnin apuaineena, jolloin sen tarkoituksena ei ole kolloidien epästabilointi. Sen sijaan tarkoituksena on tehostaa flokkulaatiota muuttamalla flokkien ominaisuuksia. Apuaineen avulla voidaan muuttaa flokkien kokoa, leikkauslujuutta tai laskeutusominaisuuksia. Tämän seurauksena on mahdollista parantaa flokkien laskeutumista ja suodatusta tai vähentää primäärisen koagulantin tarvetta. Optimaalisessa tilanteessa tavoitteet voidaan saavuttaa samalla polymeeripitoisuudella. Käytännössä polymeerin lisäys ei välttämättä kuitenkaan pienennä epästabilointiin tarvittavaa primäärisen koagulantin määrää, koska sillä ei pyritä vaikuttamaan epästabilointiin. (Hendricks 2011; Bratby 2016)

Useimmiten metallisuolan ollessa primäärinen koagulantti, anioninen polymeeri on hyödyllisin koaguloinnin apuaineena. Gregory esittää syyksi sen että, koaguloinnin jäljiltä partikkelien pintavaraukset voivat olla positiivisia. Sopiva anionisen polymeerin lisäys muuttaa positiivista pintavarausta lähemmäksi neutraalia. Tyypillisesti polymeerin pitoisuus metallisuolan apuaineena on 0,5–1,5 mg/l, mutta jopa 10 mg/l:n lisäystä raportoitu. (Gregory 1977; Bratby 2016)

3.4 Koaguloinnin aikainen pikasekoitus

Koaguloituvaiheen pikasekoitus on tärkeä osa koagulaatio- ja flokkulaatioprosessissa. Tässä vaiheessa epästabiloituminen tapahtuu ja primääriset flokit muodostuvat (Bratby

2016). Koaguloituvaiheen pikasekoituksen tarkoituksena on varmistaa, että koagulantti sekoittuu tasaisesti koko liuokseen. Sekoituksen tulee olla voimakas, jotta koagulantti päätyy kontaktiin partikkelien kanssa ennen kuin reaktiot tapahtuvat. Jos pikasekoitus ei ole riittävä, osa partikkeleista käsitellään liiallisesti koagulantilla, osaa ei käsitellä ollenkaan tai liian vähän. (Hudson & Wolfner 1967)

Koaguloinnin pikasekoituksen tärkeyttä voidaan selvittää tarkastelemalla koagulaation reaktiokinetiikkaa. Koaguloinnissa adsorptioreaktiot tapahtuvat mikrosekuntien sisällä koagulanttilisäyksestä ilman polymerisoitumista. Jos polymerisoitumista esiintyy, adsorptio tapahtuu sekunnissa. Amirtharajah ja Mills osoittivat myös, että epästabiloimisen kannalta tärkeimmät metallikoagulanttien hydrolyysituotteet muodostuvat 0,01–1,0 sekunnissa (Amirtharajah & Mills 1982). Alumiinihydroksidisaostuman muodostuminen ja sitä kautta epästabiloituminen silloitusmekanismin avulla on kuitenkin hitaampi reaktio, joka tapahtuu 1–7 sekunnissa (Letterman et al. 1973).

Edellä esitettyjen huomioiden perusteella voidaan päätellä, että koaguloitimekanismi vaikuttaa sekoituksen vaatimukseen. Monet tutkimukset eivät kuitenkaan ota huomioon koaguloitimekanismeja suhteessa sekoituksen voimakkuuteen ja keston, mikä on johtanut erilaisiin pikasekoituksen suunnitteluparametreihin kirjallisuudessa (Amirtharajah & Mills 1982). Yleisesti pikasekoituslaitteistot on suunniteltu 10–60 sekunnin viipymäajalla sekä nopeusgradientilla, joka on 300–1000 s⁻¹ (Morrow & Rausch 1974). Pikasekoitukselta vaadittava kesto on riippuvainen koagulanttiannostuksesta sekä nopeusgradientista. Mitä suurempi on koagulanttiannostus ja nopeusgradientti, sen lyhyempi on vaadittava pikasekoitusaika. Pikasekoituksen tehokkuus ei kuitenkaan parane, kun pikasekoitus ylittää kestoaltaan viisi sekuntia (Letterman et al. 1973). Kun nopeusgradientti on suurempi kuin 1000 s⁻¹, se voi johtaa flokkien altistumiseen liian suurille leikkausvoimille ja viivästyttää flokkien muodostumista flokkulaatiovaiheessa (Morrow & Rausch 1974). Nopeusgradientista ja viipymäajasta huolimatta sekoituksen laatu koaguloitihetkellä sekä se miten koagulantti annostellaan prosessivirtaan, ovat vähintään yhtä tärkeässä roolissa useissa pikasekoituksen sovelluksissa kuin nopeusgradientti (Vrale & Jorden 1971).

Pikasekoituslaitteet voidaan jakaa sekoitusreaktoreihin, osittaisiin sekoitusreaktoreihin, sekä tulppavirtauslaitteisiin. Sekoitusreaktoreiden puutteina on se, että epästabiloitavien partikkelien viipymäaika niissä ei ole tasainen. Osa epästabiloitavista partikkeleista siirtyy seuraavaan vaiheeseen välittömästi sekoitusreaktorista, ja osa jää kiertämään pidemmäksi aikaa reaktoriin. Tämä voi johtaa liialliseen hydrolyysiin, liialliseen tai liian vähäiseen adsorptioon, mitkä heikentävät epästabiloitumista. Tulppavirtauslaitteet ovat suosituimpia vaihtoehtoja pikasekoituksen suunnittelussa. Tulppavirtauslaitteessa nopeusgradienttia ei kuitenkaan ole mahdollista säätää. Koska säätömahdollisuutta ei ole, tulppavirtauslaite tulee olla suunniteltu ja valmistettu huolellisesti vaadittuihin sekoitusolosuhteisiin. (Vrale & Jorden 1971; Bratby 2016).

3.5 Flokkulaatio

Smoluchowski havaitsi vuonna 1917, että nestemolekyylien törmäykset johtavat nesteessä olevien pienten partikkelien törmäyksiin. Lisäksi Langelier huomasi, että veden sekoittaminen sai aikaiseksi nopeusgradientin, joka johti partikkelien törmäyksiin. Nämä havainnot tarjosivat pohjan flokkulaatiomekanismeille. (Davis 2010)

Flokkulaatio on prosessi, jossa epästabiloidut partikkelit muodostavat kerääntymiä. Flokkulaatio koostuu siitä, että partikkelit lähestyvät toisiaan riittävästi, muodostavat fyysisen kontaktin sekä muodostavat suurempia kertymiä. Prosessin voi jakaa myös kahteen osaan, jotka ovat kulkeutuminen ja kiinnittyminen. Kulkeutumisvaihe koostuu perikineettisestä flokkulaatiosta ja ortokineettisestä flokkulaatiosta. Kiinnittyminen puolestaan on riippuvainen partikkelien ominaisuuksista, joita on usein muutetta sopiviksi koagulantilla ja koagulantin apuaineilla. (Flocculation modelling: a review 1999; Bratby 2016)

3.5.1 Perikineettinen flokkulaatio

Perikineettinen flokkulaatio perustuu Brownin liikkeeseen eli molekyylien lämmöstä aiheutuvaan satunnaiseen liikkeeseen. Perikineettinen flokkulaatio aiheutuu välittömästi kolloidien epästabiloitumisen jälkeen. Perikineettinen flokkulaatio on kestoltaan vain muutamia sekunteja, koska partikkelikerääntymien koko rajoittaa Brownin liikkeen vaikutusta. (Bratby 2016)

Perikineettistä flokkulaatiota nimitetään myös mikroflokkulaatioksi, koska se on pätevä vain pienille partikkeleille. Perikineettinen flokkulaatio pystyy muodostamaan partikkelikerääntymiä partikkeleista, joiden halkaisija on alle 0,1 μm . Muutaman sekunnin perikineettisen flokkulaation jälkeen partikkelikerääntymien koko vaihtelee välillä 1 μm ja 100 μm . (Mackenzie L. Davis 2010)

3.5.2 Ortokineettinen flokkulaatio

Perikineettisen flokkulaation jälkeen partikkelien välisiä törmäyksiä on mahdollista saada aikaan vain lisäämällä liikettä nesteessä aiheutetulla nopeuden muutoksella. Ortokineettinen flokkulaatio aiheutuu aikaansaadusta nopeusgradientista nesteessä. Nopeusgradientti voidaan saada aikaiseksi monella tavalla kuten mekaanisella sekoittamisella, nesteen virtaussuunnan muuttamisella ja partikkelien poikkeavilla laskeutumisnopeuksilla. Nopeusgradientilla nesteessä on tarkoitus lisätä partikkelien mahdollisuuksia kontakteihin keskenään. Nopeusgradientti on määritelty luvussa 3.5.3. (Bratby 2016)

Mitä suurempi on nopeusgradientti, sitä enemmän partikkeleilla on mahdollisuuksia kontakteihin. Toisaalta nopeusgradientin kasvaessa jo syntyneiden partikkelikerääntymien

rikkoutuminen lisääntyy. Nopeusgradienttia lisättäessä tulee ottaa huomioon flokkulaatioaika. Pieni nopeusgradientti vaatii pitkän flokkulaatioajan partikkelien syntymiseen mutta johtaa suurempien flokkien syntymiseen. (Bratby 2016)

Toisin kuin perikineettinen flokkulaatio, ortokineettinen flokkulaatio on tarkoitettu suurempien partikkelikertymien muodostamiseen. Tästä johtuen ortokineettistä flokkulaatiota kutsutaan myös makroflotaatioksi. Flokkuloitavien partikkelien halkaisija on tällöin suurempi kuin 1 μm . (Mackenzie L. Davis 2010)

3.5.3 Flokkulaation mallintaminen ja suunnittelu

Flokkulaatiota on yritetty kuvata monilla erilaisilla matemaattisilla malleilla, jotka perustuvat Smoluchowskin vuonna 1917 laatimaan malliin. Esitetyillä malleilla on useita puutteita. Perikineettisen mallinnuksen puutteena on se, että kokeelliset mallit idealistisille partikkeleille edustavat harvoin todellisia flokkulaatiosysteemejä. Lisäksi mallit keskittyvät mikroskooppisten partikkelien käyttäytymiseen, joten niistä on erittäin vaikea vetää yhteyksiä todellisiin prosessiparametreihin. Ortokineettisen flokkulaation mallinnuksessa suurin puute on, että flokkien rikkoutumista ei oteta huomioon. (Flocculation modelling: a review 1999)

Vaikka flokkulaation malleissa on puutteita, kokonaisflokkulaation tehokkuutta voidaan parhaiten esittää onnistuneiden törmäysten asteella, joka on esitetty kaavassa 3.

$$\text{flokulaation aste} = \alpha\beta(i, j)n_i n_j \quad (3)$$

missä α on törmäystehokkuus, $\beta(i, j)$ on partikkelien i ja j välinen törmäystaajuus, n_i on partikkelin i konsentraatio ja n_j on partikkelin j konsentraatio. (Flocculation modelling: a review 1999)

Yhtälössä 3 esiintyvät α ja β ovat riippuvaisia monesta tekijästä, kuten partikkelien ominaisuuksista, epästabilointimekanismista, sekoitusominaisuuksista, jne. Melkein kaikki flokkulaatiota kuvaavat mallit perustuvat kyseiseen yhtälöön. Flokkulaation käytännön suunnittelussa voidaan usein ottaa huomioon vain nopeusgradientti ja flokkulaation kesto. Nämä parametrit sisältävät partikkelikeräntymien syntymisen sekä rikkoutumisen nopeuden ja määrän. (Flocculation modelling: a review 1999; Bratby 2016) Käytännössä flokkulaation suunnittelussa pyritään maksimoimaan flokkien kontaktit keskenään altistamatta niitä kuitenkaan liian suurille leikkausvoimille.

Camp määritteli nopeusgradientin, joka kuvaa flokkulaatiota turbulenttisissa olosuhteissa. Vaikka nopeusgradienttia käytetään suunnitteluparametrinä, sen rajoitukset tulee tiedostaa. Nopeusgradientti ei ole yleispätevä parametri vaan mm. sekoituslaitteiston geometria ja tyyppi tulee huomioida. Nopeusgradientti on määritelty kaavassa 4.

$$G = \sqrt{\frac{W}{\mu}} \quad (4)$$

missä μ on absoluuttinen viskositeetti, G on nopeusgradientti ja W on keskiarvo leikkausvoimien tehosta jaettuna tilavuudella. (Camp 1946)

Flokkulaation suunnittelun edellytyksenä on perusteellinen koejakso. Flokkulaation suunnittelussa tulee tiedostaa tulevan veden laatu, epästabilointimenetelmät ja mahdollinen koaguloinnin apuaine (Bratby 2016). Flokkulaation tehokkuus havaitaan käsitellyn veden hyvänä laatuna. Flokkien ja niiden muodostumisen tarkastelu visuaalisesti ei ole riittävä flokkulaation tehokkuutta arvioitaessa. Monissa tapauksissa tehokkaan flokkulaation muodostama pienikokoinen flokki muodostaa parempilaatuista käsiteltyä vettä, kuin kevyellä flokkulaatiolla saatu isokokoinen flokki. (Hudson & Wolfner 1967)

Flokkulaatio voidaan toteuttaa useilla tavalla kuten kavennetulla kammiolla (baffled chambers), putkiflokkulaattorilla, pyörivillä lavoilla, ilman syötön avulla tai edestakaisin liikkuvilla lavoilla (Bratby 2016). Toteutusta valittaessa tulee tiedostaa huollon tarve, kustannukset, partikkeleiden viipymääjat sekä aikojen epätasaisuus, tilankäyttö, nopeusgradientti ja painehäviöt.

4. MUITA JÄTEVEDEN KOAGULAATIOON JA FLOKKULAATIOON VAIKUTTAVIA ASIOITA

Koagulaatio ja flokkulaatio ovat riippuvaisia monesta muuttujasta. Aikaisemmissa luvuissa on käyty läpi tärkeimpiä yleisiä teollisen pesujäteveden koagulaatioon ja flokkulaatioon vaikuttavia tekijöitä. Tässä luvussa käydään läpi muita erityisesti tämän tutkimuksen puhdistamolla esiintyneitä tekijöitä.

Teollinen pesuvesi voi vaahdota. Pitkäaikainen vaahtoaminen voi aiheuttaa ongelmia prosesseissa, mutta joissakin teollisuuden prosesseissa vaahtoaminen on haluttu ilmiö. Vaahto voi vaikeuttaa esim. flokin muodostumista, minkä seurauksena vaahtoamista voi olla tarpeen hallita esim. vaahtonestokemikaaleilla. Flotaatiossa vaahtoamista käytetään sen sijaan hyväksi. Vedenkäsittelyn flotaatiossa veteen muodostetaan pieniä kuplia, jonka avulla epäpuhtauksia voidaan erottaa vedestä.

4.1 Vaahtoaminen ja vaahtonestokemikaalit

Vaahtoa käytetään hyväksi monessa teollisuudessa kuten paperiteollisuudessa, fermentaatiossa, kaivosteollisuudessa, elintarviketeollisuudessa, jne. Usein vaahtoaminen aiheuttaa ongelmia prosesseissa, mistä johtuen vaahton määrää säädellään kemiallisesti. Vaahtoaminen voi vähentää laitteiden, sekoitusten ja pesujen tehokkuutta. Lisäksi vaahtoaminen saattaa aiheuttaa virhettä erilaisiin mittalaitteisiin, sekä täyttää operointitilat kuten erilaiset suodattimet, lietesäiliöt ja saostussäiliöt. (Exerowa & Kruglyakov 1998)

Vaahtoamisesta on kehitetty monia erilaisia teorioita. Tästä huolimatta monia ilmiöitä, kuten ohutkalvoisen vaahton stabiiliutta ja vaahton kuivumista ei ole vielä ymmärretty. Luonnollisesti tämän seurauksena vaahtonestoaineiden toimintaperiaatettakaan ei ole vielä mahdollista täysin ymmärtää. Monet teoriat ovat virheellisiä ja spekulioivia. Lisäksi monet teollisuudessa vaahtoamista aiheuttavia aineita ei tiedetä. (Pugh 1996) Seuraavissa kappaleissa käsitellään vaahtoamista ja vaahtonestoaineita pintapuolisesti pohjautuen siihen tietoon, mistä kirjallisuus on varma.

Vaahto on kuplia, jotka ovat kontaktissa keskenään. Kupla muodostuu usein voimakkaan sekä nopean nesteiden ja ilman välisen kontaktipinnan kasvamisen takia. (Karakashev & Grozdanova 2012) Vaahton syntymisen alkuvaiheessa sen nesteosuus pienenee nopeasti eli vaahto kuivaa. Tämän seurauksena vaahto voi hajota nopeasti tai muuttua pysyvämmäksi. Nesteiden ja ilman kontaktipinta voi kasvaa monella eri tavalla kuten kuplittamalla, sekoittamalla, kemiallisen reaktion avulla, jne. Vaahton muodostuminen on riippuvainen mm. vaahton reologiasta, vaahtokuplien välisistä vuorovaikutuksista ja Gibbsin elastisuudesta. (Karakashev & Grozdanova 2012) Mikään puhdas neste ei vaahtoa ilman, että

jokin pinta-aktiivinen aine on läsnä. Pinta-aktiivisia aineita kutsutaan myös surfaktanteiksi. (Exerowa & Kruglyakov 1998)

Pinta-aktiivinen aine vesifaasissa voi olla partikkeleja, polymeerejä, epäorgaanisista suoloista adsorboituneita kationeja tai anioneja, jne. Aineille on yhteistä se, että ne sisältävät hydrofobisen ryhmän sekä hydrofiilisen ryhmän. Käytännössä pieni pitoisuus, kuten 10^{-9} M pinta-aktiivista ainetta riittää aiheuttamaan vaahtoamista. (Pugh 1996; Exerowa & Kruglyakov 1998). Vaahdon syntyessä nesteen ja kaasun kontaktipinta kasvaa, ja liuenneet surfaktantit diffusoituvat rajapintaa kohti muodostaen adsorboituneen kerroksen. Surfaktanttien hydrofobiset ryhmät suuntautuvat kaasua kohti ja polaariset ryhmät kohti vettä. Adsorboituneet surfaktantit vastustavat kuplien luhistumista. Koska nesteen rajapinta koostuu nyt sekoituksesta hydrofobisia ryhmiä sekä liuosta, nesteen pintajännitys on alhaisempi. Pienemmän nesteen pintajännityksen seurauksena pinta on helpommin venytettävissä, ja vaahtoaminen tapahtuu helpommin. (Dow Corning 1991)

Tutkittaessa vaahtoamista voidaan vaahdolle asettaa parametreja. Yleisesti käytettäviä parametreja on vaahdon määrä ja kestävyys, sekä onko vaahto helposti häviävää vai sitkeää. Käytännössä vaahtoavuus sekä vaahdon pysyvyys ovat riippuvaisia surfaktanttien adsorptiopinnasta vaahtokuplan pintakerroksessa. (Karakashev & Grozdanova 2012)

Vaahtoamista voidaan estää tai vähentää kemiallisesti. Kerner listasi satoja erilaisia kemiallisten vaahdonestoaineiden kaavaa (Kerner 1976). Monet näistä aineista todennäköisesti vaikuttavat jollakin kemiallisella, mekaanisella tai fysikaalisella tavalla faasin välisiin vuorovaikutuksiin. Vaahdonestokemikaalilla voidaan esim. kasvattaa pintajännitystä, vähentää elastisuutta, vähentää pinnan viskositeettia tai muuttaa elektrostaattisia voimia. Vaahdon ja vaahdonestoaineen välinen vuorovaikutus saa aikaan sen, että vaahto häviää nopeammin. Yleensä lisäämällä jo 0,01 – 0,5 p-% sopivaa vaahdonestokemikaalia saadaan haluttu ilmiö aikaiseksi. Vaahdonestokemikaalit voidaan jakaa vaahdon syntyä vähentäviin tai estäviin (antifoams) kemikaaleihin, syntynyttä vaahtoa vähentäviin (de-foams) kemikaaleihin sekä vaahdonsäätökemikaaleihin. Vaikka vaahdonestokemikaalit voidaan jakaa näin kolmeen luokkaan, tutkimukset ovat osoittaneet, että kemikaaleja voidaan käyttää kaikkiin kolmeen tapaan. (Pugh 1996; Miller 2008)

Perinteisesti vaahdonestokemikaali on ollut öljy vedessä-emulsio pitäen sisällään hydrofobisia partikkeleita (Karakashev & Grozdanova 2012). Erilatauisia vaahdonestokemikaaleja on kuitenkin tarjolla valikoima pitäen sisällään mm.:

- öljyä,
- rasvoja,
- rasva-alkoholeja,
- eettereitä,
- orgaanisia aineita yhdistettynä typpeen ja/tai rikkiin,
- silikonin ja orgaanisen aineen yhdistelmiä,
- varauksettomia surfaktantteja. (Exerowa & Kruglyakov 1998)

Koska yleistä vaahdonestoainetta kaikille vaahtotyypeille ei ole, vaahdonestoaineen valinta tehdään yleiseensä kokeellisesti ja kemikaalitoimittajan suositusten mukaisesti. (Exerowa & Kruglyakov 1998)

4.2 Flotaatio sekä öljyn erottaminen sen avulla

Flotaatioprosessi on alun perin kehitetty kaivosteollisuuteen kiinteiden aineiden erottamisessa. Flotaatiota käytetään kuitenkin nykyään monella muulla teollisuuden alalla, joista yksi on jäteveden käsittely. Teollisuuden jäteveden käsittelyssä flotaatiolla pyritään erottamaan kiintoaineita, ioneja, kuituja, öljyä ja muita aineita vedestä. (Rubio et al. 2002)

Flotaatioprosessi pohjautuu sille, että hydrofiiliset partikkelit ovat kyllästyneet vedellä ja hydrofobiset partikkelit öljyillä ja ilmakuplilla. Tämän seurauksena ilmakupla pystyy kiinnittymään hydrofobisiin partikkeleihin. Erotus tapahtuu syöttämällä kaasukuplia, yleensä ilmakuplia, nestefaasiin. Kaasukuplat kiinnittyvät erotettavaan materiaaliin ja nostavat ne pintaan. Tällä tavalla vettä tiheämmät aineet saadaan erotettua. Flotaatiolla on siis mahdollista nopeuttaa kevyiden ja pienien partikkelien poistamista jätevedestä. Lisäksi flotaatiolla on mahdollista erottaa öljysuspensioita vedestä, koska niiden tiheys on pienempi. (Rubio et al. 2002; Metcalf & Eddy 2003; Elvers & Bellussi 2011)

Flotaatiota on käytetty erityisesti orgaanisten nesteiden, kuten öljyjen erottamisessa. Teollisessa jätevedessä oleva öljy voi olla dispersoituneena, emulsoituneena tai liukoisena, ja niiden määrä voi olla jopa 1000 mg/l. Pienten öljypartikkelien tai dispersoituneen öljyn poistaminen tehokkaasti flotaation avulla on kuitenkin haastavaa. Näiden erottaminen vesifaasista edellyttää oikean koagulointikemikaalin lisäksi pienet flotaatiokuplat ja flotaatioaltaan, jossa virtaus on mahdollisimman pieni. Liunneen öljyn poistaminen ei ole mahdollista flotaation avulla (Wilson 2000; da Rosa & Rubio 2005).

Flotaatio on riippuvainen poistettavien aineiden pintaominaisuuksista. Tämän seurauksena laboratorio- sekä pilot-mittakaavan testit ovat edellytyksiä suunnittelulle. Suunnittelussa tulee huomioida mm. poistettavien aineiden konsentraatio, partikkelien pintaan nousemisen nopeus sekä kiintoainemäärä ja laatu. Lisäksi flotaation tehokkuus on riippuvainen ilman suhteesta kiintoaineen ja/tai öljyn määrään. Liian suuri ilmamäärä saattaa

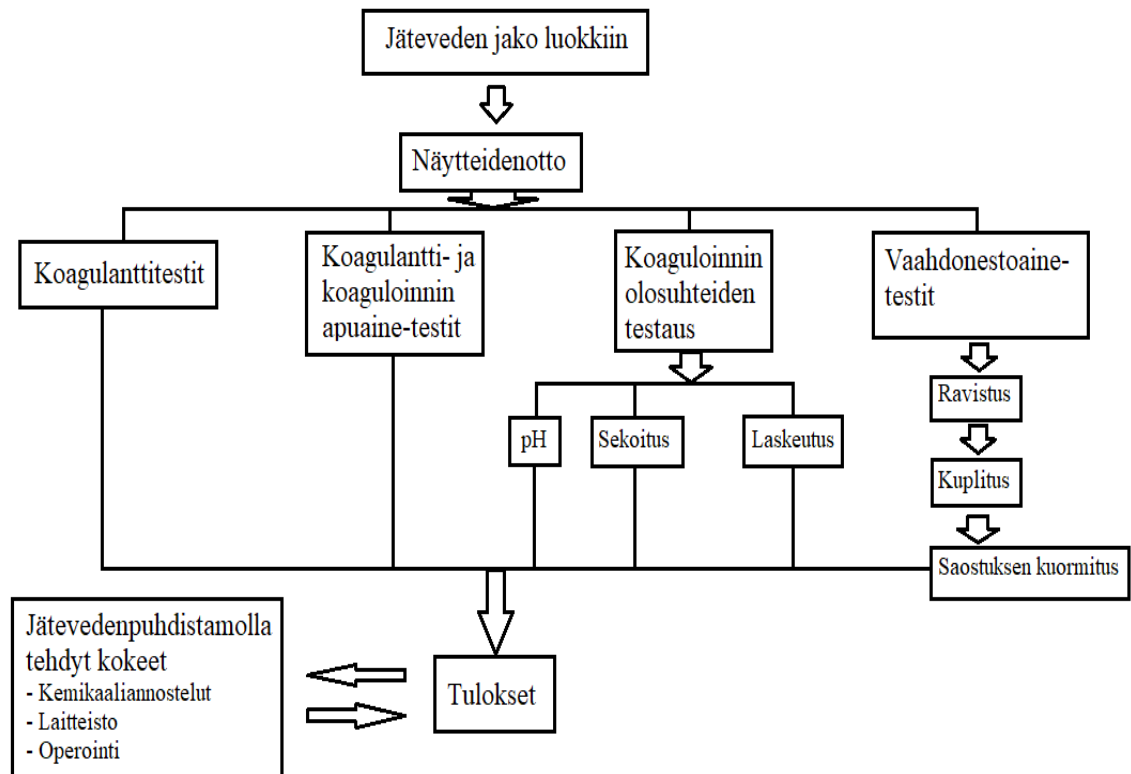
luoda liian turbulentitset olosuhteet ja rikkoa flokit, ja liian pieni ilmamäärä ei nosta kontaminaatioita altaan pinnalle. (Wilson 2000; Metcalf & Eddy 2003)

Flotaatiotekniikoita on tarjolla useita erilaisia, mutta teollisuuden jätevesienpuhdistuksessa korkeapaineflotaatio (dissolved-air flotation) on yleisimmin käytetty. Korkeapaineflotaatiossa kuplat muodostetaan, kun korkeassa paineessa ilmalla esikyllästetyn veden paine laskee. Kyllästetty vesi johdetaan puhdistettavaan jätevedeen neuleventtiilien tai erityisten aukkojen läpi. Kyllästetyn veden syöttötavan seurauksena syntyy kuplista muodostuva pilvimäinen alue, jonka kuplien koko on noin 30–100 µm. Korkeapaineflotaation ongelmana on tuottaa riittävän pieniä kuplia, jotta heikkoihin flokkeihin ei kohdistu liian voimakkaita leikkausvoimia. Toisaalta pienten kuplien kantovoima on rajallinen, minkä seurauksena korkea kiintoainepitoisuus voi heikentää flotaation tehokkuutta. (Rubio et al. 2002) da Rosan ja Rubion mukaan Rubio ja Santander ehdottivat korkeapaineflotaation kehittämistä öljyn erottamiseksi niin, että puhdistettavaan veteen lisätään kantoainetta. Kantoaine adsorboisi tai absorboisi öljyä, jonka jälkeen se olisi mahdollista erottaa flotaatiolla. (da Rosa & Rubio 2005)

5. TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO

Puhdistamon koagulaation ja flokkulaation ajoittaisen tehottomuuden tutkimista varten kemiallinen käsittely jaettiin osiin, jotta kunkin kemikaalin ja olosuhteen vaikutus puhdistustulokseen ymmärrettäisiin parhaiten. Useiden muuttujien hallitsemiseksi kemikaalien ja niiden toimintaolosuhteiden testaus tehtiin ensin laboratorioissa pääasiallisesti panoskokeilla. Lopuksi kemikaaliannosteluun, laitteistoon ja operointiin liittyviä tutkimukset tehtiin jätevedenpuhdistamolla.

Laboratoriokokeet tehtiin näytevesille, jotka otettiin puhdistamolta. Kemikaalien tutkiminen aloitettiin metallikoagulantista, joka on tärkein saostuskemikaali. Tämän jälkeen tehokkaimmiksi osoittautuneita metallikoagulantteja testattiin yhdessä erilaisten koaguloinnin apuaineiden kanssa. Koagulantin ja sen apuaineen valitsemisen jälkeen tutkittiin erilaisia koaguloinnin olosuhteita kemikaalien tehon maksimoimiseksi. Lopuksi vaahtoaamisen vähentämistä ja sen yhteyttä koagulaatioon ja flokkulaatioon tutkittiin erilaisilla menetelmillä laboratorioissa. Laboratoriokokeiden jälkeen puhdistamolla tehtiin useita koejaksoja, joiden aikana säädettiin mm. kemikaaliannostuksia ja pH:ta sekä tutkittiin laitteistojen toimivuutta. Myös laboratorioissa tehokkaaksi osoittautunutta koagulanttia testattiin puhdistamolla. Kuvassa 6 on esitetty tutkimusprosessin kulku kokonaisuudessaan.



Kuva 6. Tutkimusprosessin kulku koostuen näytteiden käsittelystä, laboratoriokokeista sekä jätevedenpuhdistamolla tehdyistä kokeista.

5.1 Jäteveden karakterisointi

Käsiteltävät pesujätevedet jaettiin kolmeen luokkaan, jotka ovat A, B ja C edustaen erityyppisten kierrätysmateriaalien pesuvesiä. Kullakin luokalla on alalajeja, joten luokissa on huomattavia vedenlaadun vaihtelua. Kustakin pesuluokasta otettiin 5–8 yksittäisnäytettä, joista analysoitiin:

- kemiallinen hapenkulutus,
- kiintoaine (laboratorio sekä online-mittaus),
- öljyhiilivedyt jakeittain (C10-C21, C21-C40),
- pH,
- sähkönjohtavuus,
- orgaaninen kokonaishiili,
- anioniset tensidit.

Yksittäisnäytteet otettiin pääasiassa jätevedenpuhdistamon taseasaltaasta ja puhdistamon jälkeen viemäritästä vedestä. Näytteiden ottokohta oli mahdollisimman turbulентtinen ja joka kerta sama. Jätevedenpuhdistamon ja tuotannollisen prosessin vesikierrot aiheut-

tivat sen, että tasausaltaasta otettu näyte piti sisällään tuntemattoman määrän vaahdonestoainetta, mikä riippui laitoksen operaattorien toiminnasta. Näytteet otettiin 10 litran muovikanistereihin tai yhden litran muovipulloihin. Öljyhiilivetyketjunäytteet otettiin lasipulloon. Näytteet vietiin kuuden tunnin sisällä näytteenotosta analysoitavaksi. Panoskokeet tehtiin kymmenen tunnin sisällä näytteenotosta. Panoskokeita tehtäessä 10 litran muovikanistereista näyte jaettiin edelleen osanäytteisiin.

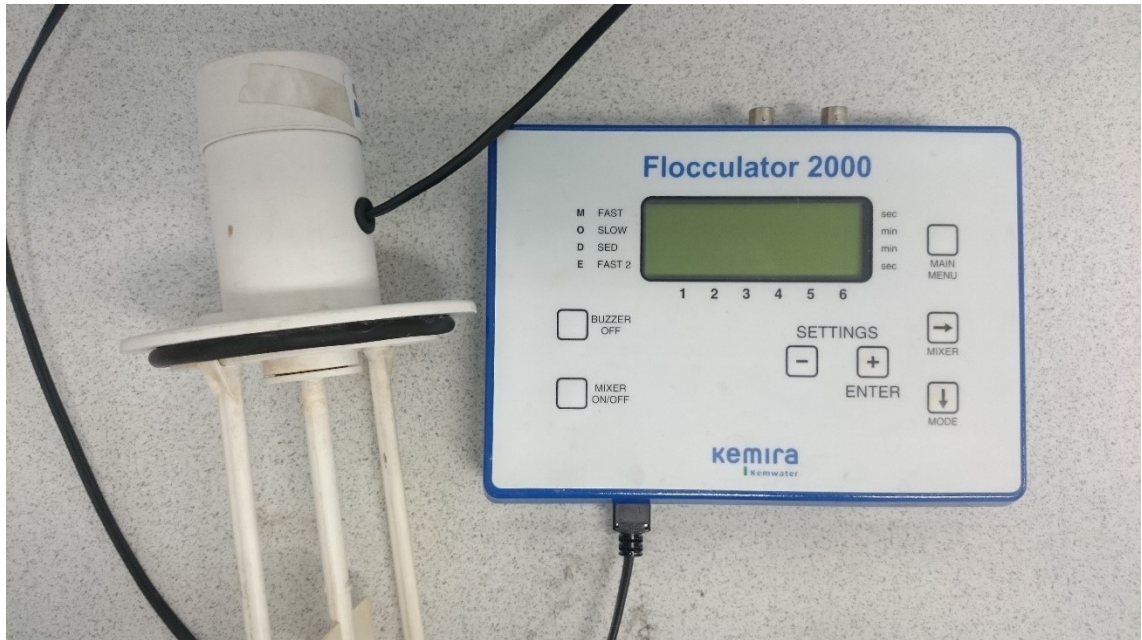
Yksittäisnäytteiden lisäksi aineistoon on otettu kokoomanäytteitä, jotka on ottanut jätevedenpuhdistamon operaattorit. Päivittäinen vedenpuhdistusprosessin seuranta perustuu pääasiassa näille kokoomanäytteille. Yksi kokoomanäyte koostuu kolmesta osanäytteestä, jotka on kerätty aina yhden vuorokauden aikana. Kokoomanäytteet on toimitettu laboratorioon näytteenoton jälkeisenä päivänä.

5.2 Panoskoemenetelmä

Tehokkaimman koagulantin sekä polymeerin selvittämisessä käytettiin panoskokeita. Panoskokeiden avulla selvitettiin myös optimaalinen kemikaaliannostus sekä optimaalisia olosuhteita saostukselle. Panoskokeiden kulku oli:

1. näytteen jakaminen osanäytteisiin,
2. pH:n säätö,
3. sekoituksen aloittaminen,
4. koagulanttilisäys heti sekoituksen aloittamisen jälkeen,
5. mahdollisen koaguloinnin apuaineen lisäys,
6. sekoituksen lopettaminen ja sekoittimien nostaminen pois osanäytteistä,
7. näytteiden laskeuttaminen 30 minuutin ajan,
8. saostuksen arvioiminen visuaalisesti, mittaamalla sameus ja flokkien laskeutumismäärä.

Panoskokeissa näytteiden aloitus-pH säädettiin välille 6,4–6,5 käyttäen vetykloridihappoa tai natriumhydroksidia. pH:n säädön jälkeen osanäytteitä sekoitettiin joko käyttämällä flokkulaattoria tai lasisauvaa. Lasisauvasekoituksessa näytettä sekoitettiin nopealla ja tasaisella tahdilla yhden minuutin ajan. Lasisauvaa käytettäessä sekoitukseen koagulantti lisättiin 10 sekuntia sekoituksen aloittamisesta, jotta varmistettiin veden olevan voimakkaassa liikkeessä koagulantin lisäys hetkellä.



Kuva 7. Käytetty Kemira Flocculator 2000 yhden sekoittimen kanssa

Tutkimuksissa käytetty flokkulaattori oli Kemira Flocculator 2000, jolla voitiin sekoittaa viittä näytettä yhtäaikaisesti. Flokkulaattori on esitetty kuvassa 7. Kokeissa käytetyt flokkulaattorin sekoitusasetukset on esitetty taulukossa 3. Käytännössä muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta sekoituksessa käytettiin lasisauvasekoitusta tai sekoitusasetusta Sek2. Sek2-asetuksella pyrittiin mallintamaan tutkimuksen kohteena olevaa vedenkäsittelyprosessia pikasekoituksen kanssa. Vastaavasti Sek1:llä mallinnettiin prosessia ilman pikasekoitusta.

Taulukko 3. Panoskoesarjoissa käytetyt sekoitusmenetelmät. Sek1, Sek2 ja Sek3 ovat nimityksiä käytetyille sekoitustavoille flokkulaattorilla. Lasis tarkoittaa lasisauvalla tehtyä sekoitusta.

	Sek1		Sek2		Sek3		lasis	
	aika	rpm	aika	rpm	aika	rpm	aika	rpm
pikasekoitus 1	-	-	400	30 s	400	-	1 min	-
hidassekoitus	1 min	70	1 min	70	10 min	50	-	-
pikasekoitus 2	10 s	400	10 s	400	-	-	-	-

Sekoituksen jälkeen näytteiden annettiin laskeutua 30 minuuttia. Laskeutumisaajan jälkeen syntynyttä saostumista arvioitiin visuaalisesti sekä mittaamalla sameus. Sameus määritettiin pipetoimalla tippapipetillä noin 6 ml kirkastunutta näytevetä sameusmittariin.

Panoskokeiden tulosaineisto on esitetty käyttäen kehitettyä saostusluokkajärjestelmää. Tässä järjestelmässä saavutettu saostustulos on arvioitu käyttäen asteikkoa 0–5. Saostusluokat on luotu sameusarvojen perusteella niin, että panostuloksia on mahdollista esittää luotettavasti ja yksinkertaisesti. Saostustulosjärjestelmä on esitetty liitteessä C.

5.3 Koagulanttikemikaalit

Koagulanttikemikaalin valitsemiseksi jätevedenpuhdistamon pesuvesille tutkittiin kuutta eri kaupallista metallisuolapohjaista koagulanttia (taulukko 4). Koagulanttien 3–6 metallipitoisuus on toimittajien tuotetiedoista, ja koagulanttien yksi ja kaksi alumiinipitoisuudet on mitattu. Koagulanttien 1 ja 2 toimittaja ei luovuttanut tietoja tutkimuksen käyttöön.

Taulukko 4. Tutkitut koagulanttikemikaalit sekä niiden ominaisuuksia

Koagulantti nro.	Koagulantin laatu	Al ³⁺ tai Fe ³⁺ pitoisuus
1. (käytössä jätevedenpuhdistamolla)	Polyalumiinikloridi	12,1 %
2.	Polyalumiinikloridi + orgaaninen aine	6,1 %
3.	Polyalumiinikloridi	7,5 %
4.	Alumiinisulfaatti (granulaatti)	9,1 %
5.	Rautasulfaatti	11,2 %
6.	Rautakloridi	13,7

Koagulantin valintaa varten tehtiin yhteensä yli 40 panoskoesarjaa. Jokaista näytevesiluokkaa testattiin tasaisesti painottaen kuitenkin C-luokan vettä, koska alkutietojen perusteella sen tiedettiin olevan vaikein saostaa. Kukin panoskoesarja koostui 2–6 osanäytteestä. Panoskokeiden alku-pH säädettiin 6,4–6,5, mutta rautapohjaisia koagulantteja testattiin myös pH:ssa 7,0–7,2, joka oli jäteveden pH ilman säätöä.

5.4 Koaguloinnin apuaineet

Koagulantin valitsemisen jälkeen 12 panoskoesarjalla tutkittiin kahden eri valmistajan suosittelemaa kolmea tuotetta. Kolme valittua koaguloinnin apuainetta:

- a. anioninen (käytössä jätevedenpuhdistamolla),
- b. anioninen,
- c. kationinen polyakryyliamidi.

Polymeerit a ja c olivat liuospolymeerejä ja b granulaatti-muodossa, ne laimennettiin vesijohtoveteen. Polymeerin a konsentraatio oli 0,2 V-% mutta b:n ja c:n oli 0,1 V-%. Polymeerit a ja b olivat samalta valmistajalta. Polymeeriä a käytettiin jätevedenpuhdistamolla koaguloinnin apuaineena koeaikana.

Koaguloinnin apuainetestit suoritettiin käyttäen kahta aikaisemmissa testeissä parhaimmaksi osoittautunutta koagulanttia. Koagulantin lisäyspitoisuus pidettiin vakiona, ja polymeerien lisäyspitoisuuksia muutettiin välillä 0–20 ml/l. Kun panostetit tehtiin lasisauvasekoituksella tai Sek1-asetuksella, polymeeri lisättiin noin 10 sekuntia koagulanttilisäyksestä. Sek2-asetusta käyttäessä polymeeri lisättiin jälkimmäisen pikasekoituksen alussa jätevedenpuhdistamon prosessin mallintamisen takia. Koagulantin ja koaguloinnin apuaineen yhdistelmiä arvioitiin mittaamalla sameus sekä mittaamalla 30 minuutin laskeutusajan jälkeen laskeutuneen lietteen tilavuus.

5.5 Sekoitus, pH ja esiselkeytys

Optimaalisten saostuskemikaalien ja pitoisuuksien määrittämisen jälkeen tutkittiin olosuhteita, joissa kemikaalit tuottaisivat parhaan saostustuloksen. Kirjallisuuden perusteella tehtiin päätelmä, että kriittisimmät olosuhdetekijät koaguloinnissa ovat sekoitusolosuhteet kemikaalilisäyksen aikana sekä koaguloinnin ja flokkulaation aikainen pH.

Sekoituksen vaikutusta koagulaatioon ja flokkulaatioon testattiin neljällä panoskoesarjalla ja pH:n vaikutusta kahdeksalla koesarjalla. Lisäksi kuudella panoskoesarjalla tutkittiin sitä, miten testiveden painovoimainen selkeytys vaikuttaa saostustulokseen, kun saostuskokeet tehtiin ylitteellä.

Sekoituskokeet suoritettiin näytevesi C:lle, koska edellisten kokeiden perusteella sen tiedettiin olevan vaikein saostaa. Kokeet suoritettiin pääosin 5.2 esitetyn panoskoemallin mukaisesti. Tuloksissa on esitetty kunkin näytteen poikkeavat sekoitusasetukset sekä kemikaalilisäykset suhteessa saavutettuun saostustulokseen.

Sitä miten pH vaikuttaa koagulaatioon ja flokkulaatioon, tutkittiin kahdeksalla panoskoesarjalla. Kokeet tehtiin luvussa 5.2 esitetyn panoskoemallin mukaisesti. Erona kuitenkin oli, että panoskoesarjojen osanäytteiden aloitus pH:t säädettiin välille 5,5–9,5.

Tutkittavan jätevedenpuhdistamon käsittelyn kuormituksen tasaamiseksi tutkittiin painovoimaisen selkeytyksen vaikutusta kemialliseen saostukseen. Ennen luvussa 5.2 esitetyn mallin mukaisten panoskokeiden suorittamista, 10 litran näytteen annettiin seistä 14 tunnin ajan. Seisotusajan jälkeen astian pinnalta erotettiin ylite. Ylitteelle sekä saman näytteen laskeuttamattomalle näytteelle tehtiin panoskoesarjat.

5.6 Vaahdonestoaineet

Vaahdonestoaineiden toimintaa tutkittiin kolmella eri metodilla, jotka olivat ravistustesti, kuplituskoneen käyttö ja panoskoe. Testeissä käytettiin viittä kaupallista vaahdonestoainetta:

1. silikoni (käytössä jätevedenpuhdistamolla),
2. rasva-alkoholi + orgaanista kiintoainetta,
3. rasva-alkoholi + polymeeriä,
4. rasva-alkoholieetteri,
5. rasva-alkoholiesteri.

Vaahdonestokokeista ensimmäisenä tehtiin ravistustestit. Näiden testien parasta vaahdonestoainetta käytettiin muissa kokeissa.

5.6.1 Ravistustestit

Ravistuskokeissa testattiin viittä vaahdonestoainetta. Kokeissa arvioitiin visuaalisesti kemikaalien tehokkuutta estää vaahdon syntymistä sekä niiden vaikutusta syntyneeseen vaahtoon.

Ravistustestissä 500 ml näytettä ravistettiin muovikanisterissa noin 20 sekunnin ajan. Tämän jälkeen se siirrettiin lasiseen mittalasiin, jossa näytteen vaahtoavuus arvioitiin visuaalisesti. Näytteen vaahtoavuuden arvioinnin jälkeen siihen lisättiin yksi tippa tutkittavaa vaahdonestoainetta, ja näyte siirrettiin takaisin muovikanisteriin. Näytettä ravisteltiin noin 20 sekuntia, jonka jälkeen vaahtoavuutta arvioitiin uudestaan mittalasissa. Vaahdonestoaineen tehokkuuden arviointi suoritettiin vertaamalla näytteen pinnalla olevan vaahdon määrän erotusta ensimmäisen ja toisen ravistelukerran välillä. Koska nopeasti häviävällä vaahdolla ei ole suurta vaikutusta vedenpuhdistusprosessiin, vaahdon määrän tarkasteluhetki oli aina 10 sekuntia ravistelun lopettamisen jälkeen. Vaahdonestoaineiden tehoa estää vaahdon syntyminen arvioitiin sillä, että poistiko vaahdonestoaine jälkivaahdon kokonaisuudessaan vai ei. Vaahdonestoaineiden vaikutusta jo syntyneeseen vaahtoon arvioitiin tarkastelemalla, rikkoutuiko vaahtokuplat nopeammin siinä kohdassa mihin pisara tippui verrattuna muuhun vaahtoon.

5.6.2 Kuplituskokeet

Kuplituskonetta käytettiin tutkittaessa tarkemmin ravistustestissä parhaiten suoriutunutta vaahdonestoainetta. Kuplituskoneen avulla pyrittiin tutkimaan vaahdonestoaineen kykyä estää vaahtoa syntymästä. Koe suoritettiin kahdessa osassa pesuvedelle C, josta otettua 500 ml:n näytettä kuplitettiin yhden litran mittalasissa. Kokeen ensimmäisen osan kulku:

1. yhden minuutin kuplitus ilman vaahdonestoainelisäystä,
2. lisättiin 1200 µl/l koagulanttia kaksi,
3. lisättiin 2 ml/l vaahdonestoainetta yksi,
4. lisättiin 4 ml/l vaahdonestoainetta yksi.

Jokaisessa vaiheessa näytettä kuplitettiin minuutti, jonka jälkeen kuplituskoneen suutin nostettiin näytteestä. Vaahdon määrä mitattiin mittalasin asteikkoa käyttämällä yksi minuutti kuplituksen aloittamisesta kuplituksen ollessa vielä päällä, 10 sekuntia kuplituksen lopettamisesta sekä minuutti sen kuplituksen lopettamisesta. Vaahdon määrä mitattiin mittalasin asteikolta niin, että kuplituskoneen suutin oli toisella puolella mittalasia. Näin minimoitiin suuttimen ilmansyötön aiheuttamia häiriöitä vaahdon määrässä.

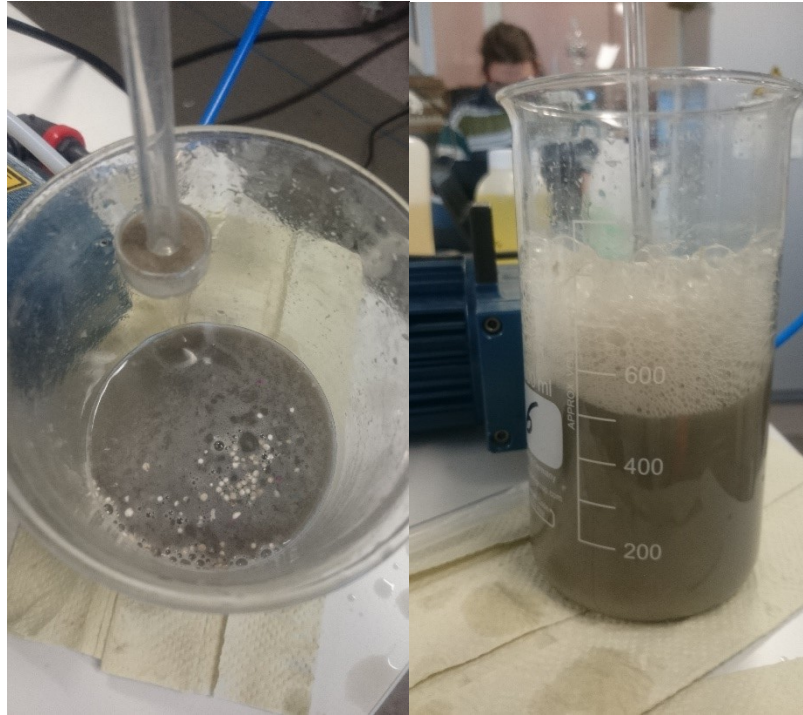
Toisessa vaiheessa testattiin ensimmäisessä testivaiheessa käytetyn vaahdonestoaineen vaikutusta kaupalliseen pesuaineeseen. Lisäksi toisen vaiheessa lopussa näytteeseen lisättiin koagulanttia 2. Kokeen kulku:

1. yhden minuutin kuplitus ilman kemikaalilisäyksiä,
2. lisättiin 1200 µl/l pesuainetta,
3. lisättiin 1200 µl/l pesuainetta,
4. lisättiin 4 ml/l vaahdonestoainetta yksi,
5. lisättiin 1200 µl/l koagulanttia kaksi.

Kuten vaiheessa yksi, jokaisen kemikaalilisäyksen jälkeen vaahdon määrä mitattiin mittalasin asteikolta minuutin kuplituksen aloittamisen jälkeen, 10 sekuntia kuplituksen lopettamisesta sekä minuutti sen lopettamisesta.

Testin toisessa vaiheessa käytetty kaupallinen pesuaine oli nimeltään *Fairy Original*-astianpesuaine. Käytetty tuote sisälsi 15–30% anionisia tensidejä, 5–15% ionittomia tensidejä ja koostui metyyli-isotiatsolinonista, fenoksietanolista sekä parfyymeista.

Kuplituskokeissa käytetty kuplituskone oli rakennettu kompressorista, ilmaletkusta sekä letkun puolella välissä olevasta venttiilistä ilmamäärän säätöä varten. Letkun kompressorin vastaiseen päähän oli kiinnitetty lasinen ontto sauva. Sauvan päässä oli halkaisijaltaan noin kaksi senttimetriä leveä pyöreä kappale, joka oli tehty huokoisesta keraamisesta aineesta. Kompressorin avulla ilmaa syötettiin letkun ja lasisauvan läpi, ja ilma purkautui pois kuplituslaitteistossa huokoisen materiaalin läpi. Purkautunut ilmavirta suuntautui ylöspäin takaisin kohti lasisauvan vartta. Yhden mittalasin kokoluokan vesinäytteen kuplituksessa laite osoittautui toimivaksi. Käytetty koemenetelmä on esitetty kuvassa 8. Ensimmäisessä osassa kuvaa on nähtävissä ilmansyöttöletku lasisauva ja keraaminen osa, minkä läpi ilmavirta syötettiin vesinäytteeseen. Kuvan 8 toisessa osassa on nähtävissä, se millä tavalla vaahdon määrää mitattiin kokeen aikana.



Kuva 8. Vaahdonestoaineen kuplitustesteissä käytetty ilman syöttösuutin vasemalla sekä vaahdon havaitseminen kuplituksen aikana oikealla

5.6.3 Panoskokeet

Vaahdonestoaineen vaikutusta koagulaation ja flokkulaation kuormitukseen tutkittiin panoskoesarjalla. Koesarjassa selvitettiin millä tavalla erityisesti suuri vaahdonestoainepitoisuus vaikuttaa koagulaatioon ja flokkulaatioon.

Panoskoesarja suoritettiin pesuvedelle C flokkulaattorissa, ja se piti sisällään viisi osanäytettä. pH-säädön jälkeen niihin lisättiin 0–12 ml/l vaahdonestoainetta. Vaahdonestoaineen lisäyksen jälkeen osanäytteitä sekoitettiin Sek1-asetuksilla. Koagulantti 2 lisättiin välittömästi sekoittamisen aloituksen jälkeen, ja koaguloinnin apuaine lisättiin 50 sekuntia sekoituksen aloittamisesta. Muilta osin koe suoritettiin luvussa 5.2 esitetyn panoskoe-mallin mukaan.

Vaahdonestoaineen vaikutusta veden ominaisuuksiin tutkittiin analysoimalla sähkönjohtavuus, kiintoaine sekä öljyhiilivetyketjut jakeittain. Jätevedestä A otettiin näyte, joka jaettiin kolmeen osanäytteeseen. Ensimmäinen osanäyte analysoitiin ilman kemikaalilisiä. Toiseen näytteeseen lisättiin 2 ml/l vaahdonestoainetta yksi. Kolmanteen näytteeseen lisättiin 5 ml/l vaahdonestoainetta yksi.

5.7 Kokeet jätevedenpuhdistamolla

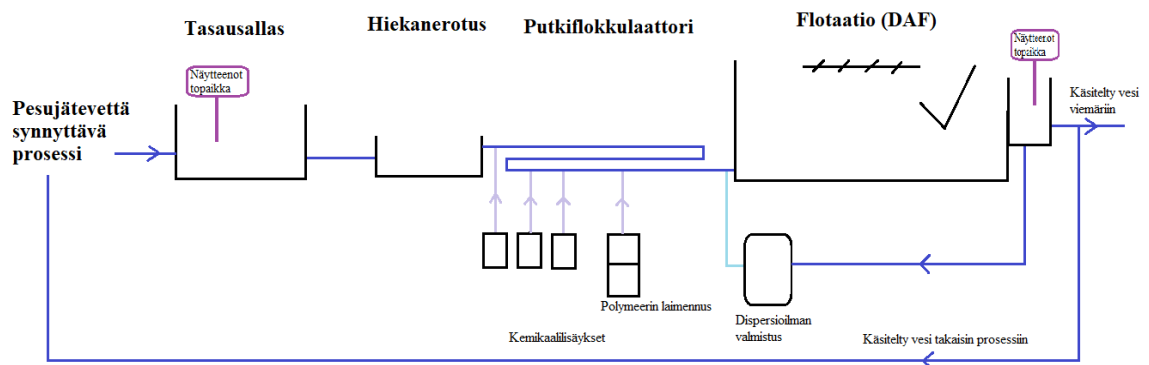
Kokeiden tarkoitus jätevedenpuhdistamolla oli testata laboratorio-olosuhteissa saatuja koaguloinnin ja flokkulaation optimaalisia olosuhteita jätevedenkäsittelyprosessilla. Perehtymisestä ja tutkimusta jätevedenpuhdistamon operoinnista sekä käyttäytymisestä tehtiin laboratoriokokeiden ohessa koko tutkimusaikana.

Prosessin tuotannon vaihteluista ja jäteveden muutoksista johtuen tutkimuksia jätevedenpuhdistamolla oli vaikea toteuttaa. Lisäksi monien hallitsemattomien muuttujien takia prosessissa tapahtuvien syy-seuraussuhteiden selvittäminen oli monissa tapauksissa vaikeaa. Tämän takia koelaitteiston ja koemenetelmien laaja kuvaus ei ole tarkoituksenmukaista.

5.7.1 Koeympäristön kuvaus

Koelaitteisto oli jätevedenpuhdistamo, jossa käsiteltiin erilaisen kierrätysmateriaalin pesusta aiheutuvat jätevedet ennen niiden johtamista kunnalliseen viemäriverkkoon. Osa koelaitteistolla käsitellystä vedestä johdettiin kuitenkin takaisin prosessiin vedenkäytön minimoimiseksi. Kuvassa 9 on esitetty jätevedenpuhdistamon prosessikaavio. Laitteiston osaprosessit ovat:

- tasausallas,
- hiekanerotus,
- putkiflokkulaatio,
- flotaatio.



Kuva 9. Koelaitteistona toimivan jätevedenpuhdistamon prosessikaavio

Tasausaltaaseen kerättiin useassa kierrätysmateriaalin pesuvaiheessa syntynyttä jätevettä. Tasausaltaan jätevedestä mitattiin kiintoaine online-mittauksella. Tasausaltaasta jätevesi pumpattiin hiekanerotusaltaalle, jonka viipymä oli alle minuutin. Hiekanerotusaltaan pohjalta laskeutunut karkea-aines poistettiin ruuvilla jatkokäsittelyyn. Hiekanerotusaltaalta virtaus jatkoi putkiflokkulaattoriin. Putkiflokkulaattoriin syötettiin puhdistuspro-

sessiin tehtävät kemikaalilisäykset lukuun ottamatta kahta vaahdonestokemikaalin syötöpistettä. Putkiflokkulaation alussa lisättiin pH:n säätökemikaalit. pH:n säädön jälkeen putkiflokkulaattoriin lisättiin koagulantti sekä putken loppuvaiheessa koaguloinnin apuaine. Putkiflokkulaattorin lopussa ennen flotaatioallasta sijaitseva pH:n mittaus, jonka perusteella säädettiin pH-kemikaalien syöttöä putkiflokkulaation alkuun. Flotaatioaltaan alussa tapahtui dispersioilman syöttö kahdesta suuttimesta, jotka nostivat muodostuneita flokkeja altaan pintaan. Flotaatioaltaan pinnalta lietettä kaavittiin kaapimilla sekä pohjalta ruuvilla. Puhdistettu vesi erotettiin altaan keskivaiheesta puhtasvesialtaaseen, jossa sen pH säädettiin natriumhydroksidilla viemärikelpoiseksi. Puhdistetusta jätevedestä mitattiin myös online-mittauksella sameus, joka antoi viitettä käsitellyn veden laadusta.

Puhdistamon järjestelmään kuului myös dispersioilman valmistuslaitteisto sekä polymeerin laimennussäiliö. Dispersioilma flotaatioaltaaseen muodostettiin DAF-yksikössä (dissolved air flotation), jossa puhtasvesialtaasta otettu vesi paineellistettiin yhdessä ilman kanssa. Polymeeri laimennettiin valmistajalta saadusta konsentraatista 0,2 % liuokseksi polymeerin laimennussäiliössä. Laimennussäiliö koostui kahdesta säiliöstä. Ensimmäisessä säiliössä polymeerikonsentraatti sekoitettiin vesijohtoveteen. Valmis polymeeriliuos pumpattiin toiseen säiliöön, josta se annosteltiin edelleen puhdistusprosessiin.

Jätevedenpuhdistamon normaalin toiminnan aikana koagulanttina toimi polyalumiinikloridi sekä koaguloinnin apuaineena anioninen polymeeri. Samoja kemikaaleja käytettiin myös panoskokeissa. Taulukossa 4 ja luvussa 5.4 esitetyssä listassa kyseisten kemikaalien tunnistet ovat 1. sekä a. Koaguloinnin ja koaguloinnin apukemikaalien lisäksi jätevedeen syötettiin vaahdonestokemikaalia tasausaltaaseen, putkiflokkulaattoriin ennen flotaatioallasta sekä tuotannon pesuprosessin vesikiertoon, josta vesi johdettiin tasausaltaaseen. Vaahdonestokemikaalia pumpattiin 1,5–4,0 l/h veden ylläolevaan ilmatilaan suoraan kemikaalinsyöttöletkujen kautta, josta kemikaali tippui avoimeen vesipintaan. Vaahdonestoon käytettiin silikonipohjaista kemikaalia, jonka tunnistelu luvussa 5.5 esitetyssä listassa on yksi. Jätevedenpuhdistuksessa käytetyt pH:n säätökemikaalit olivat natriumhydroksidi sekä rikkihappo.

5.7.2 Jätevedenpuhdistamon koejärjestelyt

Jätevedenpuhdistamolla tehdyistä kokeista saatu aineisto jaettiin kahteen osioon. Ensimmäinen osuus koostuu prosessilaitteiston ja kemikaalien toimintaan liittyvistä havainnoista ja kokeista. Erityistä huomiota kiinnitettiin siihen, miten koagulantin ja polymeerin annostelun muutokset sekä pH-säädön muutokset vaikuttivat puhdistusprosessiin. Lisäksi testattiin vaahdonestoaineen annostelun vaikutusta jätevedenpuhdistukseen. Tutkimuksen toinen osuus koostuu huomioista, joita tehtiin koskien jätevedenpuhdistamon operointia. Jätevedenpuhdistamo oli työn kokeellisen osuuden aikana normaalissa toiminnassa ja siten riippuvainen tuotannosta sekä sen vaihteluista. Normaalin toiminnan aikana jäteveden operoinnista huolehti operaattorit, mutta kokeiden aikana operaattorit luovuttivat operoinnin tutkimuksen käyttöön.

Laboratoriokokeiden perusteella jätevedenpuhdistamolla kokeiltiin uutta koagulanttia 2. Tutkittaessa kemikaaliannostelujen optimointia ja suoriutumista jätevedenpuhdistamolla, kokeet järjestettiin niin, että prosessin parametrit pidettiin vakioina lukuun ottamatta kul-lakin hetkellä säädettävää muuttujaa. Kemikaalimuutosten vaikutusta tarkkailtiin pääasi-assa näytehanasta otettujen näytteiden avulla. Tällöin prosessin putkiflokkulaation lo-pussa olevasta näytehanasta otettiin vesinäyte. Vesinäyte otettiin läpinäkyvään muovi-seen astiaan, ja sen annettiin seistä tasaisella alustalla koskemattomana n. 15 minuuttia. Vesinäyteastiaan muodostuvaa saostusta ja kirkkaan vesikerroksen laatua tarkasteltiin vi-suaalisesti seisotusajan aikana. Näytteen ottamisen ja sitä edeltäneen mahdollisen koagu-lantti- tai polymeeriannostuksen muutoksen välillä odotusaika oli vähintään kolme mi-nuuttia, jotta kemikaaliannostuksen muutoksen vaikutus ehti näytehanalle asti.

Koagulaatio- ja flokkulaatiokemikaalien sekä niiden annostelujen säätäminen parhaaksi mahdolliseksi ei riitä prosessin optimoimiseksi. Myös prosessin laitteiston tulee olla suunniteltu hyvin ja toimia oikein koagulaation ja flokkulaation toiminnan optimoi-miseksi. Jätevedenpuhdistamolla tehdyt kokeet saivat näkyviin monia prosessin laitteis-ton toimivuuteen liittyviä huomioita. Luvussa 6.5.1 laitteistoon liittyviä huomioita on esi-tetty yhdessä kemikaalisyyttöön liittyvien huomioiden kanssa

Kemikaalisyytön ja laitteiston toiminnan varmistamisen lisäksi prosessin optimoimiseksi tehtiin laitoksen operoimiseen liittyviä tarkasteluja ja arviointeja. Jätevedenpuhdistamolla tehtyjen kokeiden toinen osuus koostui tutkijan tekemistä yleisistä havainnoista koskien prosessin operoimista.

5.8 Analyysimenetelmät ja tulosten esittäminen

Tutkimuksessa on käytetty sekä kvantitatiivista sekä kvalitatiivista analyysiä. Laborato-riokokeet on tehty kvantitatiivisesti. Puhdistamolla tehdyt kokeet on tehty kvantitatiivi-sesti sekä kvalitatiivisesti.

Näytteiden analyysit teetettiin puhdistamon laboratoriossa tai ulkopuolisessa laborator-iossa, ja niiden analysoinnissa käytettiin standardien mukaisia menetelmiä. Prosessin on-line-kiintoaineen mittauksissa käytettiin puhdistamon kiinteää mittalaitteistoa (*TURBI-TECHW²*). Online-kiintoainemittauksien arvot luettiin yhtä aikaa näytteenoton kanssa, jotta laboratoriossa tehdyt kiintoaineanalyysit ja online-mittaukset olisivat vertailukelpoi-sia.

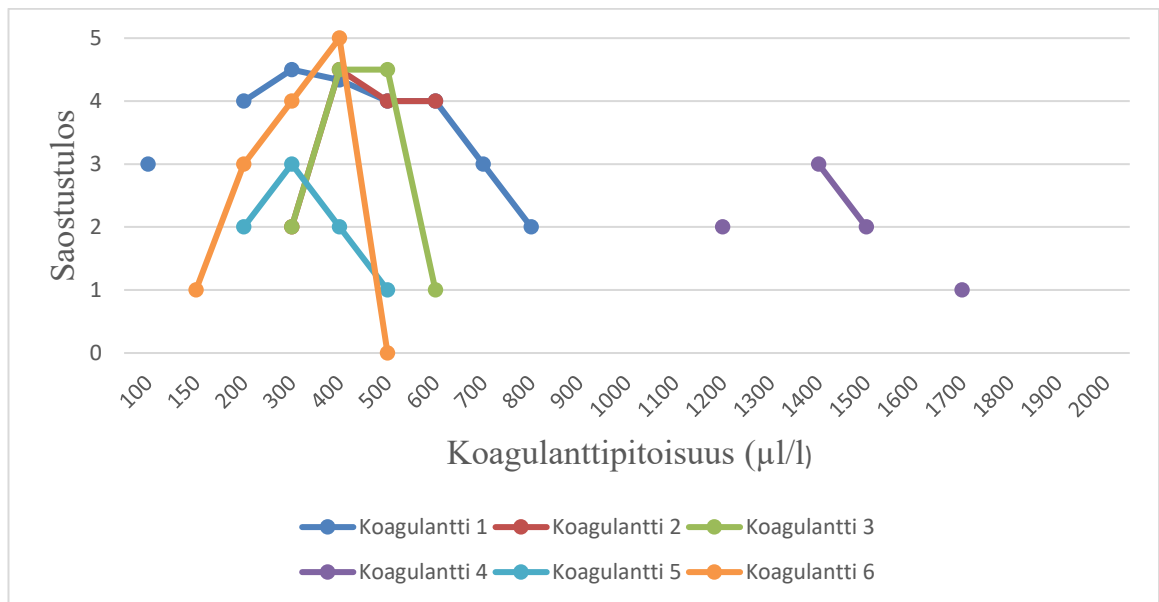
Tuloksien ja tulosten tarkastelun taulukoissa näytevesien luokittelu esitetään väreinä sekä näytetunnisteissa. A-vedellä tehdyt kokeet on esitetty sinisellä, B-vedellä vihreällä ja C-vedellä punaisella. Taulukoissa joissa esitetään panoskokeiden saostustuloksia, näyteve-sien väritykset tummenevat kohti parempaa saostustulosta. Kukin näyte on merkattu yk-silöllisellä näytetunnisteella. Tunnisteiden ensimmäinen kirjain kertoo näyteveden laatu-luokan. Näytetunnisteiden kolme numeroa kertoo näytteiden päivämäärän. Tunnisteiden

viimeinen kirjain a, b tai c ilmaisee mahdollista saman päivän rinnakkaisnäytettä. Tällöin esim. näytteet C222a ja C222b ovat otettu C-pesuvedestä 22 helmikuuta, ja ne on esitetty taulukoissa punaisella värillä. Tunnisteen viimeinen kirjain kertoo, että kyseessä on eri kellonaikoihin otetut näytteet.

6. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

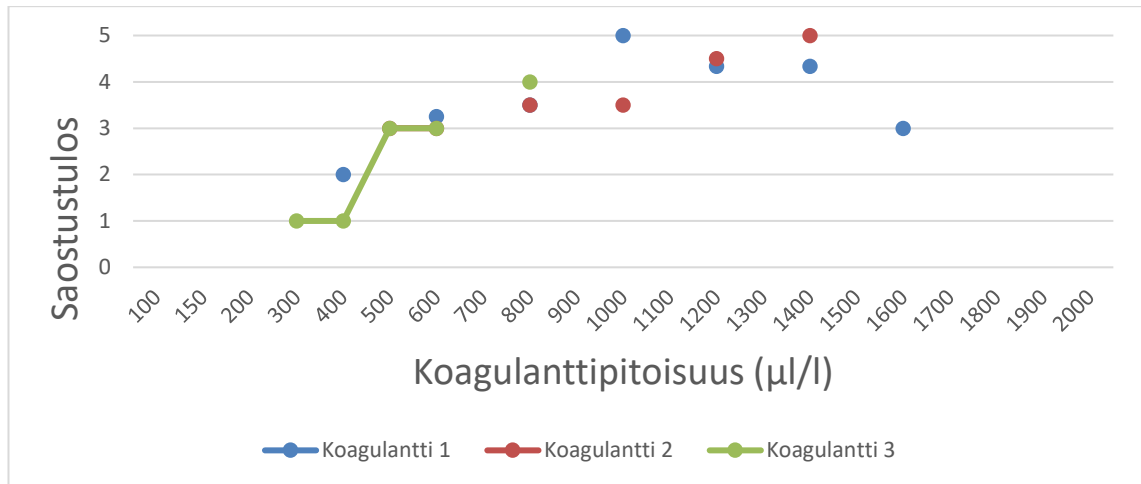
6.1 Koagulanttikemikaali ja sen pitoisuus

Kaikilla koagulanteilla saavutettiin vähintään neljännen luokan saostustulos A-luokan näytevesille, lukuun ottamatta koagulantteja 4 ja 5 (kuva 10). Myös koagulanteilla 3 ja 6 tulos oli vähintään neljä tai viisi, mutta tämä tapahtui kuitenkin pienemmällä koagulanttipitoisuuden alueella. Koagulantilla 6 optimaalinen pitoisuus oli 300–400 µl/l ja koagulantilla 3 400–500 µl/l. Koagulanteilla 1 ja 2 optimaalinen koagulantinsyöttöpitoisuus ei ollut yhtä kapea-alainen, mutta saostustulos oli siitä huolimatta vähintään neljä sameuden suhteen. Koagulantilla 1 optimaalinen pitoisuus oli 200–600 µl/l, ja koagulantilla 2 pitoisuus oli 400–600 µl/l. Koagulantin 4 tulokset ovat koagulanttipitoisuuksiltaan huomattavasti suuremmat kuin muilla, mikä johtuu siitä, että alustavilla testeillä havaittiin, että pienemmillä koagulanttipitoisuuksilla ei saatu luokkaa nolla parempaa saostusta aikaiseksi.



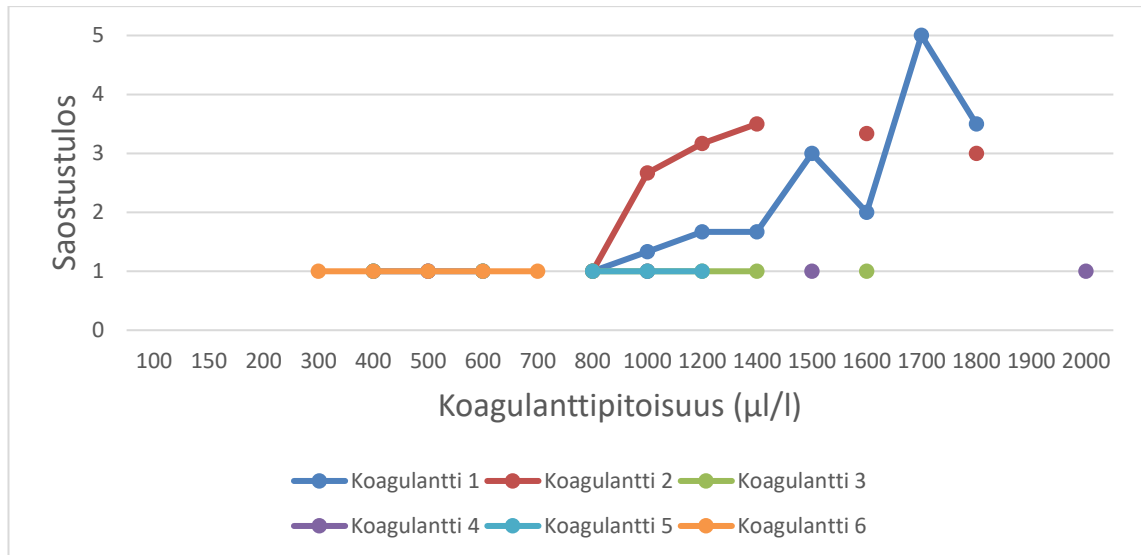
Kuva 10. Metallikoagulantteilla tehtyjen panoskokeiden saostustulokset näytevesi A:lle

Pesuedelle B hyvin saostusluokkiin saavuttamiseen tarvittavat koagulanttipitoisuudet nousivat verrattuna pesuveteen A. Koagulantilla 1 4–5-luokan saostus saavutettiin pitoisuuksilla 600–1400 $\mu\text{l/l}$ (kuva 11). Koagulantilla 2 vastaava saavutettiin pitoisuuksilla 800–1400 $\mu\text{l/l}$. Koagulantilla 3 4–5-luokan saostukseen vaadittava pitoisuus oli vähintään 800 $\mu\text{l/l}$, mutta tämän tarkempaa koagulanttipitoisuuden testausta ei tehty pesuedelle B.



Kuva 11. Metallikoagulanteilla tehtyjen panoskokeiden saostustulokset näytevesi B:lle

Pesuedelle C ainoat hyvän saostustuloksen tuottavat koagulantit olivat 1 ja 2 (kuva 12). Koagulanteilla 3–6 saostulokset olivat poikkeuksetta luokkaa yksi. Lisäksi saostustuloksen 4 tai 5 saavuttamiseen vaadittava koagulanttipitoisuus nousi kaikkein korkeimmaksi näytevesi C:llä. Koagulantilla 1 pitoisuus neljännen luokan saostuksen saavuttamiseen oli 1900–2000 $\mu\text{l/l}$ ja koagulantilla 2 1500–1900 $\mu\text{l/l}$. Saostusluokka kolme saavutettiin koagulantilla 1 pitoisuudella 1500 $\mu\text{l/l}$ ja koagulantilla 2 pitoisuudella 1000–1200 $\mu\text{l/l}$.



Kuva 12. Metallikoagulanteilla tehtyjen panoskokeiden saostustulokset näytevesi C:lle

Koagulanttien saostuskokeiden perusteella koagulanteilla 1 ja 2 on mahdollista saavuttaa hyvä saostustulos kaikilla jätevesiluokilla. Toisaalta pesuvesi A:n käsittelyssä myös koagulantti 3 ja 6 tuottivat hyvät saostustulokset. Koagulantti 3 tuotti hyvän saostustuloksen myös koevesi B:n käsittelyssä. Kokeiden perusteella kaikkia kolmea testattua polyalumiinikloridia on mahdollista käyttää koevesille A ja B. Rautapohjaisten koagulanttien 5 ja 6 käyttöä pesuvedellä B ei tutkittu, joten vähintään koagulantin 6 käyttäminen pesuvesillä A ja B tulisi tutkia tarkemmin.

Tarkastelemalla saostukseen vaadittavia koagulanttipitoisuuksia vain kulutuksen perusteella nähdään, että pienin kulutus saostustulos neljän saavuttamiseksi jätevesillä A ja B saatiin aikaisiksi koagulantilla 1. Jätevedelle C saostustulos neljä saavutettiin alhaisimmalla koagulantin 2 pitoisuudella. On huomioitava, että samaan saostustulokseen pääsemiseen vaadittava koagulanttipitoisuus vaihteli erittäin paljon kunkin jätevesiluokan välillä mutta myös luokkien sisällä. Tämän seurauksena koagulanteilta vaadittavia minimipitoisuuksia on vaikea luotettavasti esittää ilman suurempaa näyte- ja koemäärää. Jätevesiluokkien sisällä havaittava vaihtelu koagulanttipitoisuuden suhteen on nähtävissä myös mm. koagulantti 2 pitoisuuden ollessa 1000 µl/l. Tällöin näytteen C222a saostustulos oli kaksi, ja C153:n tulos oli neljä. Todennäköisimmin vaihtelun syynä on käsiteltävän jäteveden laadun muutokset.

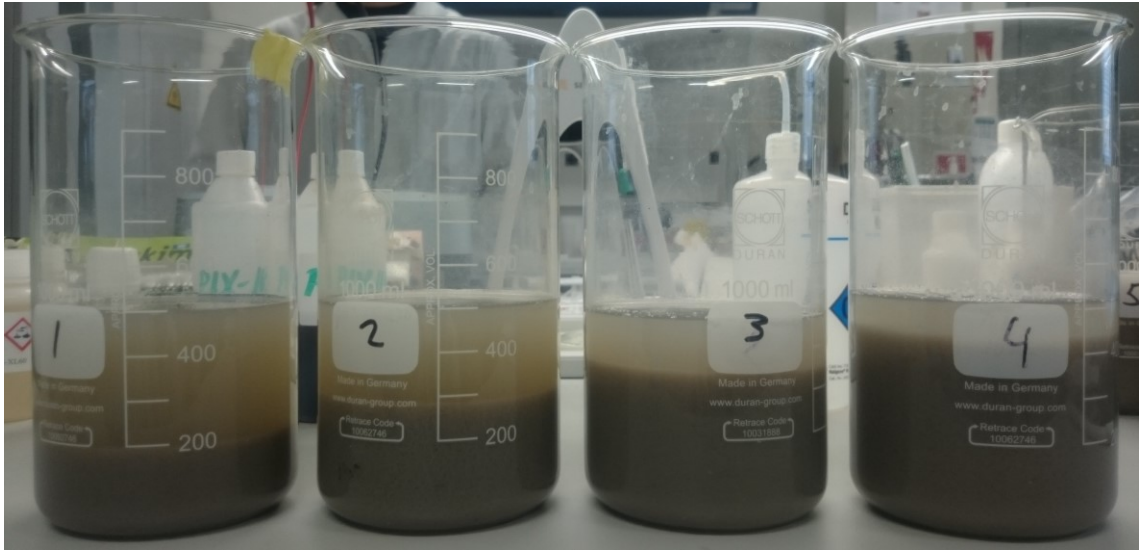
Liiallisesta koagulanttilisäyksestä johtuvaa uudelleenstabiloitumista oli havaittavissa selkeästi A-jätevedellä tehdyissä kokeissa esim. pitoisuuksilla 600 µl/l, 500 µl/l, 600 µl/l ja 500 µl/l, kun koagulantteina olivat 1, 2, 3 ja 6. Uudelleenstabiloituminen oli havaittavissa saostustuloksen heikkenemisenä koagulanttipitoisuuden kasvaessa. Jätevesillä B ja C uudelleenstabiloitumista ei havaittu. Uudelleenstabiloitumisen yhteyttä kiintoaineen määrään, sähkönjohtavuuteen, anionisiin tensideihin sekä öljyhiilivetyketjuihin ei ollut mahdollista tarkastella näytteiden pienestä lukumäärästä johtuen.

Testatut polyalumiinikloridit toimivat parhaimpina koagulantteina jokaiselle jätevesilaudulle. Koagulantin 3 heikko saostustulos jätevedelle C on mahdollista selittää sillä, että tuotteen valmistaja on eri kuin koagulanttien 1 ja 2. On hyvin todennäköistä, että saman valmistajan polyalumiinikloridit ovat polymerisoitu samankaltaista prosessia käyttäen, minkä seurauksena syntyneet alumiinin hydrolyysi- ja korvautumisreaktioiden tuotteet ovat suunnilleen samanlaisia. Oli kuitenkin odotusten vastaista, että koagulantilla 2 saatiin hyvä saostustulos aikaiseksi jätevedelle C alhaisimmalla koagulanttipitoisuudella. Taulukossa 4 nähdään että, koagulantin 1 alumiinipitoisuus on 12 % ja koagulantin 2 alumiinipitoisuus on 6 %. Kun koagulantteja verrataan vain vaikuttavan aineen pitoisuuksien perusteella, koagulantin 1 pitäisi olla näistä tehokkaampi. Saostustulokset pesuvesillä A ja B tukivat tätä hypoteesia, mutta tulokset C:llä kumosivat sen.

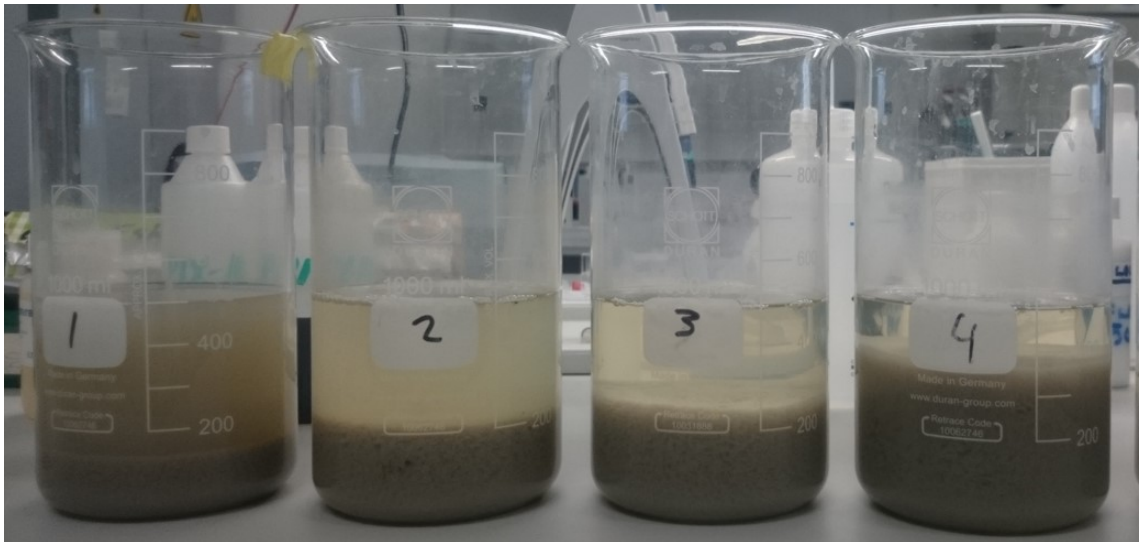
Tulokset viittaavat siihen, että näytevesi C on laadultaan poikkeuksellista verrattuna vesiin A ja B. Liitteessä A esitettyjen analyysitulosten perusteella ei ole kuitenkaan mahdollista selittää, miksi C-näytevesi kuluttaa enemmän koagulanttia kuin B-näytevesi. Toisaalta liitteessä A esitettyjen analyysitulosten perusteella B-näytevesien parametrien arvot, lukuun ottamatta anionisia tensidejä, öljyhiilivetytypitoisuuksia sekä alkaliniteettia, olivat korkeammat kuin C-vedellä. Anionisten tensidien, öljyhiilivetytypitoisuuden sekä alkaliniteetin erotukset ovat B- ja C-vesien välillä ovat pienet, mikä tuskin riittää selittämään epästabiloimiseen tarvittavan koagulanttipitoisuuden kasvua. Koagulanteilla tehtyjen kokeiden perusteella polyalumiinikloridien alumiinipitoisuus ei kerro niiden kyvystä epästabiloida kolloideja. Polyalumiinikloridien tapauksessa epästabilointikyky on riippuvainen siitä, mitä metallisuolan hydrolyysituotteita polyalumiinikloridi sisältää. Vaikka tuloksista on selvästi nähtävissä, että C-veden epästabilointi edellyttää korkeampaa koagulanttiannostusta verrattuna A- ja B-vesiin, mitatut parametrit eivät anna selkeää syytä tähän. Ei ole varmuutta, miksi koagulantilla 2 saadaan parempi saostustulos alhaisemmalla pitoisuudella kuin koagulantilla 1 huolimatta alumiinipitoisuuden erosta. C-veden epästabiloitavat kolloidit ovat todennäköisesti jollain tavalla erilaisia niin, että koagulantin 2 sisällään pitämät hydrolyysituotteet epästabiloivat kyseisiä kolloideja tehokkaammin kuin koagulantin 1 sisältämät hydrolyysituotteet. Yksi tällainen kolloidien ominaisuus on hydrofiilisuus. On mahdollista, että C-näytevedessä on enemmän hydrofiilisiä kolloideja kuin A- ja B-vedet. Tämä johtaa siihen, että epästabiloimiseen tarvittava koagulantti määrä on suurempi.

Koagulanttien 1 ja 2 pitoisuuksien nostaminen johti siihen, että pohjalle 30 minuutin aikana laskeutuneen lietteen tilavuus kasvoi huomattavasti. Koagulantilla 2 lietteen määrä oli kuitenkin pienempi kuin koagulantilla 1. Lietemäärien erot ovat nähtävissä kuvissa 13 ja 14. Kuvissa nähdään myös, miten koagulantti 2 suoriutui paremmin C saostuksessa verrattuna koagulanttiin 1. Tulos lietemäärän suhteen tukee kirjallisuudessa esitettyä huomiota siitä, että orgaaninen aines koagulantissa voi pienentää syntynyttä lietemäärää (Bratby 2016). Lietteiden määrän pienentämistä ei tässä tutkimuksessa kuitenkaan ollut tarvetta ottaa huomioon. Tästä huolimatta suuri määrä syntyvää koagulanttilietettä asettaa

vaatimuksia flotaatioaltaalle sekä sen lietteenpoistolle. Erityisesti suuret lietemäärän muutokset edellyttävät puhdistamoprosessin operoijalta aikaa ja kykyä säätää lietteenpoiston laitteiston parametreja syntyvän lietteen määrän ja laadun mukaan.



Kuva 13. Panoskoesarja C-vedellä koagulantilla 1. Koagulanttipitoisuudet ovat 800 µl/l, 1000 µl/l, 1200 µl/l ja 1400 µl/l vasemmalta oikealle



Kuva 14. Panoskoesarja C-vedellä koagulantilla 2. Koagulanttipitoisuudet ovat 800 µl/l, 1000 µl/l, 1200 µl/l ja 1400 µl/l vasemmalta oikealle

Saostustulosten perusteella arvioitiin antavatko kiintoaineen, sähkönjohtavuuden, öljyhiihivetyketjujen ja anionisten tensidien määrät viitettä suhteellisesta epästabiloimiseen tarvittavasta koagulanttipitoisuudesta. Taulukossa 5 esitetään koagulantin 1 saostustulokset suhteessa kiintoainepitoisuuteen. Taulukosta nähdään, että koagulantin 1 pitoisuudella

600 µl/l saavutettiin sama viidennen luokan saostustulos näytteillä, joiden kiintoainepitoisuus oli 1100 mg/l ja 6000 mg/l. Kiintoainepitoisuuksilla 2200–4800 mg/l viidennen luokan saostustulos edellytti vähintään 1600 µl/l koagulanttipitoisuuden, kun taas kiintoainepitoisuuksilla 6000–6200 mg/l vastaava saavutettiin koagulantin pitoisuudella 400–600 µl/l. Koagulantilla 1 saatiin myös tuloksia, joissa kunnollista saostusta ei saatu testa-
tuilla koagulanttipitoisuuksilla. Tästä esimerkkinä näytteillä C222a ja C013 tehdyt ko-
keet, joissa paras saostustulos oli kaksi.

Taulukko 5. Koagulantilla 1 saavutetut saostustulokset ja näytteiden kiintoainepitoisuuksiin

Näyte	Se- koi- tus	Kiintoaine (mg/l)	C (koagulantti 1) (µl/l)														
			10 0	20 0	30 0	40 0	50 0	60 0	70 0	80 0	10 00	12 00	14 00	15 00	16 00	17 00	18 00
A25 4	flok2	1 100	3	4	4	5	5										
A14 2	lasis	1 600				4	4	3	3	2							
A16 2	lasis	1 800			5	4											
C21 4a	flok2	2 200				1		1		1	2	2	2	3	3	5	5
C21 4a	flok2	2 200										2	3				
C22 2a	lasis	3 800					1	1		1	1	1	1		1		2
C22 2a	lasis	3 800										1	1				
B17 2	lasis	3 900				1		2		2		3	3		3		
C01 3	lasis	4 900								1	1	2	2				
B19 4b	flok2	6 000						5		5	5	5	5				
B19 4b	flok2	6 000				3		4		4							
B08 3	lasis	6 200								4	5	5	5				

Koagulantin 2 saostustulokset olivat samankaltaisia kuin koagulantilla 1. Koagulantilla 2 saavutettiin luokan neljä saostus koagulanttipitoisuudella 1000 µl/l kiintoainepitoisuuden ollessa 7600 mg/l. Toisaalta kiintoainepitoisuudella 3800 mg/l samaa saostusta ei saavutettu. Koagulantin 2 saostustulokset suhteessa kiintoainepitoisuuteen on esitetty taulukossa 6. Kummallakin koagulantilla tehtyjen kokeiden perusteella kiintoaineen määrällä ei ole suoraa vaikutusta saostustulokseen.

Taulukko 6. Koagulantin 2 saostustulokset suhteessa näytteiden kiintoainepitoisuuksiin

Näyte	Sekoitus	Kiintoaine (mg/l)	C (koagulantti 2) (µl/l)									
			300	400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
A162	lasis	1 800	2	4	4	4						
A162	lasis	1 800		5								
C222a	lasis	3 800					1	2	2	2	2	3
C222a	lasis	3 800							3	3		
B172	lasis	3 900			3	3	3	3	4			
C013	lasis	4 900					1	2	3	4	4	
B083	lasis	6 200					4	4	5	5		
C153	lasis	7 600					1	4	4	4	4	

Taulukossa 7 on esitetty sähkönjohtavuuden-arvot suhteessa saavutettuihin saostustuloksiin koagulantilla 1. Koagulantilla 1 viidennen luokan saostus saavutettiin koagulanttipitoisuudella 1700 µl/l, kun sähkönjohtavuus oli 1850 µS/cm. Viidennen luokan saostustulokseen päästiin myös sähkönjohtuuksilla 1900 µS/cm ja 2330 µS/cm, kun koagulanttipitoisuudet olivat 600 µl/l ja 1000 µl/l.

Taulukko 7. Saostustulokset suhteessa sähkönjohtavuuteen koagulantilla 1

Näyte	Sekoitus	Sähkönjohtavuus, 25°C (µS/cm)	C (koagulantti 1) (µl/l)																	
			1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	15	16	17	18			
A1 62	lasis	696	0	0	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
A1 42	lasis	809	0	0	0	4	4	3	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0		
A2 54	flok 2	879	3	4	4	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
B1 72	lasis	1 440	0	0	0	1	2	0	2	0	3	3	0	3	0	0	0	0		
C0 13	lasis	1 850	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	0	0	0	0	0		
C2 14a 2	flok 2	1 850	0	0	0	1	1	1	2	2	2	3	3	5	5	0	0	0		
C2 14a 2	flok 2	1 850	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	0	0	0	0		
B1 94b 2	flok 2	1 900	0	0	0	0	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	0		
B1 94b 2	flok 2	1 900	0	0	0	3	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
C2 22a	lasis	2 090	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	2		
C2 22a	lasis	2 090	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0		
B0 83	lasis	2 330	0	0	0	0	0	0	4	5	5	5	0	0	0	0	0	0		

Taulukossa 8 on esitetty saostustulokset suhteessa saostustuloksiin koagulantilla 2. Koagulantilla 2 2330 µS/cm:n sähkönjohtavuus saavutettiin saostustulos viisi pitoisuudella 1200 µl/l (taulukko 8). Samaan tulokseen päästiin vain, kun sähkönjohtavuus oli 696 µS/cm ja koagulanttipitoisuus 400 µl/l. Saostuskokeiden perusteella jäteveden sähkönjohtavuudella ei korreloi saostustulokseen.

Taulukko 8. Saostustulokset suhteessa sähköjohtavuuteen koagulantilla 2

Näyt e	Sekoi- tus	Sähkönjohtavuus, 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	C (koagulantti 2) ($\mu\text{l}/\text{l}$)									
			30 0	40 0	50 0	60 0	80 0	100 0	120 0	140 0	160 0	180 0
A16 2	lasis	696	2	4	4	4						
A16 2	lasis	696		5								
B17 2	lasis	1 440			3	3	3	3	4			
C15 3	lasis	1 820					1	4	4	4	4	
C013	lasis	1 850					1	2	3	4	4	
C22 2a	lasis	2 090					1	2	2	2	2	3
C22 2a	lasis	2 090							3	3		
B08 3	lasis	2 330					4	4	5	5		

Taulukossa 9 on esitetty öljyhiilivetyketjujen pitoisuudet suhteessa saavutettuihin saostustuloksiin koagulantilla 1. Koagulantin 1 pitoisuudella 1000 $\mu\text{l}/\text{l}$ saostusluokat ovat viisi, kaksi, yksi ja viisi, kun öljyjen pitoisuudet ovat 70 mg/l, 110 mg/l, 170 mg/l, 255 mg/l. Samalla koagulanttipitoisuudella siis saavutettiin sama saostustulos, kun öljyhiilivetyketjujen pitoisuus oli 70 mg/l ja 225 mg/l.

Taulukko 9. Saostustulokset suhteessa öljyhiilivetyketjujen pitoisuuksiin koagulantilla 1

Näyte	Sekoitus	Öljyhiilivedyt C10-C40	C (koagulantti 1) (µl/l)													
			300	400	500	600	700	800	1000	1200	1400	1500	1600	1700	1800	
A162	lasis	7,6	5	4												
A142	lasis	22		4	4	3	3	2								
B194b	flok2	70				5		5	5	5	5					
B194b	flok2	70		3		4		4								
C214a	flok2	110		1		1		1	2	2	2	3	3	5	5	
C214a	flok2	110									2	3				
C013	lasis	170						1	1	2	2					
B172	lasis	220		1		2		2		3	3		3			
B083	lasis	255						4	5	5	5					

Taulukossa 10 on esitetty koagulantilla 2 saavutetut saostustulokset suhteessa öljyhiilivetyketjujen pitoisuuksiin. Tarkasteltaessa koagulanttia 2 sen pitoisuudella 1400 µl/l saatiin saostustulos neljä, kun öljyhiilivetyketjujen pitoisuus oli 170 mg/l. Toisaalta öljyketjujen pitoisuudella 360 mg/l sama tulos saatiin jo koagulanttipitoisuudella 1000 µl/l. Öljyhiilivetyketjujen pitoisuudella ei havaittu korrelaatiota saostustulokseen kummallakaan testatulla koagulantilla.

Taulukko 10. Saostustulokset suhteessa öljyhiilivetyketjujen pitoisuuksiin koagulantilla 2

Näyte	Sekoitus	Öljyhiilivedyt C10-C40	C (koagulantti 2) (µl/l)										
			300	400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	
A162	lasis	7,6	2	4	4	4							
A162	lasis	7,6		5									
C013	lasis	170						1	2	3	4	4	
B172	lasis	220			3	3	3	3	4				
B083	lasis	255					4	4	5	5			
C153	lasis	360						1	4	4	4	4	

Anionisten tensidien pitoisuudet suhteessa koagulantilla 1 saatuihin saostustuloksiin on esitetty taulukossa 11. Poistamalla mittauspiste taulukon tuloksista, jossa anionisten tensidien pitoisuus on 150 mg/l voidaan nähdä, että saostustulokset korreloivat tensidien pitoisuuksien kanssa. Saostusluokka viisi saavutettiin anionisten tensidien pitoisuudella 110 mg/l, 330 mg/l ja 370 mg/l, kun koagulanttipitoisuudet olivat 600–1400 µl/l, 1000–1400 µl/l, 1700–1800 µl/l. Nämä arvot viittaavat siihen, että hyvän kemialliseen saostukseen vaadittava koagulanttipitoisuus kasvaa anionisten tensidien pitoisuuksien myötä koagulantilla 1. Toisaalta taulukossa 11 esitettyjen tulosten näytevedet asettuvat anionisten tensidien suhteen niin, että anionisten tensidien pitoisuus on pienin A-vedellä ja suurin C-vedellä. Kun otetaan huomioon kaikki anionisten tensidien tulokset, jotka on esitetty liitteessä A, näytevesille ei voi tehdä kyseistä päätelmää. Tästä esimerkkinä on se, että B233-näytteen anionisten tensidien pitoisuus on 883 mg/l, mikä on korkeampi kuin millään C-veden näytteellä.

Taulukko 11. Saostustulokset suhteessa anionisten tensidien pitoisuuksiin koagulantilla 1

Näyte	Se- koi- tus	Ani- oniset tensi- dit (mg/l)	C (koagulantti 1) (µl/l)											
			400	500	600	700	800	1000	1200	1400	1500	1600	1700	1800
A142	lasis	41	4	4	3	3	2							
B194b	flok2	110			5		5	5	5	5				
B194b	flok2	110	3		4		4							
B172	lasis	150	1		2		2		3	3		3		
B083	lasis	330					4	5	5	5				
C214a	flok2	370	1		1		1	2	2	2	3	3	5	5
C214a	flok2	370								2	3			
C013	lasis	510					1	1	2	2				

Taulukossa 12 on esitetty koagulantin 2 saostustulokset suhteessa anionisten tensidien pitoisuuksiin. Koagulantin 2 pitoisuudella 1000 µl/l saostustulokset olivat 3, 4, 2, 4, kun anionisten tensidien pitoisuudet olivat 150 mg/l, 330 mg/l, 510 mg/l ja 530 mg/l. Samaan saostusluokkaan on siis päästy tensidipitoisuuksilla 330 mg/l ja 530 mg/l koagulantin ollessa vakio. Lisäksi saostusluokan kasvu kahdesta neljään tapahtui tensidien pitoisuuden 20 mg/l:n nousulla. Verrattuna muihin saatuihin tuloksiin 20 mg/l tensidien pitoisuuden nousu on pieni muutos suhteessa saostusluokan nousuun kahdella. Kummallakin koagulantilla tehtyjen kokeiden perusteella anionisilla tensidien pitoisuuksilla ei löydetty luotettavaa ja selkeää yhteyttä kemiallisen saostuksen tehokkuuteen. Anionisten tensidien kohdalla näytemäärä oli pienin. Tämän takia luotettavampien tulosten saaminen edellyttäisi laajempien panoskoesarjojen tekemistä.

Taulukko 12. Saostustulokset suhteessa anionisten tensidien pitoisuuksiin koagulantilla 2

Näyte	Sekoitus	Anioniset tensidit (mg/l)	C (koagulantti 2) (µl/l)						
			500	600	800	1000	1200	1400	1600
B172	lasis	150	3	3	3	3	4		
B083	lasis	330			4	4	5	5	
C013	lasis	510			1	2	3	4	4
C153	lasis	530			1	4	4	4	4

Olisi ollut tarkoituksenmukaista testata kemiallisen hapenkulutuksen yhteys koagulaatioon ja flokkulaatioon. Kemiallisen hapenkulutuksen mittaustuloksia oli kuitenkin liian vähän, minkä seurauksena niitä ei ole otettu mukaan. A-veden kemiallisen hapenkulutuksen keskiarvo on 1660 mgO₂/l, B-veden 10100 mgO₂/l ja C-veden 6800 mgO₂/l. Tuloksien perusteella kemiallisella hapenkulutuksella ei ole korrelaatiota hyvään saostustulokseen vaadittavalta koagulanttiannostukselta. Pitää kuitenkin ottaa huomioon, että esim. C-vedellä kemiallinen hapenkulutus analysoitiin vain yhdestä näytteestä.

Hyvään saostustulokseen vaadittavasta koagulanttiannostuksesta eniten viitettä antaa alkuperäinen jätevesien karakterisointi luokkiin A, B ja C, eli minkä laatuisen materiaalin pesusta jätevesi on. Koagulantin kulutus on pienin A-vedellä. B-vesi edellyttää hieman korkeampaa koagulanttiannostusta, ja C-vesi edellyttää korkeaa koagulanttiannostusta. Poikkeuksen tähän kuitenkin tekee C-veden saostus koagulantilla 2. Tiivistelmä koagulanttikokeiden tärkeimmistä tuloksista on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Tiivistelmä koagulanttikokeista saaduista tärkeimmistä tuloksista

Koagulantti	<ul style="list-style-type: none"> • Koagulantti 1 on paras vesille A ja B. • Koagulantti 2 on paras vedelle C. • Koagulantit 1 ja 2 toimivat kohtuullisesti kaikilla vesiläaduilla.
Koagulantin pitoisuudet	<ul style="list-style-type: none"> • Koagulantin 1 pitoisuus: <ul style="list-style-type: none"> ○ C_{a-vedelle}=200–600 µl/l ja C_{b-vedelle}=600–1400 µl/l. • Koagulantin 2 pitoisuus: <ul style="list-style-type: none"> ○ C_{c-vedelle}=1500–1900 µl/l. • Koagulanteilla 1 ja 2 on laajemmat toiminnan pitoisuusalueet kuin muilla testatuilla. • Koagulanttipitoisuudella ei ole yhteyttä veden perusanalyysiin.

6.2 Koaguloinnin apuaine ja sen pitoisuus

Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty koagulanttien 1 ja 2 saostustulokset sekä laskeutuneet lietemäärät polymeerin ollessa muuttujana. Laskeutuneet lietemäärät on merkattu sulkuihin. Taulukoissa käytetään merkintää ”-” ilmaisemaan sitä, että sameuden mittaaminen ylitteestä ei ollut mahdollista. Syynä sameuden mittaamisen epäonnistumiseen on voinut olla liian suuri lietemäärä, tai liete joka ei ole laskeutunut.

Puolessa panoskoesarjoista polymeerin lisäys ei muuttanut saostustulosta (taulukot 14 ja 15). Toisaalta viidessä panoskoesarjassa polymeerin lisäys laski, ja kolmessa sarjassa lisäys nosti saostustulosta. Saostustuloksen heikkenemisen määrään tarvittava polymeeripitoisuus oli vähintään 10 ml/l. Saostustuloksen parani pääasiassa 2–8 ml/l polymeerilisäyksellä.

Taulukko 14. Saostustulokset koagulantteilla 1 ja 2 polymeeri a:n ollessa muuttujana sekä 30 minuutin aikana laskeutuneet lietemäärät tilavuusprosentteina

Näyte	Se-koitus	C (koagulantti nro.) µl/l	C Polymeeri a. (ml/l) (poly. liuoksen konsentraatio 0,10 V-%) ja suluissa merkitty laskeutuneen lietteen määrä (V-%)										
			0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20
A254	flok2	C (1) = 400 µl/l	4 (10)	- (10)	4 (10)	4 (10)		5 (-)					
A254	flok2	C (1) = 400 µl/l	4 (10)			4 (10)			4 (10)				4 (-)
B083	Lasis.	C (1) = 800 µl/l	4 (40)	4 (40)	3 (40)		3 (40)				3 (40)		
B083	Lasis.	C (2) = 1000 µl/l	5 (35)	4 (50)	4 (40)		5 (40)				4 (40)		
C013	Lasis.	C (2) = 1200 µl/l	4 (45)		4 (65)	5 (75)	5 (80)	5 (80)					
C153	flok1	C (2) = 1200 µl/l	- (90)		3 (40)		3 (40)			3 (40)			3 (40)
C214a	flok2	C (1) = 1400 µl/l	2 (60)	2 (40)	3 (35)	3 (-)							
C214a	flok2	C (1) = 1700 µl/l	4 (90)	3 (85)	4 (80)		4 (50)			4 (-)			
C214a	flok2	C (1) = 1700 µl/l	- (90)	4 (90)	3 (70)		4 (55)			- (-)			
C214a	flok2	C (1) = 1600 µl/l	5 (80)		5 (60)		5 (40)					4 (-)	4 (-)

Tarkasteltaessa polymeerillä a tehtyjä panoskokeita saostustuloksen heikkeneminen havaittiin kolmella näytteellä. Koagulanteilla 1 ja 2 saostettaessa näytettä B038 saostusluokat laskivat neljästä ja viidestä yhden alhaisemmiksi, kun polymeeriä lisättiin 14 ml/l. Sama ilmiö tapahtui koagulantti 1 pitoisuudella 1600 µl/l, kun polymeeriä lisättiin 16 ml/l. Toisaalta polymeerin a pitoisuuden ollessa 1–10 ml/l saostustulokset olivat pääasiassa samat kuin näytteellä, johon oli tehty vain koagulanttilisäys. Poikkeuksen tekivät kuitenkin näytteet C14a, A254 ja C013, joissa koagulantti 1, 1 ja 2 pitoisuuksilla 1400 µl/l, 400 µl/l ja 1200 µl/l saostustulos parani 2–8 ml/l:n polymeerilisäyksellä.

Polymeerillä b tehdyissä kahdessa panoskoesarjassa saostustulos heikkeni polymeerilisäyksen myötä. Koagulantin 2 pitoisuudella 1000 µl/l saostustulos laski viidestä neljään 4 ml/l:n polymeeripitoisuudella. Koagulantin 1 pitoisuudella 800 µl/l saostus taas laski luokasta neljä luokkaan kaksi 10 ml/l:n polymeeripitoisuudella. Polymeerillä c tehdyssä panoskoesarjassa polymeerin lisäyksellä ei ollut vaikutusta saostustulokseen. Polymeerin c koesarja tehtiin koagulantin 2 pitoisuudella 1000 µl/l. Polymeerien b ja c saostustulokset ja laskeutuneet lietemäärät on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Saostustulokset koagulanteilla 1 ja 2 polymeerien b ja c ollessa muuttujana sekä 30 minuutin aikana laskeutuneet lietemäärät

			C Polymeeri b. (ml/l) (poly. liuoksen konsentraatio 0,10 V-%) ja lietteen laskeutuminen (%)				
Näyte	Sekoitus	C (koagulantti nro.) µl/l	0	2	4	10	16
B083	Lasis.	C (2) = 1000 µl/l	5 (40)	5 (30)	4 (20)	4 (20)	4 (20)
B083	Lasis.	C (1) = 800 µl/l	4 (40)	4 (40)	3 (40)	2 (40)	2 (40)
			C Polymeeri c. (ml/l) (poly. liuoksen konsentraatio 0,10 V-%) ja lietteen laskeutuminen (%)				
Näyte	Sekoitus	C (koagulantti nro.) µl/l	0	2	4	10	16
B083	Lasis.	C (2) = 1000 µl/l	5 (40)	5 (40)	5 (40)	5 (40)	5 (40)

Saostustulosten perusteella polymeeri a sopii käytettäväksi koagulanttien 1 ja 2 kanssa. Mitattaessa saostuksen laatua saostustulosasteikolla polymeerin a käytöllä ei ollut suurta hyötyä. Pääasiassa saostustulos pysyi samana, mutta muutamassa kokeessa luokka kasvoi tai heikkeni yhdellä. Polymeerin b käyttäminen yhdessä koagulanttien 1 ja 2 kanssa heikensi saostustulosta. Polymeerit a ja b tuottivat erilaiset saostustulokset siitä huolimatta, että molemmat olivat saman valmistajan anionisia polymeerejä. Polymeerillä c ei ollut vaikutusta saostusluokkaan koagulantin 2 pitoisuudella 1000 µl/l.

Polymeerien toimintaa koaguloinnin apuaineena ei ole luotettavaa tarkastella vain saostusluokkien perusteella. Polymeerien tarkoituksena on muuttaa flokkien ominaisuuksia, minkä takia veden laadun tarkastelu ei ole riittävää. Tämän takia polymeerien vaikutusta

saostukseen tarkasteltiin mittaamalla lietteen tilavuus, joka laskeutui 30 minuutin aikana. Lietteiden laskeutuvuuden avulla voidaan arvioida flokkien ominaisuuksia, jotka vaikuttavat lietteiden erottamiseen jätevedestä.

Koagulantin ja polymeerin avulla tapahtuvan saostuksen 30 minuutin aikana laskeutuneen lietteiden määrä vaihteli huomattavasti. A-vedellä tehdyillä kokeilla lietemäärä pysyi vakiona jokaisessa testissä ollen noin 10 %. Sen sijaan B- ja C-jätevesillä lietemäärä vaihteli välillä 35 % ja 90 %. Analyysien mukaan A-veden näytteen kiintoainepitoisuus oli 1100 mg/l. B-vedellä kiintoaine oli 6200 mg/l, ja C-vedellä se on vaihdellut 2200–7600 mg/l. Lisäksi A-veden panossarjoissa on käytetty koagulanttipitoisuutta 400 µl/l, joka on pienempi kuin B- ja C-vesien panoskoesarjoissa ollen 800–1700 µl/l.

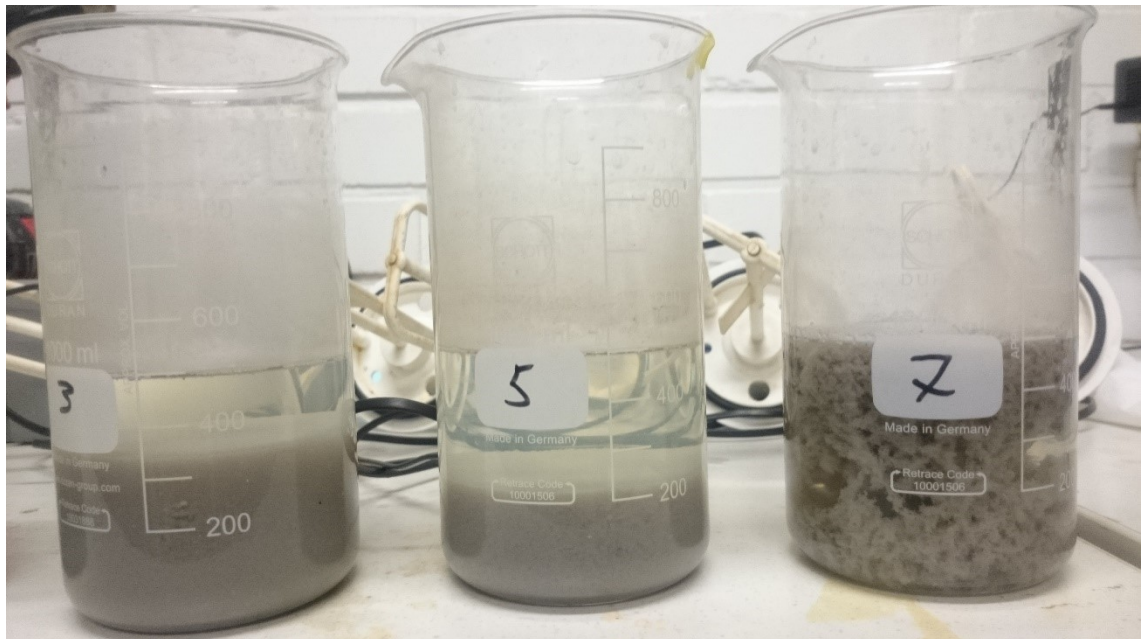
Näytteitä C013 ja C153 vertailtaessa laskeutuneen lietteiden määrä on erilainen lietemäärän ollessa 45 % ja 90 %. Lisäksi C153-näytteellä tehty panoskoe on tuottanut huomattavasti huonomman saostustuloksen. Polymeerilisäyksellä 6 ml/l saostustulos on ollut C013-näytteellä viisi ja C153-näytteellä kolme. Näytteillä tehdyt panoskoesarjat ovat olleet erilaiset kahdesta syystä. Kummassakin sarjassa on käytetty eri vesinäytteitä, jolloin veden ominaisuudet ovat erilaiset. Tämän lisäksi panoskoesarjoissa on käytetty erilaisia sekoitusmenetelmiä. Flok1-sekoitusasetusta käytettäessä lietteiden määrä ilman polymeerilisäystä on ollut 90 %, lasisauvasekoitusta käytettäessä lietemäärä on ollut 45 %. Laskeutuneen lietemäärän muutokseen on saattanut vaikuttaa se, että lasisauvasekoitetussa näytteessä kiintoainepitoisuus on ollut 2700 mg/l:ä alhaisempi kuin flok1-sekoitusta käytettäessä. Toinen syy lietemäärän erotukseen voi olla se, että flok1-sekoituksesta puuttui koagulaation aikainen pikasekoitus-vaihe. Pikasekoitus-vaihe sijaitsi minuutti hämmennyysvaiheen jälkeen jolloin voimakkaat leikkausvoimat ovat voineet rikkoa hämmennyksen aikana muodostuneet flokkikerääntymät lisäten lietteiden tilavuutta. Koaguloinnin tuloksen muutos voi kuitenkin viitata koagulantin heikkoon toimintakykyyn pikasekoituksen puuttuessa. Luvussa 6.4 todettiin kuitenkin, että lasisauvasekoitus mallintaa hyvin koaguloinnin edellyttämää pikasekoitusta. Tämän seurauksena heikko saostustulos sekä suuri lietemäärä voivat johtua sekoituksen puutteellisuudesta.

C214a-näytteellä tehdyistä panoskokeista ilman polymeerilisäystä on havaittavissa, että suuremmalla koagulanttiannostuksella on pääasiassa saatu aikaiseksi suuri lietemäärä. Tällöin on myös saavutettu kirkkain ylite. Saostustulokseen neljä ja viisi pääseminen koagulantin 1 pitoisuudella 1600–1700 µl/l on aiheuttanut 80–90 %:n lietemäärän. Koagulanttipitoisuudella 1400 µl/l on saavutettu saostustulos kaksi, ja liettä on syntynyt 60 %. Kun lisättiin polymeeriä a C214-näytteisiin, jokaisen näytteen lietemäärä pieneni. Koagulanttipitoisuudella 1400 µl/l lietemäärä pieneni 25 %-yksikköä, kun polymeeriä lisättiin 2 ml/l. Koagulanttipitoisuudella 1600 µl/l lietemäärä pieneni 20 %-yksikköä ja pitoisuudella 1700 µl/l 35 %-yksikköä, kun polymeeriä lisättiin 2 ml/l. Vaikka lietemäärä ei muuttunut lineaarisesti, anioninen polymeeri yhdessä koagulantin 1 kanssa nopeuttaa

lietteen laskeutumisnopeutta. Eräs C214a-näytteellä tehty panoskoesarja on esitetty kuvassa 15.

Polymeerin lietteen laskeutumisnopeutta kasvattava vaikutus oli myös havaittavissa polymeerillä b, joka oli myös anioninen polymeeri. Koagulantin b pitoisuudella 1000 µl/l 4 ml/l:n polymeerilisäys pienensi laskeutuneen lietteen määrää 20 %-yksikköä. Koagulantin 1 pitoisuudella 800 µl/l ja polymeerillä b lietteen määrä ei kuitenkaan pienentynyt. Polymeerin c ja koagulantin 2 pitoisuudella 1000 µl/l lietteen määrän pienenemistä polymeerin ollessa muuttujana ei havaittu.

Joissakin panoskoesarjojen näytteissä flokkien rakenne muuttui huomattavasti. Flokit muuttuivat usean millimetrin pituisiksi. Suuret flokit eivät myöskään laskeutuneet samalla tavalla kuin pienemmät. Sen sijaan että flokit olisivat laskeutuneet pohjalle, ne jäivät kellumaan kerääntyminä veden pinnalle sekä koko vesipatsaan matkalle. Tämän seurauksena luotettavan sameusnäytteen ottaminen ei onnistunut. Näytteet joiden flokit käyttäytyivät edellä esitetyllä tavalla, on merkattu taulukossa 14 punaisella fontilla. Kuvassa 15 on esitetty flokkien ominaisuuksien muutos. Kuvan mittalasissa seitsemän nähdään tulostaulukoihin punaisella merkattu huomio siitä, miten flokit ovat huomattavasti suuremmat eivätkä laskeudu.



Kuva 15. Panostesti C-vedellä, kun koagulantin 1 pitoisuus oli 1700 µl/l ja polymeerin a pitoisuudet olivat 1 ml/l, 2 ml/l ja 4 ml/l vasemmalta oikealle katsottuna

Flokkien koon suureneminen ja huono laskeutuminen havaittiin A- ja C-pesuvesillä. A-pesuvedellä ilmiö esiintyi kaksi kertaa samalla näytevedellä toistetuissa kokeissa. Koagulanttien pitoisuudet olivat samat, mutta ilmiö havaittiin 8 ml/l:n ja 20 ml/l:n polymeeri a

pitoisuuksilla. Pesuvedellä C flokkien koon ja laskeutumisen muutos tapahtui koagulanttipitoisuuksilla 1400 µl/l, 1600 µl/l ja 1700 µl/l, kun polymeeripitoisuudet olivat 4 ml/l, 12 ml/l ja 16 ml/l. Pesuvedellä B ja polymeereillä b ja c ilmiötä ei esiintynyt.

Flokkien ominaisuuksien muutoksen syynä on polymeerin vaikutus, ja se on riippuvainen osittain polymeerin konsentraatiosta vedessä. Se minkä takia muutos esiintyi vain polymeerillä a voi johtua siitä, että sen konsentraatio oli 0,2 %. Kahden muun polymeerin konsentraatio oli 0,1 %, minkä seurauksena polymeerejä b ja c olisi pitänyt testata laajemmalla pitoisuusalueella ilmiön havainnoimiseksi. Sekoitusasetuksilla on myös vaikutus flokkien muutoksen esiintymiseen. Muutos oli havaittavissa vain sekoitusasetusta flok2 käytettäessä. Syynä siihen, että ilmiötä ei havaittu polymeereillä b ja c voi olla polymeerin laadun lisäksi se, että sekoitus oli erilainen. Lisäksi lasisauvasekoituksen muuttamisella esim. flok2-sekoitukseen yhdistettynä polymeerin korkeampaan pitoisuuteen olisi flokkien ominaisuuksien selkeä muutos voitu saada aikaiseksi järjestelmällisemmin. Eräs selitys flokkien koon muutokseen on se, että sopivalla sekoituksella ja suurella polymeeripitoisuudella muodostuu suurikokoinen flokki. Tilavuuden kasvun seurauksena flokkien massa suhteessa pinta-alaan todennäköisesti pienenee, minkä takia veden noste vastustaa flokkien painovoimaista laskeutumista enemmän. Kolmantena tekijänä flokkien muutokseen vaikuttaa koagulantin pitoisuus. Samalla näytteellä C214a sekä samalla sekoitusasetuksella 1400 µl/l koagulanttipitoisuudella ilmiö esiintyi polymeerin pitoisuudella 4 ml/l. Sen sijaan koagulanttipitoisuudella 1700 µl/l ilmiötä ei ollut havaittavissa, kun polymeerin pitoisuus oli 6 ml/l. 1700 µl/l koagulanttipitoisuudella ilmiö oli havaittavissa polymeeripitoisuudella 12 ml/l. Syy miksi ilmiö havaitaan alhaisemmilla koagulanttipitoisuuksilla voi selittyä esim. sillä, että alhaisempi koagulanttipitoisuus käyttää vähemmän adsorptioon tarvittavia partikkeleiden funktionaalisia ryhmiä. Tämän seurauksena polymeeri pystyy adsorboitumaan tehokkaammin partikkeleihin ja esim. silloitusta tapahtuu tehokkaammin.

Tuloksista ei ole mahdollista tehdä päätelmiä polymeerien pitoisuuksista, joilla flokkien laskeutumisen ja koon muutokset tapahtuvat. Ilmiö kuitenkin edellyttää vähintään useita millilitroja litrassa polymeeriä koevesillä A ja C. Lisäksi ilmiö on mahdollista saavuttaa pienemmällä polymeeripitoisuudella, kun koagulanttipitoisuus on alhaisempi. Ilmiön tarkempi rajaaminen suhteessa kemikaalien syöttöpitoisuuksiin edellyttää laajempia testejä. On mahdollista, että testaamalla laajempia polymeerien lisäyspitoisuuksia ja sekoitusasetuksia sama ilmiö on mahdollista saavuttaa polymeereillä b ja c sekä myös pesuvedellä B. Ilmiötä tarkasteltaessa tulee myös selvittää, minkälainen vaikutus vaahdonestoaineella on sen esiintymiseen. Jokainen näyte sisälsi tuntemattoman määrän vaahdonestoainetta. Käytetyllä silikonipohjaisella vaahdonestoaineella on ilmaa vedestä poistava vaikutus. Vedessä olevan ilman määrä taas oletettavasti vaikuttaa siihen millä tavalla flokit laskeutuvat vedessä.

Käyttämällä polymeeria koaguloinnin apuaineena on mahdollista nopeuttaa lietteen laskeutumista. Tämä havaittiin C-vesien kokeilla sekä b-polymeerillä tehdyissä panoskokeissa. Polymeerien ja niiden pitoisuuksien vaikutus oli kuitenkin selvästi riippuvainen koagulantista ja sen pitoisuudesta, sekoitustavasta sekä näyteveden ominaisuuksista. Oikealla polymeerivalinnalla ja pitoisuudella on mahdollista saada aikaiseksi nopeammin tiivistä ja tiheää flokkia. Toisaalta polymeeripitoisuutta nostettaessa havaittiin visuaalisesti, että flokkien koko kasvoi yhdessä laskeutumisenopeuden kanssa. Suuri flokkikoko synnyttää heikkoa flokkia, jonka leikkausvoimat rikkovat helposti. Toisaalta flokkien tulee olla sopivan kokoisia suhteessa flotaation tuottamiin ilmakupliin. Mikäli kuplat ovat pieniä suhteessa flokkeihin, epäpuhtaudet eivät nouse pintaan. Suuret flotaatiokuplat suhteessa flokkikokoon taas aiheuttavat ei-toivottuja leikkausvoimia. Taulukossa 16 on esitetty tiivistelmä saaduista tuloksista.

Taulukko 16. *Tiivistelmä koaguloinnin apuainekokeista saaduista tuloksista*

Koaguloinnin apuaine	<ul style="list-style-type: none"> • Puhdistamon ei ole tarpeellista vaihtaa polymeeriä. • Polymeereillä a ja c yhdessä koagulanttien 1 ja 2 kanssa voidaan saada aikaan tiiviimpi flokki sekä nopeutettu laskeutuminen. • B- ja C-vesillä polymeerin vaikutus on suurin. • Panoskokeet ovat puutteellisia apuaineen valinnassa.
Koaguloinnin apuaineen pitoisuus	<ul style="list-style-type: none"> • Optimaalinen polymeeripitoisuus on riippuvainen koagulanttipitoisuudesta, käsiteltävästä vedestä, sekoitusolosuhteista, jne. • Polymeerin a suuri pitoisuus tuottaa laskeutumattoman ja suuren flokin. • Optimaalisen pitoisuuden ja sen vaikutuksen luotettava selvittäminen edellyttää pilot-testejä.

6.3 Sekoitus, esiselkeytys ja pH

Taulukoissa 17 sekä 18 on esitetty testatut sekoitusasetukset koagulanteilla 2 ja 1. Testatuista sekoitusasetuksista paras saostustulos viisi saatiin lyhyellä n. 10–15 sekunnin pikasekoituksella, kun kierrosnopeus oli 400 rpm. Kun pikasekoituksen kestoa nostettiin 30 sekuntiin 400 kierrosnopeudella, saostustulos heikkeni luokkaan neljä. Toisaalta jos pikasekoituksen kierrosnopeus puolitettiin arvoon 200 rpm, tällöin 30 sekunnin sekoituksella päästiin vastaavaan saostustulokseen kuin 10–15 sekunnin 400 rpm:n pikasekoituksella. Pikasekoituksen puuttumisesta huolimatta koagulantin 2 pitoisuudella 1200 µl/l saavutettiin kohtuullinen saostus, ja tulos oli vähintään kolme. Pikasekoituksen puuttuminen oli kuitenkin nähtävissä koagulointitehon heikkenemisenä. Saostustulosluokka

laski vähintään viidestä neljään, kun pikasekoitus jätettiin pois ja jäljelle jäi vain hidassekoitus.

Taulukko 17. Testatut sekoitusasetukset suhteessa saostustulokseen koagulantilla
2

		Sekoitusasetukset					
		Pikasekoitus (Nopeus (rpm) - Aika (s))	400 rpm – 30 s	200 rpm – 30s	400 rpm 15s	200 rpm – 15 s	-
		Hidassekoitus (Nopeus (rpm) - Aika (s))	99 rpm – 1 min	99 rpm – 1 min	99 rpm – 1 min	99 rpm – 1 min	50 rpm – 1 min
Näytenu- mero	Koagulant- tipitoisuus		Saostustulos yllä olevilla sekoitusasetuksilla				
C153	C (koagulantti 2) = 1200µl/l		3	5	5	4	3

Hidassekoituksen intensiteetillä ja kestolla ei ollut merkittävää vaikutusta saostustulokseen. 50 rpm:n hidassekoituksella saatiin sama saostustulos, oli sekoituksen kesto 10 minuuttia tai 15 minuuttia. Pikasekoituksena käytetty yhden minuutin lasisauvasekoitus oli tehokas ilman pidempää hidassekoitusta. Lasisauvasekoituksella saostustulos oli yhtä hyvä 15 sekunnin ja 400 rpm:n pikasekoituksella sekä 10 minuutin 50 rpm:n hämmennyksellä. Lasisauvasekoitus osoittautui hyväksi sekoitustavaksi, kun määritettiin optimaalista koagulanttia. Lasisauvasekoituksessa tulee kuitenkin ottaa huomioon mahdolliset sekoituksen epätasaisuudet.

Taulukko 18. Testatut sekoitusasetukset suhteessa saostustulokseen koagulantilla 1

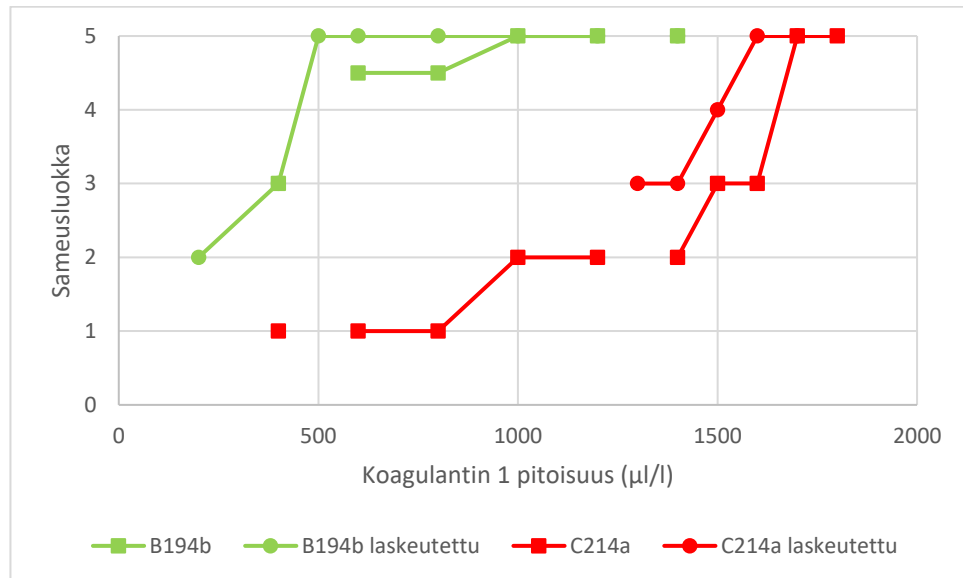
		Sekoitusasetukset						
		Pikasekoitus (Nopeus (rpm) - Aika (s))	400 rpm – 30s	400 rpm – 20s	400 rpm – 10s	-	-	1 min lasis.
		Hidassekoitus (Nopeus (rpm) - Aika (s))	50 rpm – 10 min	50 rpm – 10 min	50 rpm – 10 min	50 rpm – 10 min	50 rpm – 15 min	-
Näyte- nu- mero	Koagulantti- pitoisuus		Saostustulos yllä olevilla sekoitusasetuksilla					
C013	C (koagulantti 1) = 1400µl/l		2	2	3	2	2	3

Sekoitustestejä tehdessä huomattiin, että koagulantin syötön laatu on myös tärkeä hyvän saostustuloksen kannalta, kun koagulantti syötettiin näytteeseen kahdessa osassa. Vaikka koagulantti syötettiin edelleen saman sekoitusvaiheen aikana syötön katkon ollessa vain alle 10 sekuntia, saostustulos heikkeni havaittavasti verrattuna testiin, jossa koagulantti syötettiin ilman katkosta. Havainto tukee kirjallisuudessa esitettyä väitettä, että sekoitusnopeuden lisäksi koagulantin syötön laatu on ratkaiseva tekijä koagulaatiossa. Koagulantin syötön tulee tapahtua nopeasti ja tehokkaasti, niin että koagulantti reagoi mahdollisimman tasaisesti koko vesimassan kanssa. (Bratby 2016)

Saadut sekoituskokeiden tulokset tukevat kirjallisuudessa esitettyjä huomioita koagulantin syötön pikasekoituksen laadun tärkeydestä. Sekoitusolosuhteet koagulantin lisäyshetkellä ovat kriittiset hyvän saostustuloksen aikaansaamiseksi. (Bratby 2016) Nopea pikasekoitus on tärkeä mutta sen kesto lyhyt. Liian pitkä pikasekoitusvaihe heikentää flokkulaation tehoa rikkomalla syntyneitä flokkikerääntymiä. Kokeissa havaittiin, että hidassekoituksen kestolle tärkeä parametri on se, että sekoitus ei ole liian tehokas flokkia rikkovien sekoitusvoimien takia. Hidassekoituksen vaikutusta koagulaation ja flokkulaatioon tulee tutkia enemmän.

Jätevesinäytteen esiselkeytyksellä oli saostusta parantava vaikutus. Yhden yön painovoimaisen selkeytyksen aikana kiintoainetta laskeutui huomattavasti. Kuvassa 16 esitetyt saostustulokset paranivat vähintään puolella luokalla selkeytyksen seurauksena koagulanttipitoisuuksilla 600–800 µl/l sekä 1300–1600 µl/l. Vaikka saostusluokassa ei ollut havaittavissa suuria muutoksia, arvioitaessa sameusmittauksia selkeytys puolitti kaikki mitatut sameusarvot. Selkeytetyllä näytteellä saavutettiin viidennen luokan saostustulos koagu-

lanttipitoisuudella, jonka saavuttaminen esikäsittelemättömällä näytteellä vaati korkeamman koagulanttipitoisuuden. Esiselkeytyksellä voidaan pienentää koagulanttikemikaalin kulutusta ja vähentää kemiallisen saostuksen kuormitusta.



Kuva 16. Painovoimaisen 14 tunnin selkeytyksen vaikutus testivesien B ja C saostustuloksiin koagulantilla 1

Selkeytyksen panoskokeissa mallinnettiin selkeytyksen vaikutusta vain saostustulokseen. Koagulaation ja flokkulaation mallintamiseksi tulee ottaa huomioon myös koaguloinnin apuaineen vaikutus. Erityisesti koaguloinnin apuaineen vaikutus nähdään vain täyden mittakaavan kokeissa. Esiselkeytyksen vaikutusta koagulaatioon ja flokkulaatioon voidaan luotettavasti testata vain pilot-laitteistolla ja jätevedenpuhdistamossa. Karkean kiintoaineen poistaminen vaikuttaa flokkien ominaisuuksiin, mikä nähdään vain puhdistuslaitteistolla. Lisäksi selkeytyksen vaikutusta saostukseen tulisi testata analysoimalla parametrit, joilla mitataan käsittelyn tehokkuutta myös jätevedenpuhdistamolla.

Taulukossa 19 nähdään, että panoskokeissa koagulantilla 2 optimaalisin saostustulos saavutettiin 6,0–6,5 aloitus-pH:lla. Koagulantti 1 on laadultaan lähellä koagulanttia 2, joten niillä voidaan olettaa olevan sama paras käyttö-pH. pH:n muutoksen vaikutus koagulaation ja flokkulaation tehokkuuteen ei ollut havaittavissa selkeänä nopeasti tapahtuvana muutoksena jossain tiettyssä pH:ssa. Tämän seurauksena oli vaikea havaita, missä epästabiloituminen tapahtui ilman sähköpotentiaalista tarkastelua. pH:n muutos oli havaittavissa saostuksen laadun vähittäisenä heikkenemisenä. Jotta panoskokeiden tuloksia olisi voitu verrata Stummin ja O'Melian tutkimuksissa esitettyihin tuloksiin, panostestejä olisi pitänyt tehdä huomattavasti enemmän (Stumm & O'Melia 1968). Lisäksi epästabiloitumis- ja stabiloitumispisteet olisi pitänyt varmistaa sähköpotentiaalisilla mittauksilla.

Taulukko 19. pH:n muutosten vaikutus saostustulokseen koagulanteilla 1 ja 2

Näyte	Sekoitus	C (koagulantti nro.) (µl/l)	C (polymeeri a.) (ml/l)	pH										
				5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5		
C222a	lasis	C (2) = 1300 µl/l	0		4	5	3	3	2					
C214a	flok2	C (1) = 1700 µl/l	2		5				3			3		
C214a	flok2	C (1) = 1700 µl/l	4		4				4			2		
C214a	flok2	C (1) = 1700 µl/l	4	4		4		3			3			-
C214a	flok2	C (1) = 1600 µl/l	6		5	5		5			4			3

Tutkittaessa koagulanttien 1 ja 2 vaikutusta jätevesinäytteiden pH:n muutokseen kaikissa panoskokeissa havaittiin, että pH laski 0,05–0,3 pH-yksikköä koagulantin lisäyksen takia. pH:n lasku oli riippuvainen lisäystä koagulantin määrästä sekä testattavasta koagulantista. Verrattuna rautapohjaisiin koagulantteihin tai alumiinisulfaattiin, koagulantit 1 ja 2 laskivat pH:ta vähemmän. Polyalumiinikloridi -koagulantit ovat esipolymerisoitu, jolloin koagulantti pitää sisällään jo ligandeja sitoutuneena alumiiniin. Tämä selittää sen, miksi polyalumiinikloridi ei kuluta emäksisyyttä yhtä suurella määrällä kuin muut testatut koagulantit.

Käyttämällä anionista polymeeriä koaguloinnin apuaineena yhdessä polyalumiinikloridin kanssa todettiin, että hyvään saostustulokseen päästiin laajemmalla pH-alueella. Polymerin pitoisuuden kasvattamisen myötä pH-alue laajeni emäksisemmäksi. Ilman polymerilisäystä luokan neljä ja viisi saostustulos saatiin koagulantin 2 pitoisuudella 1200 µl/l. pH:ssa 7 kyseinen saostustulos laski kolmeen ja pH:ssa 8 tulos laski kahteen. Muut koagulanttikokeet pH:n suhteen tehtiin koagulantilla 1, mutta koska kyseessä on saman valmistajan kaksi samanlaista polyalumiinikloridia, ne voidaan arvioida pääosin vertailukelpoisiksi. Koagulanttipitoisuudella 1600 µl/l ja 6 ml/l:n anionisen polymeerin pitoisuudella viiden ja neljän luokan saostustulokset olivat saavutettavissa pH-alueella 6,0–8,5. Lisäksi pH:ssa 9,5 saostustulos oli edelleen kolme. Koagulanttipitoisuudella 1700 µl/l ja polymeeripitoisuudella 4 ml/l neljännen ja kolmannen luokan saostustulokset saatiin pH-alueella 5,5–8,5. pH:ssa 9 tulos oli kaksi.

Anionisen polymeerin ionisuus lisääntyy pH:n noustessa. Tämän seurauksena elektrostaattisen sidos-mekanismien vaikutus kasvaa toimien pääasiallisena koagulointimenetelmänä. Tämä voi olla syynä koaguloinnin ja flokkulaation pH-alueen laajenemiseen po-

lymeerilisäyksen myötä. Lisäksi silloitusmekanismin merkityksen kasvaminen koagulaatiossa voi vaikuttaa pH-alueen muutokseen. Taulukossa 20 on esitetty tiivistelmä tämän luvun tärkeimmistä tuloksista.

Taulukko 20. *Sekoitus-, esiselkeytys- ja pH-kokeista saadut tärkeimmät tulokset tiivistelmänä*

Sekoitus	<ul style="list-style-type: none"> • Pikasekoituksen tulee olla nopea ja kestoltaan alle 15 s. • Pikasekoitusta voidaan lyhentää, mikäli sen kierrosnopeutta pienennetään. • Heikko pikasekoitus lisää laskeutuvan lietteen tilavuutta. • Pikasekoituksen jälkeinen liian tehokas sekoitus heikentää saostustulosta.
Esiselkeytys	<ul style="list-style-type: none"> • Puolitti saostustuloksen sameusarvot. • Muutti flokkien ominaisuuksia. • Edellyttää pilot-testejä.
pH	<ul style="list-style-type: none"> • Optimaalinen pH koagulantille 1 ja 2 on 6,0 <ul style="list-style-type: none"> ○ Vähintään luokan neljä saostustulos saatiin keskimäärin pH:lla 5,5–7,5.

6.4 Vaahdonestoaineet

Vaahdonestoaineiden ravistelutestien avulla saatiin parhaimmaksi vaahdonestoaineeksi vaahdonestoaine yksi. Tätä silikonipohjaista vaahdonestoainetta tutkittiin tarkemmin kuplitustesteissä ja saostuksen panoskokeissa. Vaahdonestoaineen yksi todettiin poistavan vaahtoa tehokkaasti näytteestä, johon ei oltu tehty kemikaalilisäyksiä. Polyalumiinikloridin 2 kuitenkin todettiin muodostavan vaahtoa, jota vaahdonestoaine yksi ei poistanut. Lisäksi vaahdonestoaine yksi heikensi koagulaation ja flokkulaation tehoa. Kaikissa vaahdonestokokeissa tulee ottaa huomioon näytteen jo valmiiksi sisältämä vaahdonestoaineen pitoisuus.

6.4.1 Ravistustestit

Ravistelutestissä havaittiin, että testattujen vaahdonestoaineiden vaikutus jo muodostuneeseen vaahtoon oli pieni. Vaahdonestoaineiden yksi, kaksi ja kolme vaikutusta jo syntyneeseen vaahtoon oli kuitenkin havaittavissa pienessä määrin. Tiputtaessa tippoja vaahdonestoaineita kaksi ja kolme jo syntyneen vaahdon pinnalle havaittiin kuplien tilavuuden kasvamista hetkellisestä, minkä jälkeen kuplat rikkoutuivat. Ilmiö oli havaittavissa

kuplissa, joihin vaahdonestoainetipat olivat fyysisessä kontaktissa. Vaahdonestoaine yhden kohdalla kuplilla ei havaittu tilavuuden kasvua, vaan yksittäiset kuplat rikkoutuivat suoraan. Vaahdonestoaineen kuplia rikkova vaikutus kesti ajallisesti noin 20–30 sekuntia. Kaikilla vaahdonestoaineilla yksi, kaksi ja kolme vaahtoa jäi nesteen pinnalle kuitenkin yli 50 % alkuperäisestä vaahdon tilavuudesta minuutin tarkastelun jälkeen. Vaahdonestoaineilla neljä ja viisi ei havaittu olevan vaikutusta syntyneeseen vaahtoon.

Vaahdon synnyn estämisessä vaahdonestoaineet toimivat tehokkaammin kuin jo syntyneen vaahdon poistamisessa. Vaahdon syntyä tehokkaimmin estivät vaahdonestoaineet yksi ja kaksi. Kummassakin tuotteessa 2 ml/l riitti estämään vaahdon syntymisen kokonaan. Yksi tippa per litra ei ollut riittävä pitoisuus täydellisen vaahdon poistamisen saavuttamiseen. Myös muissa tuotteissa havaittiin vaahdon syntyä estävää vaikutusta, mutta vaahtoa jäi aina jäljelle vaahdonestoaineen 2 ml/l pitoisuuksilla.

Ravistustestien vaahdonpoistossa parhaiten suoriutuivat vaahdonestoaine yksi ja kaksi. Tehokkain vaahtoa poistava vaikutus saatiin lisäämällä vaahdonestoaine nesteeseen sekä sekoittamalla tehokkaasti. Vaahdonestoaineen tehon maksimoimiseksi vaahdonestoaineen hyvä sekoittuminen tulee varmistaa. Vaahdonestoaineen jo syntyneitä vaahtoa poistava vaikutus perustuu fyysiselle kontaktille kemikaalin ja kuplan välillä. Tämän seurauksena jo syntyneen vaahdon poistavan vaahdon luotettavin tarkastelu edellyttäisi sitä että, vaahdonestoaine siirretään vaahdon päälle laajasti pieninä pisaroina.

Vaahdonestoaineiden kaksi ja kolme kohdalla esiintynyt ilmiö kuplien väliaikaisen tilavuuden kasvusta ennen rikkoutumista saattaa olla ongelma joissain käytännön sovelluksissa. Se millä tavalla kyseinen ilmiö käyttäytyy esim. flotaation tai lietteen koostumuksen kohdalla edellyttää jatkotutkimuksia. Vaahdonestoaine yksi osoittautui tehokkaaksi erityisesti vaahdon synnyn estämisessä, mutta myös jo syntyneen vaahdon rikkomisessa ilman vaahdon tilavuuden hetkellistä kasvamista. Tämän seurauksena vaahdonestoaine yksi valittiin käytettäväksi seuraavissa vaahdonestoaineen tehokuutta analysoivissa kokeissa.

6.4.2 Kuplistuskokeet

Taulukossa 21 on esitetty vaahdonestoaine yhden testauksessa käytetyn kuplituskonekokeen kulku sekä mitatut vaahdon tilavuudet. Kokeissa jäteveden nollanäytteet vaahtosivat kuplituksen aikana 200 ml, mutta vaahdon elinikä oli lyhyt. Vaahdon tilavuus pieneni 10 sekunnin sisällä kuplituksen lopettamisesta 50 ml:a. Tästä huolimatta vaahdon tilavuus ei pienentynyt enää minuutin tarkastelujakson aikana.

Taulukko 21. Kuplituskoneella tehtyjen kokeiden kulku sekä mitatut vaahdon tilavuudet

Näytenu- mero			Vaahdon tilavuus (ml/yhden litran mittalasi)		
			60 sekuntia kuplituksen aloittamisesta	10 sekuntia kuplituksen lopettamisesta	60 sekuntia kuplituksen lopettamisesta
C153	Koevaihe 1	Vaahdon määrä ilman kemikaalilisäyksiä	200	50	50
		+1200 µl/l koagulanttia 2.	300	200	175
		+2 ml/l vaahdonestoainetta a.	300	300	200
		+4 ml/l vaahdonestoainetta a.	300	200	200
C153	Koevaihe 2	Vaahdon määrä ilman kemikaalilisäyksiä	200	50	50
		+1200 µl/l pesuainetta	200	50	25
		+1200 µl/l pesuainetta	200	50	25
		+4 ml/l vaahdonestoainetta a.	50	0	0
		+1200 µl/l koagulanttia 2.	200	50	25

Koagulantti 1 aiheutti vaahtamisen lisääntymistä jätevesinäyte C:llä. Vaahdonestoainelisäyksellä kuplituksen aikainen vaahto oli 50 ml, ja vaahto hävisi välittömästi kuplituksen lopettamisen jälkeen. Lisäämällä näytteeseen polyalumiinikloridia kuplituksen aikainen vaahdon määrä nousi kuitenkin 200 ml:n, joka oli myös alkuperäinen nollanäytteen vaahdon määrä. 10 sekuntia kuplituksen lopettamisesta vaahtoa oli havaittavissa 50 ml ja minuutin jälkeen 25 ml.

Koevaiheessa yksi koagulantin lisäys ei ainoastaan palauttanut vaahtomäärää takaisin nollanäytteen tasolla, vaan koagulanttilisäys lisäsi vaahtoon määrää kuplituksen aikana. Kuplituksen aikana vaahdon määrä oli 300 ml. Lisäksi koagulanttilisäyksen seurauksena syntynyt vaahto oli pitkäikäistä. 10 sekunnin kuplituksen jälkeen koagulantin aiheuttamaa vaahtoa oli jäljellä 200 ml ja minuutin jälkeen 175 ml. Lisäämällä vaahdonestoainetta 2 ml/l ja 4 ml/l vaahdon määrä tai kestoikä ei lyhentynyt. Päinvastoin 2 ml/l:n vaahdonestoaineen lisäyksellä 10 sekunnin kohdalla jälkivaaho oli 300 ml, mikä oli korkeampi kuin vain koagulantilla aikaansaatua vaahdon määrää. 2 ml/l:n ja 4 ml/l:n vaahdonestoaineen lisäyksillä tehtyjen kuplituskokeiden minuutin jälkeinen jäännösvaaho oli 200 ml. Vaahdonestoaine yksi poisti tehokkaasti vaahdon vesinäytteestä C ilman koagulanttilisäystä.

Vaahdonestoaine ei kuitenkaan pystynyt vähentämään koagulanttilisäyksen jäljiltä syntyntä vaahto, eikä lyhentämään sen kestoa. Tämän sijasta koagulantti 1 muodosti vaahtoa, jonka elinikä vaahdonestoaine lisäsi.

Koevaiheessa kaksi kaupallisen astianpesuaineen lisääminen ei muuttanut syntyvän vaahdon määrää. Vaahto oli päinvastoin lyhytikäisempää, ja se hajosi nopeammin kuin ilman pesuainelisäystä. Minuutin seisotusajan jälkeen vaahtoa oli jäljellä 25 ml. 1200 µl/l ja 2400 µl/l pesuainetta sisältävän näytteen vaahdon määrä kuplituksen aikana oli 200 ml ja 10 sekuntia kuplituksen lopettamisen jälkeen 50 ml. Minuutin seisotusajan jälkeen pesuainetta sisältävien näytteiden vaahdon määrä oli 25 ml. Pesuainelisäykset siis lyhensivät hieman vaahdon ikää. Lisäämällä pesuainetta näytteeseen kuplituksen aikainen vaahto oli 50 ml, eikä 10 sekuntia kuplituksen lopettamisesta vaahtoa ollut enää jäljellä. Vaahdonestoaine yksi pystyi tehokkaasti poistamaan vaahtoa C-jätevesinäytteestä.

6.4.3 Panoskokeet

Taulukossa 22 on esitetty vaahdonestoaineen yksi vaikutus kemiallisen saostuksen kuormitukseen koagulantilla 2 ja polymeerillä a jätevesinäytteellä C. Vaahdonestoaine yhden pitoisuuden kasvattaminen heikensi kemiallisen saostuksen tulosta. Jo 2 ml/l:n lisäys silikonipohjaista vaahdonestoainetta heikensi saostustulosta luokasta neljä kolmeen. 8 ml/l:n vaahdonestoainepitoisuudella saostusluokka laski neljästä kahteen ja 12 ml/l:n pitoisuudella tulos laski luokkaan yksi. Vaahdonestoaineen pitoisuus tulee olla mahdollisimman pieni käsiteltävässä jätevedessä hyvän saostuksen saavuttamiseksi. Vaahdonestoaineen pitoisuuden kasvaminen heikentää jäteveden koagulaation ja flokkulaation tulosta asteittain.

Taulukko 22. Vaahdonestoaineen yksi vaikutus kemiallisen saostuksen kuormitukseen koagulantilla 2, polymeerilla yksi pesuvedelle C

Näytenu- mero	Sekoi- tus	Koagulanttipitoisuus	Polymeeripitoisuus	V (vaahdonestoaine 1.) (ml/l)				
				0	2	4	8	12
C153	Flok1	C (koagulantti 2.) = 1200 µl/l	C (polymeeri a.) = 10 ml/l	4	3	3	2	1

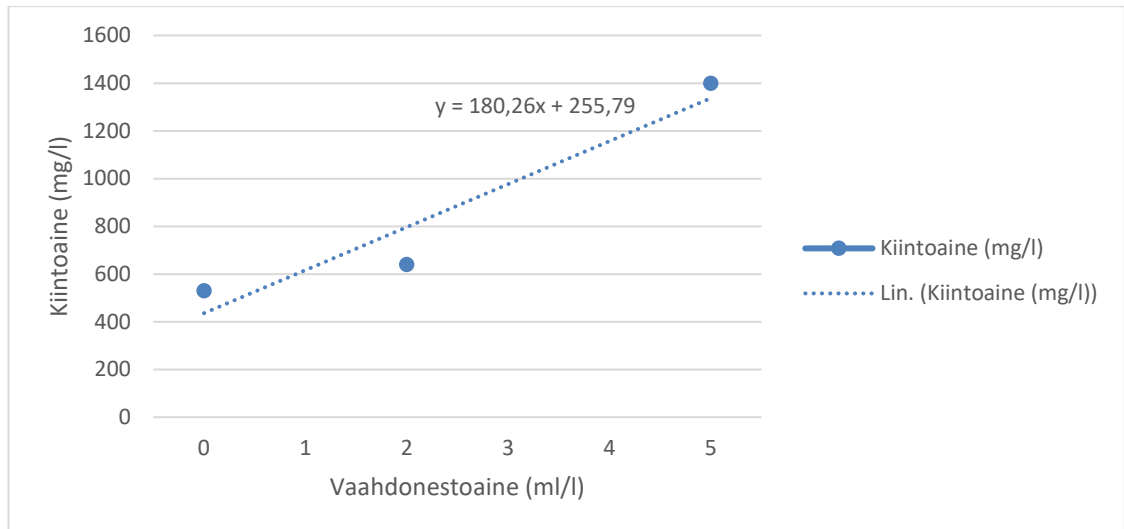
Parametreja, joilla vaahdonestoaineen kuormitusta saostukselle voisi havainnoida, tutkittiin laboratoriotulosten perusteella. Tulokset on esitetty taulukossa 23. Tulosten mukaan vaahdonestoaineen lisäys oli nähtävissä näytteiden kiintoaineen määrän nousuna sekä vähäisenä öljyhiilivetyketjujen C21–C40 pitoisuuden kasvuna. Erityisesti kiintoaineen pitoisuus nousi huomattavasti. 2 ml/l vaahdonestoaineen pitoisuudella kiintoaine nousi 110 mg/l, ja 5 ml/l pitoisuudella kiintoaine nousi 870 mg/l. Öljyhiilivetyketjujen pitoisuus noin kaksinkertaistui 1,2 mg/l:sta 2,3 mg/l:an 5 ml/l:n vaahdonestoainelisäyksellä. 2

ml/l:n lisäys vaahdonestoainetta ei näkynyt öljyhiilivetyketjujen pitoisuuden nousemisena. Vaahdonestoaineen pitoisuuden nouseminen ei vaikuttanut merkittävästi veden sähkönjohtavuuteen. Vaahdonestoainetta ei ole mahdollista annostella sähkönjohtavuuden perusteella. Analysoitujen parametrien lisäksi kemiallisen hapenkulutuksen analysoiminen olisi ollut hyödyllistä.

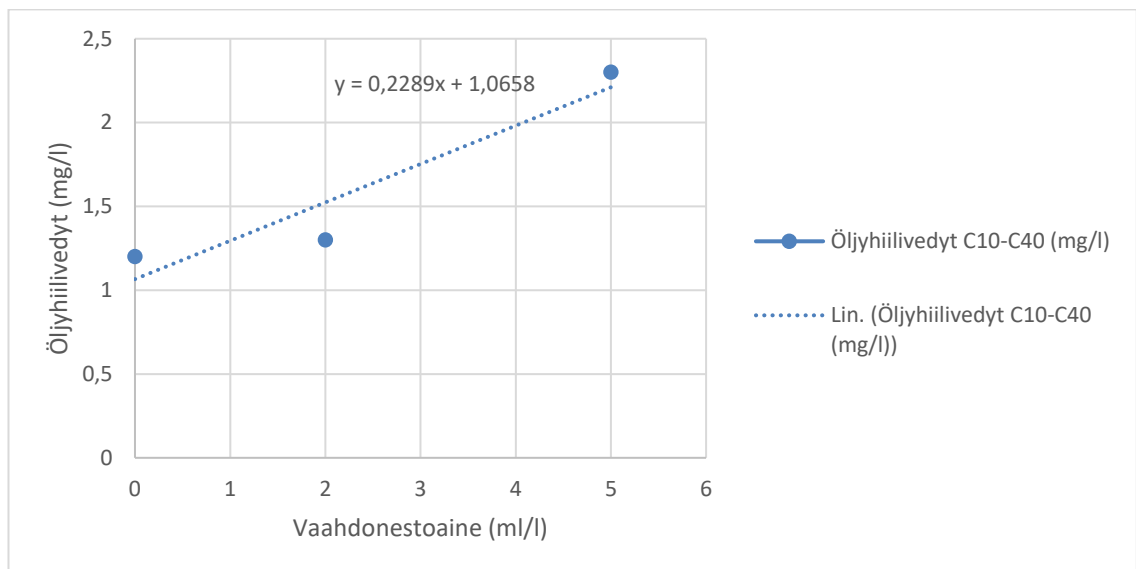
Taulukko 23. *Vaahdonestoaineen yksi vaikutus jätevesi A:n näytteiden kiintoaineeseen, öljyhiilivetyketjuihin ja sähkönjohtavuuteen*

Näytteen nimi	Huom.	Kiintoaine (mg/l)	Öljyhiilivety C10-C40 (mg/l)	Öljyhiilivety C10-C21 (mg/l)	Öljyhiilivety C21-C40 (mg/l)	Sähkönjohtavuus, 25°C (µS/cm)
Näyte 1	A nollanäyte	530	1,2	0,22	1,4	361
Näyte 2	+ 2 ml/l vaahdonestoainetta 1	640	1,3	<0,34	1	363
Näyte 3	+ 5 ml/l vaahdonestoainetta 1	1 400	2,3	<0,32	2,1	358

Kuvissa 17 ja 18 on esitetty kuvaajana sekä lineaarisena funktiona kiintoainepitoisuus ja öljyhiilivetyketjujen määrä suhteessa vaahdonestoaineen pitoisuuteen. Sähkönjohtavuutta ei ole esitetty kuvaajana, koska taulukon 23 numeerisista arvoista on nähtävissä, että sähkönjohtavuus ei ole riippuvainen vaahdonestoaineen pitoisuudesta. Kuvissa 17 ja 18 nähdään, että kiintoaine ja C10–C40 öljyhiilivetyketjut ovat lähellä lineaarista riippuvuutta vaahdonestoaineen pitoisuudesta. Kolmen mittauspisteen perusteella ei kuitenkaan ole mahdollista saada luotettavaa tulosta tarkemmista riippuvuussuhteista. Tämän luvun tärkeimmät tulokset on esitetty taulukossa 24.



Kuva 17. Kiintoaineen suhde vaahdonestoainepitoisuuteen pesuvesi A:lla



Kuva 18. Öljyhiilivetyketjujen suhde vaahdonestoainepitoisuuteen pesuvesi A:lla

Taulukko 24. *Vaahdonestoaine-testien tärkeimmät tulokset*

Ravistus-testi	<ul style="list-style-type: none"> • Vaahdonestoaineet yksi ja kaksi ovat tehokkaimpia. • Syntyneen vaahdon poistaminen on tehotonta verrattuna vaahdon muodostumisen estämiseen.
Kuplituskokeet	<ul style="list-style-type: none"> • Vaahdonestoaine yksi on erittäin tehokas puhtaan näytteen vaahtoaamisen estämisessä. • Koagulantti 2 muodosti vaahtoa, jota vaahdonestoaine yksi ei poistanut.
Panoskokeet	<ul style="list-style-type: none"> • Vaahdonestoaine yksi lisäsi kemiallisen saostuksen kuormaa. • Vaahdonestoaine yksi lisäsi näytteen kiintoainepitoisuutta, mutta ei vaikuttanut merkittävästi öljyhiilivetyketjujen pitoisuuksiin tai sähkönjohtavuuteen.

6.5 Laboratoriokokeiden virhelähteet

Kaikissa panoskokeissa on mahdollista esiintyä hyvin samankaltaisia virheitä. Seuraavaksi käsitellyt virhelähteet pätevät käytännössä kaikille panoskoetesteille, mitä laboratoriossa suoritettiin. Suurimmat virhettä aiheuttavat tekijät ovat:

- näytteiden otto ja käsittely,
- sekoituksen vaihtelut,
- mittausten lukumäärä,
- saostustuloksen karkea arvostus,
- näytteen sisältämä vaahdonestoaine.

Vaikka näytteiden ottaminen tapahtui jokaisella kerralla samaan tapaan, veden pinnalla oleva vaahtoa sekä kelluvaa kiintoainetta on saattanut satunnaisesti päästä näytepulloon. Lisäksi näytteet olisi pitänyt analysoida neljän tunnin sisällä näytteenotosta, jotta veden ominaisuudet olisivat varmasti pysyneet samoina. Monissa kokeissa tämä ei ollut mahdollista sen takia, että panoskokeet olivat aikaa vieviä, ja osa näytteistä joutui odottamaan analysoimista.

Koagulantin syöttötavan sekä sekoituksen ollessa kriittinen saostukselle niiden pienetkin vaihtelut voivat aiheuttaa muutoksia saostustuloksessa. Flokkulaattoria käyttäessä sekoituksen vaihteluista aiheutuvat tekijät on pyritty minimoimaan. Toisaalta flokkulaattorin toimintaa liittyvät epätarkkuudet kuten lapojen pyörimisnopeuden muutokset voivat aiheuttaa epätasaisuuksia sekoitukseen osanäytteiden välillä. Lasisauvasekoitus perustuu käyttäjän toimintaan eikä ole mahdollista, että jokainen sekoitus olisi täysin samanlainen.

Lasisauvasekoituksesta aiheutuvia virheitä on kuitenkin pyritty minimoimaan huolellisella toiminnalla.

Saostustulosta on arvioitu saostusasteikolla 0–5, joka perustuu suurimmalta osin mitattuihin sameusarvoihin. Asteikkoa laatiessa sameuden arvojen rajat on kuitenkin asetettu niin, että erityisesti 1–3 luokat ovat laajoja sameuden arvoiltaan. Mitatun sameuden ollessa hyvin lähellä asteikon luokan muutosta, saatu saostusluokka ei välttämättä edusta saostusta parhaimmalla tavalla. Kategorisoitaessa saostustuloksia luokkiin sameuden mittaaminen on myös kriittinen vaihe virheiden kannalta. Kun kirkastunutta ylitettä pipe-toitiin, flokit jotka eivät olleet täysin laskeutuneet saattoivat lähteä liikkeelle ja päätyä pipettiin. Tulee myös ottaa huomioon, että mitatut sameuksien arvot eivät välttämättä kerro puhdistustuloksen laadusta jokaisen poistettavan parametrin suhteen. Puhdistustuloksen laadun luotettavin selvittäminen edellyttää veden parametrien analysoimista saostetusta näytevedestä.

Siitä huolimatta, että koagulanteilla tehtiin kymmeniä saostussarjoja, määrä on vielä riittämätön otettaessa huomioon jäteveden suuri laadun vaihtelevuus. Tulosten tarkkuutta olisi voinut parantaa tekemällä panostestisarjoja suuremmasta määrästä vesinäytteitä. Nostamalla vesinäytteiden ja tehtyjen panoskokeiden määrää, veden parametrien vaikutusta koaguloititilokseen olisi saatu analysoitua laajemmin ja tarkemmin. Erityisesti anionisten tensidien ja öljyhiilivetyketjujen mittauksia oli vähäisessä määrin suhteessa jäteveden vaihtelevuuteen. Toisaalta mittausten määrän lisääminen tuskin olisi muuttanut tuloksia suurella määrällä.

Kaikissa panoskokeissa käytetyt näytteet on otettu jätevedenpuhdistamon saostusaltaasta, minkä seurauksena näytteissä on vaahdonestoainetta. Aineen pitoisuutta ei ole mahdollista tietää, vaan se on sattumanvaraista. Pääasiassa puhdistamalla vaahdonestoaineita havaittiin pumpattavan vähiten pesuveteen A. Vaahdonestoaineen pitoisuutta kasvatettiin edelleen pesuvedelle B ja edelleen vedelle C. Vaahdonestoaineen vaihtelevat pitoisuudet otetuissa näytteissä ovat mahdollisesti suuri virhelähde kaikissa panostesteissä.

Luvussa 6.4.3 saatu tulos siitä, että vaahdonestoaine heikensi huomattavasti kemiallisen saostuksen tehoa, on merkittävä kaikkien tehtyjen panoskokeiden luotettavuuden ja virhelähteiden kannalta. Koska vaahdonestoaineen pitoisuuksiin näytevesissä ei voinut vaikuttaa, todennäköistä on, että vaahdonestoaineen pitoisuus on ollut korkein pesuvedessä C ja matalin vedessä A. Tämän seurauksena pääasiassa korkeampi vaahdonestoainepitoisuus B- ja C-vesinäytteissä on lisännyt hyvään saostustulokseen vaadittavaa koagulanttipitoisuutta entisestään. Lisäksi panoskokeissa eri näytteiden välillä saattaa olla sattunutta virhettä johtuen vaahdonestoaineen pitoisuuksien vaihtelevuudesta jätevesinäytteissä.

Edellä läpi käytyjen panoskokeiden yleisten virhelähteiden lisäksi seuraavissa kappaleissa käydään yksittäisillä kokeilla olleita erityisiä virhelähteitä. Näitä virhelähteitä ovat

polymeerien käyttö, pH-arvojen pyöristys, vaahdon mittaaminen ja vaahdonestoaineen käsittely.

Polymeerin laimennussuhteella on merkitystä hyvän käyttötehon saavuttamisessa. Pääasiassa valmistajat suosittelivat käyttämään 0,1 V-% polymeerilaimennusta. Käyttämällä laimeempaa polymeeriä varmistetaan, että polymeeriliuos liukenee tehokkaasti jäteveeseen. Tästä johtuen systemaattista virhettä on voinut aiheuta siitä, että polymeeriä laimennettiin 0,2 V-%: n ja kaksi muuta polymeeriä 0,1 V-%: n. Myöskään polymeerien varastointi ja kuljetusolosuhteita ei ollut mahdollista valvoa. Polymeeriliuoksen jäätyminen, epäpuhtaudet sekä granulaattisen polymeerin tehon laskeminen esim. ilmankosteudesta on voinut aiheuttaa virhettä mittauksiin. Edellä läpi käydyistä virhelähteistä huolimatta suurimpia virhelähteitä ovat sekoituksen vaihtelut sekä näytteiden ottoon, laatuun ja lukumäärään liittyvät virhelähteet.

pH-saostuskokeiden suurimpana virhelähteenä on mittauksessa ja tulosten pyöristämisessä tapahtuneet epätarkkuudet. Mittaustilanteessa pH-elektrodin huono kunto on saattanut aiheuttaa hieman virheellisiä mittaustuloksia. Lisäksi tulosten esittämisen takia saostuksen pH-arvot on pyöristetty normaalien pyöristyssääntöjen mukaisesti.

Ravistelutestien suurimpana virhelähteenä on nollanäytteen sisältämä tuntematon vaahdonestoaineen määrä sekä inhimilliset virheet vaahdonestoaineiden vaikutuksien havainnointi jo syntyneeseen vaahtoon. Kun näyte kaadettiin mittalasiin, pinnan vaahto alkoi rikkoutua välittömästi. Se missä määrin vaahto rikkoutui luonnollisista syistä ja missä tiputetusta vaahdonestoainetipasta johtuen, oli välillä haastava havaita. Vaahdonestoaineiden vaahton syntyä estävän vaikutuksen virhelähteiden minimoiminen oli helpompaa koska vaahton määrää havainnointiin, sillä jääkö jäljelle jäännösvaahtoa vai ei. Virhettä ravistustesteissä on ollut mahdollista aiheutua myös sekoitustavan vaihteluista. Koska ravistelu tehtiin sekoittamalla muovikanisteria käsin, voi ravistelun voimakkuuksien eroista ja lukumäärien laskemisesta aiheutua virhettä tuloksiin.

Kuplituskokeissa nollanäytteen vaahdonestoaineen pitoisuuden lisäksi virhettä aiheutui vaahton määrän havainnoinnista. Syntyneet vaahtokuplat olivat kooltaan suuria, minkä seurauksena vaahton kokonaistilavuuden mittaaminen oli haastavaa. Syntyneen vaahton tilavuus myös muuttui jatkuvasti pienessä määrin, kun uusia kuplia muodostui ja vanhoja rikkoutui. Lisäksi virhettä on voinut aiheutua ilmastussuuttimen asennon muutoksista, mikä muutti vaahton muodostumisen olosuhteita ja sitä, miten vaahto jakautui mittalasin pinnalle.

Analysoitaessa vaahdonestoaineen vaikutus veden parametreihin suurin virhelähde oli näytteiden käsittely sekä vaahdonestoaineen pipetoiminen. Näytepullon täyttöaste jouduttiin näytteenottotilanteessa arvioimaan karkeasti suoraan näytepulloihin. Vaikka pullo olivat silmämääräisesti täytetty yhtä paljon, tarkalla mittalasilta olisi voinut minimoida näytteiden käsittelyn virheet tältä osin. Lisäksi vaahdonestoaineen tarkka pipetoiminen

oli haastavaa, sillä aine nousi pipetin seinämille. Analyysin öljyhiilivetyketjujen pitoisuudet ovat myös erittäin lähellä määritysrajaa, mikä aiheuttaa virhettä tuloksiin. Edellä mainitut virhelähteet voivat olla riittäviä esim. selittämään analyysituloksien öljyhiilivetyketjujen pitoisuuksien muutokset suhteessa vaahdonestoainepitoisuuksiin.

6.6 Tutkimukset jätevedenpuhdistamolla

Jätevedenpuhdistamolla tehtyjen tutkimusten aikana korostui laitteiston toimivuuden vaikutus luotettavien testituloksien saamiseen. Osa tuloksista on jouduttu jättämään tutkimuksesta puhdistamon laitteiston epäkunnosta johtuen. Tehtäessä tutkimuksia oikealla laitoksella häiriötekijöitä aiheutuu useasta eri lähteestä, oli se sitten prosessin laitteen mekaaninen vika tai ihmisen toiminnallinen virhe. Näiden vikojen ja virheiden minimoiminen on osa itse koagulaation ja flokkulaation optimoimista.

Tämän luvun tulokset perustuvat pääosin tutkijan tekemiin havaintoihin. Lisäksi virhelähteiden käsittelyä ei esitetä laajasti. Suurin virhelähde monissa esitetyissä huomioissa on tutkijan henkilökohtaiset asioiden tulkinnan ja toiminnan virheet.

6.6.1 Jätevedenpuhdistamolla tehdyt kokeet

Tässä luvussa käsitellään tuloksia ja huomiota, joita esiintyi koejakson aikana jätevedenpuhdistamolla. Luvun alussa käsitellään puhdistamon osaprosessit ja jotkin mittalaitteet yksi kerrallaan pitäen sisällään pH:n säädön. Luvun loppupuolella käsitellään koagulantti- sekä polymeerikemikaaleihin ja vaahdonestoaineisiin liittyvät havainnot ja tulokset.

Jätevedenpuhdistamolla tehdyt kokeet osoittivat erityisesti, että puhdistamon toimintaa arvioitaessa ja testattaessa laitteiston tarkistaminen on välttämätöntä. Tehokas puhdistustulos edellyttää, että laitteisto toimii kuten pitääkin. Lisäksi tulee ymmärtää, että puhdistettua jätevettä kierrätetään prosessiin. Tämän seurauksena, mikäli puhdistustulos on heikko eikä sitä saada paranemaan, jätevedenpuhdistamon kuormitus kasvaa entisestään. Tämän takia on tärkeä pitää jäteveden käsittely jatkuvasti hyvässä tilassa. Jätevedenpuhdistamon laitteiston osalta erityisesti liuosmaisen polymeerin käsittelyyn liittyvien laitteistojen, sekä pH-säädön ongelmat aiheuttivat tehottomuutta vedenpuhdistukselle.

Polymeerin laimennussäiliössä ilmenneitä ongelmia:

- pinnankorkeusanturien rikkoutuminen,
- polymeerikonsentraatiopumppujen tukkeutuminen,
- laitteiston asennusvirheet,
- opeointivirheet.

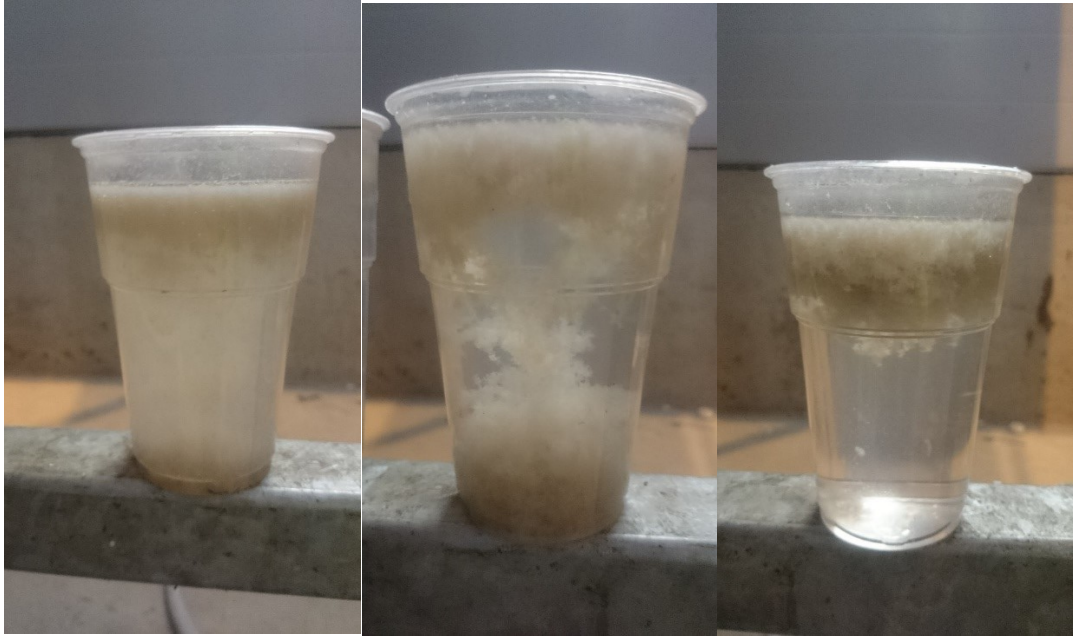
Polymeerin laimennussäiliön huoltotöiden yhteydessä tulee ottaa huomioon töiden mahdollinen vaikutus laimennettavan polymeerin konsentraatioon. Erityisesti puhtaan tulevan veden käsiventtiilin kiristämisen tai polymeerin konsentraattipumpun vaihtamisen yhteydessä tulee asemaa seurata niin, että varmistetaan sen oikea toiminta.

Putkiflokkulaation pH-säätö osoittautui suhteellisen epätarkaksi sekä alttiiksi likaantumiselle. pH:n säätö nykyisellä menetelmällä edellyttääkin vähintään sitä, että elektrodin kuntoa valvotaan tehokkaasti. Elektrodin kalibroinnista ja puhdistuksesta huolimatta pH ei kuitenkaan vastannut missään vaiheessa kenttämittarilla mitattuja lukemia. Verrattuna pH-kenttämittariin puhdistamon pH-mittarin virhe oli $\pm 0,2-1,5$ pH-yksikköä.

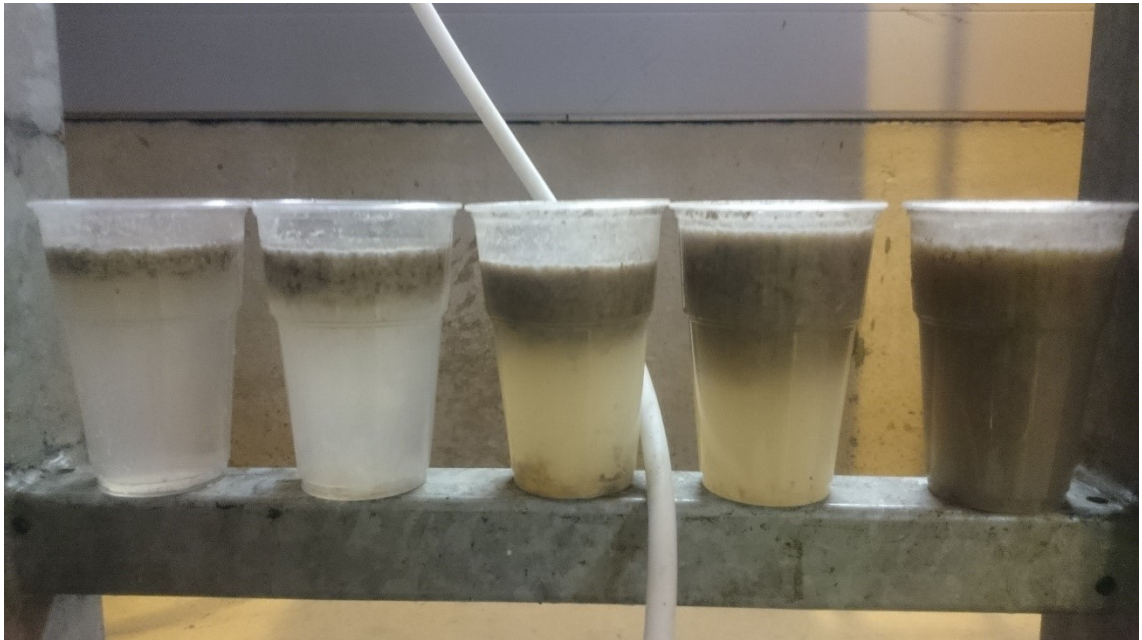
Puhdistamon pH:n säätö osoittautui herkäksi. Suuret muutokset sisään tulevan jäteveden pH:ssa tai operaattorin tekemät säädöt aiheuttivat sen, että pH:n säätökemikaalia annosteltiin liian paljon. Säädön herkkyuden takia veden pH-muutoksen ja säädetyn pH:n erotus kasvoi hetkelliseksi. Tämänlaisissa tilanteissa pH-mittarin näyttö ei reagoinut muutokseen riittävän nopeasti, vaan näytti järjestelmällisesti virheellistä arvoa. 10–20 minuutin jälkeen pH kuitenkin yleensä tasaantui lähemmäksi säädettyä arvoa.

pH:n vaikutus koagulointiin ja flokkulaatioon todettiin olevan kriittinen. Pääasiallisesti käytettävällä koagulantilla ja polymeerilla saatiin tehokkain puhdistus pH-välillä 6,0–6,5. pH:n mittausta tapahtuu pisteessä, jossa koagulantti on jo laskenut pH:ta. Näin ollen kriittinen pH koaguloitihetkellä on käytännössä hieman korkeampi kuin mitattu. Kokeissa oli havaittavissa, että koaguloinnin ja flokkulaation tulos heikkeni pH:ta säädettyä alle 5,8.

Siitä millä pH-arvoilla kemiallinen saostus oli mahdollista, tutkimuksissa saatiin ristiriitaista tietoa. Eräässä A-vedellä tehdyssä pH-kokeessa saostus toimi hyvin pH-välillä 5,8–9,3. Tätä havaintoa tukee laboratoriotutkimuksien tulokset siitä, että polyalumiinikloridi sekä anioninen polymeeri toimivat tehokkaasti kohtuullisen laajalla neutraalin ja emäksisellä pH-alueella. Kuvassa 19 on esitetty A-veden käsittelyn aikana otetut kaksi näytettä, joissa pH on 5,5, 6,5 ja 9,3. Toisaalta tehokas pH-alue oli riippuvainen anionisen polymeerin, kolloidikonsentraation ja laadun sekä koagulanttikonsentraatiosta. Tämä tukee kuvassa 20 esitettyä saostustuloksen heikkenemistä pH:n kasvaessa. Kuvassa on havaittavissa, että pH:ssa 6 saostustulos on paras. pH:n noustessa kohti 9,5 saostustulos heikkenee. Lopputuloksena pH 6,0–6,5 todettiin olevan optimaalinen jätevedenpuhdistamon kemiallisessa saostuksessa, koska tällä pH-alueella oli mahdollista saada tehokas saostus aikaiseksi ilman merkittävää riippuvuussuhdetta muihin tekijöihin.



Kuva 19. Näytteet pesuvedellä A, kun pH:n 5,5, 6,5 ja 9,3 vasemmalta oikealle katsottuna. Koagulantti ja koaguloinnin apuaineiden pitoisuudet ovat vakioina.



Kuva 20. Jätevedenpuhdistamon näytehanasta otetut C-veden näytteet niiden pH:n ollessa 6, 7, 7,5 8,5 ja 9,5 vasemmalta oikealle katsottuna. Koagulantti ja koaguloinnin apuaineiden pitoisuudet ovat vakioina.

Jatkokäsittelyyn tai kaupungin jätevedenpuhdistamolla menevän jäteveden pH:n säädön elektrodi oli myös herkkä likaantumiselle. Likaantuminen oli vähäisempää kuin putki-flokkulaation jälkeisen elektrodin. Likaantuminen oli riippuvainen puhdasvesialtaaseen

karanheen kiintoaineen määrästä. pH:n säätökemikaalin sekoittuminen altaaseen oli puutteellinen, sillä puhdasvesialtaan virtaukset olivat heikkoja.

Online-sameusmittauksen arvot edustivat kohtuullisen hyvin puhdistuksen tulosta. Päivinä, jolloin puhdistamon sameusarvot olivat alhaiset, myös kokoomänäytteiden tulokset olivat hyvä. Sameusmittarin anturi oli kuitenkin altis likaantumiselle, ja sen puhdistuksesta tuli pitää huolta. Anturissa oleva puhdistusmekanismi ei ollut riittävä pitämään anturia puhtaana ja operaattorin tuli suorittaa puhdistus. Lisäksi flokkikerääntymät, jotka olivat kiinnittyneet puhdasvesialtaan reunoihin, saattoivat olla ajoittain riittävän pitkiä ylettymään sameusmittarin anturille ja aiheuttamaan epätarkkuutta mittauksiin. Sameusanturin asennusta tarkasteltaessa oli myös havaittavissa, että anturi sijaitsi ohjeellista suositusta lähempänä vedenpintaa. Anturin ohjekirjan mukaan anturi pitää olla asennettuna vähintään 30 cm syvyyteen vedenpinnasta ja nykyinen asennussyvyys oli 15–20 cm. Veden kupliminen saattaa aiheuttaa virhettä liian lähelle pintaa asennetun sameusanturin tuloksiin.

Tasausaltaassa olevan jäteveden kiintoainepitoisuutta mitattiin online-kiintoainemittarilla. Tutkimuksen aikana seurattiin kiintoainemittarin luotettavuutta. Online-mittarin lukemat suhteessa laboratoriossa tehtyihin kiintoaineanalyysituloksiin on esitetty liitteessä A. Online-kiintoainemittauksen keskiarvo oli 2132 mg/l ja analysoitujen näytteiden kiintoaineiden keskiarvo oli 3360 mg/l. Näiden perusteella online-kiintoainemittaus antoi keskimäärin 1228 mg/l pienemmän kiintoainepitoisuuden kuin laboratorioanalyysi. Kiintoaineen online-mittari antaa suuntaa kiintoaineen määrästä, mutta virhe on suuri. Online-mittarin asennuspaikka sijaitsee tällä hetkellä tasausaltaassa kiintoaineen mittauksen kannalta parhaassa paikassa, jossa veden turbulenssi on suuri. Tämän takia asennuspaikan muutoksella tuskin saavutetaan luotettavampia tuloksia.

Flotaatioaltaan toimintaa havainnoitaessa nähtiin, että lietteen poistaminen tapahtui puutteellisesti. Kaapimen siirtäessä lietettä kohti lietteen poistokourua vesipatja ei tullut missään vaiheessa näkyviin muualla kuin flotaatioaltaan alkupäässä. Kaapimet eivät missään vaiheessa poistaneet syntynyttä lietepatjaa kokonaisuudessaan. Tällä havainnolla on yhteys havaintoon, että lietekaapimien käymisen yhteydessä puhdasvesialtaan sameus nousi väliaikaisesti. Optimaalisessa tilanteessa liete kaavitaan vedenpinnalta kiinteänä kerroksena niin, että vedenpinta tulisi näkyviin, ja uusi lietepatja pääsisi muodostumaan. Nykyisessä toimintatavassa kaapimet rikkovat syntynyttä lietepatjaa, mikä voi johtaa flokkien virtaamiseen puhdasvesipuolelle. Lietteenpoistoa voi tehostaa tekemällä tiiviimpää lietettä kemikaalien käytöllä sekä lisäämällä lietteen viipymäaika flotaatioaltaassa. Liiallinen polymeeripitoisuus kuitenkin heikentää lietteen kestävyyttä. Flotaatioaltaan suunnittelu nykyistä käyttötarkoitusta varten on syytä kyseenalaistaa. Se onko flotaatioallas alimitoitettu suhteessa huippukuormitukseen edellyttää jatkotutkimuksia.

Jätevedenpuhdistamolla koagulanttikemikaali annosteltiin suoraan putkiflokkulaatioon. Paineventtiilin avulla saavutettiin koagulanttikemikaalin tehokas injektio kemikaaliputkesta putkiflokkulaattoriputkeen, mutta koagulantin syöttö ei annettujen tietojen mukaan pitänyt sisällään pikasekoitusta. Paineventtiili on mahdollisesti yksi syy koagulantin kohutuulliseen tehoon nykyisessä prosessissa, koska koagulantti on pystytty injektoimaan paineella jäteveeten.

Polymeerin syöttöpisteen sijaitessa noin 60 cm ennen flotaatioaltaalle tuloa on mahdollista, että polymeerin käytöllä saavutettavia hyötyjä menetetään. Putkiflokkulaattori on tarkoitettu siihen, että partikkelien törmäysten mahdollisuuksia lisätään. Polymeerin on tarkoitus vaikuttaa juuri flokkulaatio-vaiheessa. Jätevedenpuhdistamossa dispersioilma syötetään virtaamaan vain hetki polymeerin syötön jälkeen, mikä voi lisätä flokkulaatiota vaikka putkiflokkulaattoria ei täysin hyödynnettäisiin. Lisäksi dispersioilman avulla voidaan parantaa polymeerin sekoittumista jäteveeten, mitä ei olisi saavutettavissa polymeerin syötön ollessa putkiflokkulaattorin aikaisemmassa vaiheessa. Toisaalta mikäli mikrokuplat ovat kooltaan niin kuin pitääkin, kuplat tuskin riittävät aiheuttamaan sekoittumista. Suurempi vaikutus polymeerin sekoittumiseen on todennäköisemmin, kun vesi muuttaa suuntaa putkessa siirtyessään putkiflokkulaattorista flotaatioaltaaseen.

Dispersioilman tekemisessä käytettävä vesi otetaan flotaatioaltaan puhtaan veden puolelta. Tilanteissa, joissa puhdistusprosessi kuitenkin toimi tehottomasti, puhdasvesialtaan veteen päätyi partikkeleja. Tämän seurauksena partikkeleita päätyi myös dispersioilman valmistussäiliöön. Säiliössä partikkelit likasivat veden pinnankorkeusantureita haitaten dispersioilman valmistusta. Lisäksi on mahdollista, että partikkelit heikentävät tuotetun dispersioilman laatua siitä huolimatta, että dispersioilman syötön suuttimet toimivat suodattimina. Kokeissa havaittiin, että DAF-laitteistossa ilmeni ajoittain vaahtoamista. Vaahton syntyminen nähtiin laitteen näkölasissa, ja vaahton esiintyminen laitteessa on todennäköisesti yhteydessä heikkoon puhdistustehoon tai erittäin suureen koagulanttiansostukseen. Puhdistustehon ollessa riittämätön epäpuhtauksia, anionisia tensidejä tai muuta vaahtoamista aiheuttavia aineita päätyy puhdasvesialtaaseen ja sitä kautta DAF-laitteistoon. Veden vaahtoaminen dispersioilman valmistuksessa oletettavasti aiheuttaa sen, että kuplien koko pienenee tai määrä vähenee.

DAF-laitteiston käyttöä valvottaessa tulee varmistaa, että laitteiston paineet ovat ohjeiden mukaiset. Liian pieni tai suuri paine DAF-laitteistossa voi heikentää tuotetun dispersioilman laatua esim. muuttamalla veteen muodostuvien kuplien kokoa. Liian pienillä kuplilla ei ole riittävästi nostovoimaa nostaa flokkeja flotaatioaltaan pintaan. Toisaalta liian suuret kuplat voivat aiheuttaa liian suuria leikkaavia voimia rikkoen syntyneitä flokkeja.

Jätevedenpuhdistamolla tehtyjen kokeiden perusteella kemikaalien annostelumäärät optimaalisen saostustuloksen aikaansaamiseksi vaihtelivat huomattavasti kunkin jätevesilaadun mukaisesti. Optimaaliset kemikaaliannostelut vaihtelivat myös kunkin koevesiluokkien sisällä. Taulukossa 25 on esitetty ohjeellinen kemikaaliannostustaulukko, joka on

muodostettu jätevedenpuhdistamolla tehtyjen kokeiden perusteella. Alun perin kaikilla A-pesuvesillä käytettiin samaa koagulanttiannostusta. Kokeiden perusteella todettiin, että tietyllä tavalla lajiteltu kierrätysmateriaali oli puhtaampaa, ja sen pesuvesien käsittely edellytti alhaisempaa kemikaaliannostelua. Taulukossa 25 jätevesiluokka A on jaettu osiin A1 ja A2 pestävän materiaalin alakategorioiden perusteella. Taulukossa olevat kemikaaliannostukset ovat ohjeellisia ja vaativat päivittämistä, erityisesti mikäli tehdään kriittisiä laitteistomuutoksia. Lisäksi ohjeissa annetuista annosteluarvoista todennäköisesti pitää ajoittain poiketa, mikäli käsiteltävä jätevesi on laadultaan poikkeuksellista tai muut puhdistusvaatimukset edellyttävät sitä. Taulukossa 25 esitetyt koagulantin tilavuuDET on muutettu yhteenveto-luvun taulukkoon 26 käyttäen tiheyttä 1,3 g/l. Tämä tiheys on saatu kyseisen koagulantin käyttöturvallisuustiedotteesta.

Taulukko 25. Ohjeelliset kemikaaliannostukset jätevedenpuhdistamolle.

Pesuvesiluokka	Koagulanttiannostus (g/m ³)	Polymeeriannostus (kg/m ³)
A1	200–500	2–5
A2	50–200	1
B	600–1200	3–6
C	1200–1500	3–6

Jätevedenpuhdistamon operoinnin kannalta kemikaalien oikean annostus tulisi näkyä mahdollisimman pienenä sameuden arvona puhdasvesialtaassa. Lisäksi kemikaaliannosteluja pystyy arvioimaan putkiflokkulaation jälkeisestä näytehanasta otettavalla näytteellä. Näistä huolimatta ainoa kemiallisen puhdistuksen tehokkuutta hyvin kuvaava parametri on käsitellyn veden hyvä laatu esim. johtokyvyn, sameuden ja/tai kemiallisen hapenkulutuksen avulla mitattuna.

Koaguloitkemikaalin annostelua säädettäessä näytehanasta otettujen näytteiden perusteella tärkeä asia oli havaita syntyvä kirkaste sekä sen laatu. Sopivalla koagulantin annostelulla saavutettiin kirkas vesikerros. Tästä huolimatta suurimmassa osassa kokeista tuopissa olevat flokit eivät laskeutuneet tai nousseet selkeästi. Sen sijaan flokit jäivät ajeltimaan koko tuopin laajuudelta. Erityisesti tämä oli nähtävissä, kun vain koagulanttia annosteltiin. Koagulantin säätö kirkasteen laadun perusteella todettiin olevan helpoin peruste jätevedenpuhdistamon koagulantin säädölle. Liian pieni koagulantinsyöttö ei riittänyt synnyttämään kirkasta vettä. Toisaalta liiallinen koagulanttiannostus aiheutti uudelleenstabiloitumista. Kuvassa 21 on esitetty, miten näytteet muuttuivat koagulantin vaihtelun mukaisesti. Kuvan 21 näytteisiin ei ole lisätty polymeeriä. Kuvan vasemmanpuoleisessa osassa on näyte, jossa koagulanttipitoisuus on liian pieni. Keskimmaisessä osassa

pitoisuus on sopiva. Oikeassa reunassa olevassa näytteessä koagulanttiannostus on ollut liian suuri ja uudelleenstabiloituminen on tapahtunut. Koagulantin annostus riittävän kirkasteen sekä uudelleenstabiloimisen aikaansaamiseksi vaihteli kunkin kokeen aikana.



Kuva 21. Näytteet pesuvedelle A joissa koagulanttipitoisuutta on muutettu. Koagulanttipitoisuudet vasemmalta oikealle: 200 g/m³, 800 g/m³ ja 1250 g/m³

Koagulantin annostuksen ollessa suuri uudelleenstabiloituminen tapahtui, vaikka kiintoainepitoisuus oli useita tuhansia milligrammoja litrassa, jolloin myös kolloidikonsentraatio oli todennäköisesti suuri. Tämän osalta kokeiden tulokset eivät noudattaneet kuvassa 3 esitettyä O'Melian ja Stummin laatimaa kuvaa saostusmekanismeista. Koska uudelleenstabiloitumista oli havaittavissa, epästabilointimekanismina toimi ainakin osittain adsorptio. Uudelleenstabiloitumiseen tarvittava koagulanttiannostus oli kuitenkin suuri verrattuna taulukossa 25 esitettyihin ohjeellisiin kemikaaliannostusteluihin.

Jätevedenpuhdistamon putkiflokkulaation jälkeisestä näytehanasta otetut näytteet eivät vastanneet laboratoriossa tehtyjä kemiallisen saostuksen mallinnuksia. Tämän takia laboratoriossa tehtyjä kemikaaliannostuksia oli mahdollista käyttää vain karkeasti suuntaantavana apuna kemikaaliannostuksia säätäessä jätevedenpuhdistuslaitoksella. Syy eroavuuksiin saattaa olla jätevedenpuhdistamosta puuttuva pikasekoitus. Lisäksi syynä voi olla, että putkiflokkulaation ja panostestien flokkulaatio ei vastaa täysin toisiaan, sekä se millä tavalla kemikaalit syötetään jäteveeseen.

Koagulantin ja koaguloinnin apukemikaalin annostuksien säätämisen todettiin vaativan merkittävästi huomiota operaattorilta. Pestävän materiaalin laadun lisäksi nopeus jolla materiaalia syötettiin pesuun, vaikutti kemikaaliannostuksiin. Tilanteissa joissa pestävän materiaalin syöttö pysäytettiin, mutta jätevedenpuhdistusprosessi oli edelleen päällä, vaa-dittiin muutosta kemikaalien syöttöön. Kun pestävän materiaalin syöttö lakkasi, kuorma

jätevedenpuhdistamolla väheni ja kemikaaliannostuksia tuli pienentää. Kemikaaliannostuksien löytäminen tässä tilassa oli kuitenkin vaikeaa, ja optimaalisen annostuksen löytäminen oli vaikeampaa kuin materiaalin ajon aikana.

Laboratoriossa tehtyjen koagulanttikokeiden perusteella jätevedenpuhdistamolla testattiin uutta koagulanttia. Panoskokeiden perusteella hypoteesina oli, että koagulantti 2 suoriutuisi paremmin vaikeasti käsiteltävällä C-luokan jätevedellä. Koagulanttia 2 testattiinkin noin viiden tunnin ajan jätevedenpuhdistamolla. Kokeen aikana korostui erityisesti se, että näytehanasta otetut näytteet tuottivat visuaalisesti erilaisia tuloksia kuin laboratorioissa saadut saostustulokset. Pääosin näytehanasta otetuissa näytteissä ei havaittu lietteen laskeutumista 10 minuutin tarkasteluajoina. Kirkastetta ei ollut erotettavissa. Kuvassa 22 nähdään, miltä saostustulos näytti n. 1500 µl/l koagulanttipitoisuudella ja 20 ml/l polymeerin a pitoisuudella.



Kuva 22. Koagulantti 2 saatu saostustulos näytehanasta otettuna, kun näytteiden seisotusajat ovat viisi ja kymmenen minuuttia katsoen vasemmalta oikealle

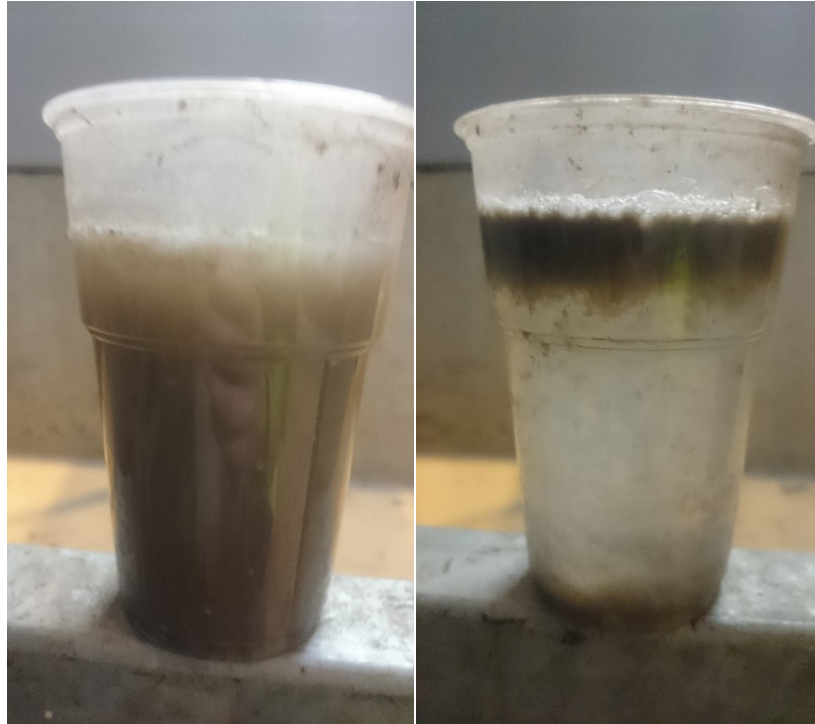
Laboratoriossa tehtyjen kokeiden perusteella testatuilla kemikaaliannosteluilla pitäisi saada kohtuullinen saostustulos aikaiseksi. Kokeen suorittamista kuitenkin hankaloitti mm. se että tulevan jäteveden kuormitus muuttui jatkuvasti prosessin ajosta johtuen. Lisäksi koeajo koagulantilla 2 suoritettiin tutkimuksen kokeellisen osuuden alkuvaiheissa. Tämän jälkeen laitteistosta löydettiin ongelmia kuten pH-anturin heikko kunto sekä polymeeriaseman epäkunto. Erityisesti pH-anturin likaantuminen ja sitä kautta anturin hidas

reagointi, saattaa olla selitys koagulantin 2 heikkoon toimintaan jätevedenpuhdistamolla. Kuvasta 22 nähdään, että flokit ovat kooltaan pieniä, mikä voi viitata siihen, että polymeerin pitoisuus on todellisuudessa alhaisempi. Tämä vahvistaa sitä, että koejakson yksi virhelähde oli polymeeriaseman epäkunto, koska polymeeri kasvattaa usein flokkien kokoa.

Lisäksi koagulantti 2 heikkoon tehoon on voinut vaikuttaa koagulantin syöttöhetkellä valitsevat sekoituksen olosuhteet. Verrattaessa jätevesipuhdistamon prosessia sekä laboratorio-olosuhteita koagulantin syöttötapa veteen sekä sekoitus olivat hyvin erilaisia. Jätevedenpuhdistamolla ei ollut pikasekoitusta koagulantin syöttökohdassa. Laboratoriokokeiden tulosten perusteella pikasekoituksen puuttuminen aiheutti koagulantilla 2 suuren lietemäärän ja heikentyneen saostustuloksen. Kuten kappaleessa 3.4 todettiin, koaguloinnin syöttöhetken sekoitusolosuhteet vaikuttavat alumiinin korvautumis- ja hydrolyysireaktioiden tuotteisiin. On mahdollista, että koagulantilla 2 jätevedenpuhdistamon sekoitusolosuhteilla ei saatu reaktiotuotteita, joilla koagulointi olisi toiminut tehokkaasti. Toisaalta koagulantti 2 on polyalumiinikloridi, minkä seurauksena osa metallikoagulantin polymerisointireaktioista on jo tapahtunut. Hypoteettisesti polyalumiinikloridin sekoitusolosuhteiden ei siis tulisi vaikuttaa niin paljon saostustulokseen kuin esim. rautasulfaatilla tai muulla polymerisoimattomalla metallikoagulantilla.

Jätevedenpuhdistamolla koagulantin ja koaguloinnin apukemikaalin annostelussa oli mahdollista käyttää virtausvirtamittaria. Lukemat antoivat suuntaa koagulantin annostelusta niin, että optimaalinen koagulanttiannostus tarkasteltuna näytehanan näytteiden avulla oli välillä -10 mV ja 0 mV. Mikäli virtausvirtamittarin arvo oli positiivinen tai pienempi kuin -10 mV, näytteistä oli nähtävissä, että hyvälaatuista saostusta ei ollut saatavissa. Virtausvirtamittarin puutteet koagulanttiannostuksen säädössä saattavat johtua mittarin asennustavasta tai mittarin anturin viallisuudesta. Virtausvirtamittari oli asennettu lähelle kemikaalien syöttöpisteitä, eikä flokkulaatio välttämättä ollut ehtinyt edetä riittävän pitkälle. Veden kuitumaiset epäpuhtaudet ja hiekka ovat voineet vahingoittaa mittaria. Kolmantena syynä virtausvirtamittarin toiminnan puutteisiin voi olla, että koagulaatiomekanismi perustuu vain osittain sähköisiin vuorovaikutuksiin. Erityisesti pH:n vaikutuksen tutkimisesta saadut tulokset tukevat tätä.

Kokeellisen osuuden aikana havaittiin, että anionisella polymeerillä oli mahdollista koaguloida. Pelkällä polymeerilisäyksellä ei ollut kuitenkaan mahdollista päästä sameudeltaan yhtä kirkaaseen veteen kuin koagulantin avulla. Kuvassa 23 nähdään 10 kg/m³ polymeerilisäyksellä tulos pesuvesi A:lle, kun koagulanttia ei syötetty jäteveteen. Jätevedenpuhdistamolla polymeerin hyödyt olivat flokkien nopeutunut muodostumisprosessi sekä flokkien kasvanut koko.



Kuva 23. 10 kg/m^3 polymeerilisäyksellä saavutettu näyte koevesi A:lle, kun polymeeri toimi primäärisenä koagulanttina ilman metallikoagulanttia. Kuvan vasemmassa osassa on näyte ilman kemikaalilisäyksiä, ja oikeassa osassa on polymeerilisäyksellä saatu saostus.

Polymeeriä käyttämällä flokit oli mahdollista nostaa nopeasti veden pintaan. Sopivalla annostuksella pintaan nousu tapahtui näyteastiassa alle 20 sekunnin kuluessa näytteen ottamisesta. Tämän ilmiön esiintyessä kaikki flokit nousivat selkeästi ja nopeasti veden pintaan eivätkä laskeutuneet tarkasteluajana. Polymeeripitoisuuden lisäksi ilmiön syntymiseen huomattiin vaikuttavan koagulanttipitoisuus, pH sekä veden epäpuhtaudet. Vaikutti siltä, että matalampi koagulanttiannostus ja korkeampi pH (7,0–9,5) mahdollisesti lisäsi ilmiön esiintymistä.

Flokkien nousunopeuden muutos ja selkeä erottuminen ovat saavutettavissa polymeerin oikealla annostelulla suhteessa veden epäpuhtauksiin, koagulanttipitoisuuteen sekä pH:seen. Riippuvuuksien tarkempi ymmärtäminen edellyttää kuitenkin lisätutkimuksia. Flokkien nouseminen pintaan korkeammassa pH:ssa voi olla yhteydessä anionisen polymeerin ionisuuden lisääntymiseen, ja siten sähköisten vuorovaikutusten lisääntymiseen koagulaatiossa. Ilmiön tapahtuminen pienemmällä koagulanttiannostuksella voi viitata esim. siihen, että koagulantti ei käytä kaikkia funktionaalisia ryhmiä adsorptioon, jolloin polymeerille jää enemmän mahdollisuuksia adsorptioon. Ilmiö on todennäköisesti vastaava, mitä todettiin esiintyvän laboratoriokokeissa polymeerin lisäyksen ollessa muuttujana. Kummisakin kokeissa flokit erottuivat suurina flokkeina, eivätkä laskeutuneet tarkasteluajoina. Ainoana eroavaisuutena oli se, että jätevedenpuhdistamolla tehdyissä kokeissa kaikki flokit nousivat pintaan alle 20 sekunnin sisällä. Laboratoriokokeissa flokit jäivät leijumaan koko vesinäytteen laajuudelta. Kuvassa 24 on esitetty, se millä tavalla

polymeerin syöttöpitoisuuden muutos 6 kg/m^3 :sta 10 kg/m^3 :n vaikuttaa lietteen laskeutukseen. Kummatkin kuvat on otettu viiden minuutin seisotuksen jälkeen.



Kuva 24. Polymeeripitoisuuden nostaminen A-vedellä 6 kg/m^3 :sta 10 kg/m^3 :ssa tarkasteltuna vasemmalta oikealle

Tarkasteltaessa polymeerin annostelua näyتهanasta otetun näytteen avulla korostui se, että selkeä kirkaste ja tuopin pinnalle nousseet flokit eivät tarkoita tehokkaasti toimivaa jätevedenpuhdistusta. Jätevedenpuhdistuksen ja erityisesti flotaatioaltaan tehokkuuden voi määrittellä vain puhtaan veden laatua tarkastelemalla. Isossa flokissa partikkelikertymää ylläpitävät voimat ovat asettuneet laajemmalle alueelle mikä johtaa heikompaan flokkiin. Flotaatioaltaan pinnalla oli nähtävissä, että lietteen poistamisessa ilmeni ongelmia, kun polymeeriä lisättiin ylimäärin. Liian suuri polymeerin annostelu johti lietepatjan tilavuuden kasvuun sekä siihen, että patjan kaapiminen lietekaapimien avulla vaikeutui. Kaapimien yrittäessä poistaa lietettä lietekouruun liete painui voimakkaasti kasaan, ja vain osa lietteestä poistui. Lietteeseen kasaan painumisen yhteydessä oli havaittavissa, että lietepatjasta tihkui vettä ja flokkeja karkasi puhdasvesipuolelle. Suuri polymeeriannostus muodosti lietettä, jonka tiheys ja vesipitoisuus olivat suurempia.

Tutkimusten aikana oli ajoittain havaittavissa, että jätevedenpuhdistuksen aikana syntyi huomattava määrä pysyvää vaahtoa. Vaahtoamista esiintyi erityisesti B- ja C-jätevesien käsittelyn yhteydessä. Vaahtoamista esiintyi altaissa ja osaprosesseissa, joissa tapahtui sekoittumista pienissäkään määrin. Kaikkein eniten pysyvän vaahtoon muodostumista oli tasausaltaassa, flotaatioaltaassa, lietteenpoistosäiliössä sekä dispersioveden valmistuksessa. Flotaatioaltaassa dispersioilman syöttö oli vaahtoa eniten aiheuttava prosessi. Flotaatioaltaan vaahtoaminen aiheutti sen, että myös lietepatja vaahtoutui. Tämän seurauk-

sena liete oli ilmavaa ja heikkoa. Lopputuloksena lietettä oli vaikea poistaa pintakaapimilla, ja flokkihiutaleita karkasi puhdasvesialtaaseen heikentäen puhtaan veden laatua. Flotaatioaltaasta vaahto poistettiin lietesäiliöön, jossa mekaaninen sekoitin sekoitti lietteen, veden ja vaahton yhdistelmää lisäten edelleen vaahtoamista. Tämän seurauksena lietesäiliö tulvi. Lietesäiliön liian korkea pinnankorkeus johti flotaatioaltaan kaapimien pysähtymiseen ja siten jäteveden puhdistuksen seisahtumiseen. Vaahton tulviminen lietesäiliöstä ei kuitenkaan aina tarkoittanut lietteenkaapimien toiminnan pysähtymistä, vaan pinnankorkeusanturi ei ajoittain havainnut vaahtoa lietesäiliössä.

Vaahtoamisella havaittiin yhteys anionisten tensidien määrään jätevedessä. Laboratoriotuloksista nähdään, että anionisten tensidien keskiarvo vedellä A on 91 mg/l, B-vedellä 304 mg/l ja C-vedellä 422 mg/l. Vertailtaessa anionisten tensidien keskiarvoja tulee huomioida mittauspisteiden määrä esim. B-veden kohdalla yksi mittaustulos korottaa huomattavasti anionisten tensidien keskiarvoa. Tutkimusten aikana C-vesi vaahtosi eniten. Vaahtoamisen yhteys anionisiin tensideihin ei kuitenkaan ole ainoa selitys vaahtoamiselle. Normaalin jätevedenpuhdistuksen aikaisen vaahtoamisen lisäksi flotaatioaltaan vaahtosi erityisesti käsiteltävän pesumateriaalin vaihdoksen yhteydessä. Flotaatioallas vaahtosi myös poikkeuksellisesti, kun jätevedenpuhdistukselle tuleva kuormitus pysäytettiin, mutta vesikierto ja jätevedenkäsittely olivat päällä. Lisäksi näytehanan näytteitä tarkasteltaessa vaahtoamista oli enemmän korkeilla kemikaaliannostuksilla. Koagulantin suuri annostelu havaittiin lisäävän jätevesien B ja C vaahtoutumista veden sekoittumisen yhteydessä. Vaikka tutkimuksessa löydettiin vaahtoamisella olevan yhteys koagulantin pitoisuuteen sekä anionisiin tensideihin, vaahton syntyyn vaikuttavat tekijät ovat monimutkaiset, eikä täydellistä syy-seuraussuhdetta ole mahdollista tehdä.

Poikkeustilanteissa, joissa vesikierto oli päällä, mutta pestävän kierrätysmateriaalin syöttö oli pysäytetty, vaahton määrä flotaatioaltaan pinnalla lisääntyi. Materiaalinsyötön aloittamisen jälkeen kului 30–60 minuuttia siihen, että vaahto hävisi altaan pinnalta. Syy vaahton häviämiseen oli epävarma. Vaahton poistuminen on voinut johtua veden vaihtumisesta flotaatioaltaassa. Toisaalta syynä on voinut olla ainakin osittain vaahtonestoaineen vaikutus.

Puhdistusprosessin vaahtoamisen takia vaahtonestoaineiden käyttö oli välttämätöntä. Vaahtonestoaineiden avulla vaahtoamista oli pääosin mahdollista hallita. Joissain tilanteissa vaahtonestoaineilla ei kuitenkaan ollut vaikutusta flotaatioaltaan suureen vaahtomäärään. Sen sijaan vaahtoa poistettiin kaapimien avulla lietesäiliöön, lattialle ja lopulta takaisin tasausaltaaseen. Ainoaksi keinoksi vaahtonestoaineiden syötön säätämiseksi oli visuaalinen tarkastelu. Mikäli pysyvää vaahtoa oli havaittavissa, vaahtonestoaineiden syöttöä lisättiin. Mikäli vaahtoamista ei esiintynyt, vaahtonestoaineiden syöttöä vähennettiin. Vaahtonestoaineiden annostelua säätäessä tulee huomioida, että liiallinen koagulantin lisäys voi lisätä vaahtoamista. Tämän takia ennen vaahtonestoaineiden lisäämistä tulee varmistaa, että koagulantin syöttö on sopiva. Vaahtonestoaineiden annostelua muu-

tettaessa tulee ottaa huomioon, että halutun kemikaalipitoisuuden saavuttaminen koko jätevesitilavuudessa ei tapahdu heti. Vaahdonestoaineen muutoksen vaikutusta voikin luotettavasti arvioida aikaisintaan 30 minuuttia annostelumuutoksen jälkeen.

6.6.2 Huomioita vedenpuhdistamon operoinnista

Jätevedenpuhdistamo on ollut toiminnassa alle vuoden. Tämän seurauksena monet puhdistamon hallintaan ja operoimiseen liittyvät toimintatavat ovat kehitysvaiheessa. Tutkimuksen aikana vedenpuhdistamon operoinnin optimoimiseen liittyvät esille tulleet huomiot ja tulokset ovat:

- töiden organisointi,
- kommunikaation kehittäminen,
- osaamisen ja työturvallisuuden kehittäminen,
- yhteisten toimintatapojen kehittäminen,
- varautuminen poikkeustilanteisiin.

Normaalissa käyttötilanteessa vedenpuhdistamoa operoi kaksi operaattoria kolmivuorotyössä. Operaattoreiden ensimmäisenä prioriteettina on kuitenkin tuotannollisen pesuprosessin hoitaminen, minkä seurauksena jätevedenpuhdistamon hoito jäi usein toissijaiseksi. Haastattelujen perusteella operaattorit ovat usein kiireisiä hoitamaan jätevedenpuhdistuksen valvomista. Erityisesti tuotannollisen prosessin poikkeustilanteissa jätevedenkäsittelyn valvominen ja säätäminen jäivät tekemättä. Operoinnin kannalta nykyinen jätevesienpuhdistus on myös aikaa vievää, koska tuleva jäteveden laatu muuttuu.

Laitoksen operoinnin optimoinnissa kehitysmahdollisuus on kommunikaation parantaminen operaattorien, kenttäjohdon sekä keskitason johdon välillä. Muutamissa tilanteissa jätevedenpuhdistuksen kannalta kriittinen tieto ei tavoittanut riittävän laajasti kutakin osapuolta. Kommunikaation puutteellisuus johti edelleen työn teon tehokkuuden laskuun, saman tehtävän tekemiseen useaan kertaan sekä aiheutti virhettä päätöksenteon luotettavuudelle. Yhtenä esimerkkinä tiedonkulun vähyydestä on se, että operaattorien eri vuorojen välinen viestintä oli puutteellista ja aiheutti ajoittain hämmennystä. Operaattoreilla olikin usein rajallinen tieto siitä, mitä aikaisemmissa vuoroissa oli tapahtunut.

Tutkimuksessa havaittiin, että henkilökunnan osaaminen vedenkäsittelyn toiminnoista oli epävarmaa. Tiedon ja osaamisen puutteellisuus esim. huoltotöissä ja kemikaalien käyttäytymisessä aiheuttivat sen, että päätöksiä tehtiin puutteellisten tietojen pohjalta. Erilaisia jätevedenkäsittelystä johtuvia tuotannollisten katkojen määrä on mahdollista pienentää, sekä tuotannon valvonnan varmuutta lisätä kehittämällä operaattorien ja johtoportaan osaamista. Tutkimuksessa havaittiin mahdollisiksi osaamisen kehittämisen kohteiksi:

- pumppujen toimintaperiaatteet ja huoltotyöt,
- osaprosessien toimintaperiaatteet,
- mittausanturien yksinkertaiset huoltotyöt,
- puhdistuksen tehokkuuden arviointi,
- kemikaalien annostelu visuaalisen tarkastelun perusteella,
- näytteenotto.

Erityisesti operaattorien koulutus pumppujen huoltotöihin on keino vähentää pumppujen ongelmista aiheutuvia häiriöitä. Yksi viallinen pumppu riittää pysäyttämään tehokkaan vedenpuhdistuksen ja sitä kautta koko prosessiin.

Jätevedenpuhdistamon operoinnista tuli esille useita työturvallisuuden kehittämiseen liittyviä huomioita. Vaikka operaattorien ei ole tarvetta olla kontaktissa kemikaaleihin normaalissa operoinnissa, kemikaalien turvalliseen käsittelyyn tulee kiinnittää enemmän huomiota laitteiden huoltotöiden sekä kemikaalisäiliöiden vaihdostilanteiden yhteydessä. Erityisesti polymeerien käsittelyn turvallisuuteen tulee kiinnittää enemmän huomiota. Polymeeri aiheuttaa erityisesti liukastumisvaaraa sekä iho- ja limakalvoärsytystä. Työturvallisuuteen tulisi kiinnittää huomiota myös vaahdonestoaineiden säiliöitä vaihdettaessa. Vaihdettaessa vaahdonestokanisteria tasausaltaaseen B, kanisterin kuljetus tulee tehdä käyttäen turvallista kiertoreittiä. Kanisterin kuljetus tasausaltaan yläpuolta kulkevaa reittiä aiheuttaa riskitilanteen, jossa kulkijan jalka saattaa tippua altaaseen.

Jätevedenpuhdistamoa operoi useat operaattorit. Lisäksi aika-ajoin tehtiin esim. sijaisuuksista johtuvia henkilöstömuutoksia. Operaattoreilla oli toisistaan erittäin poikkeavia toimintatapoja jätevedenpuhdistamon operoimisessa. Tästä johtuen laitoksen operoimisen kehittämisen osana tulisi olla yhteisten toimintatapojen kehittäminen, tapojen laatiminen kirjallisesti, palautteen antaminen, omaksuminen osaksi normaaleja toimintatapoja sekä jatkuva parantaminen. Selvillä ohjeilla esim. kemikaalien syötöistä sekä toimintatavoista voidaan vähentää vaikeuksia, joita voi aiheutua henkilökuntamuutoksista. Ohjeiden ja toimintatapojen laatimisprosessissa ja kehittämisessä on suositeltavaa ottaa jokainen osapuoli mukaan, jolloin kaikkia saadaan sitoutettua niihin. Tämän tutkimuksen perusteella järjestettiin koulutustilaisuus operaattoreille ja työnjohdolle. Koulutuksessa käytiin läpi kemiallisen saostuksen perusteita, kemikaaliannostelun ohjeistusta sekä muita tässä työssä esiin tulleita asioita puhdistamon operoinnin kannalta.

Operaattorit suorittivat näytteenoton noin kolme kertaa vuorokauden aikana. Tutkimuksessa havaittiin että esim. tasausaltaasta otetun näytteen ottopaikka vaihteli riippuen operaattorista. Lisäksi näytteenoton aika vaihteli suhteessa prosessin ajoin. Se tapahtuuko keräämänäytteen osanäytteiden otto absoluuttisesti aina kolmen tunnin välein, vai otetaanko ajan valinnassa huomioon jäteveden kuormituksen vaihtelut, vaikuttaa näytteiden ja analyysitulosten laatuun. Liitteessä B on esitetty keräämänäytteiden tulokset sekä niiden erotus tutkijan ottamiin yksittäisnäytteisiin. Kiintoaineen suhteen keräämä- ja yksittäisnäytteiden erotusten keskiarvo oli 1000 mg/l. Öljyhiilivetyketjujen suhteen keskiarvo

oli 50 mg/l ja sähkönjohtavuuden suhteen 168 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Lasketut keskiarvot eivät olleet systemaattisia, vaan yksittäisten arvojen erotusten välillä esiintyi vaihtelua positiiviseen sekä negatiiviseen suuntaan. Analyysitulosten erotusten keskiarvo kertoo erityisesti siitä, että jäteveden laatu muuttuu pesuvesilaadun sisällä. Jotta jäteveden laatua olisi mahdollista seurata luotettavammin, kokoomanäytteiden osanäytteiden määrää tulisi ensisijaiseksi nostaa. Tämän lisäksi näytteidenottotapoja tulisi yhdenmukaistaa.

Jätevedenpuhdistamon optimoimisessa tulee ottaa huomioon varautuminen poikkeustilanteisiin. Tutkimusaikana jätevedenpuhdistuksen poikkeustilanteet ja seisokit johtuivat pääasiassa tuotannollisen laitoksen poikkeustilanteista. Tästä huolimatta jätevedenpuhdistamo oli tuotantoa rajoittava tekijä ajoittain. Syinä jätevedenkäsittelyn ongelmiin olivat pääasiassa poikkeuksellisen vaikeasti puhdistettavan veden laatu sekä laiterikot. Puhdistamon laiterikkojen tapahtuessa varaosia ei useimmiten ollut saatavilla, mikä edelleen pitkitti seisokkien kestoja. Jätevedenkäsittelyn kemikaalipumput tukkeutuvat helposti johtuen kemikaalien vaikeasta pumpattavuudesta. Yksinkertainen tapa varautua poikkeustilanteisiin on pitää huoli varaosien saatavuudesta.

7. YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Koagulaatiolle ja flokkulaatiolle perustuva teollisuuspesujätevesien käsittely voidaan tehdä tehokkaasti jätevedenpuhdistamolla. Edellytyksenä mahdollisimman tehokkaalle käsittelylle on se, että kemikaaliannostelut ovat sopivat. Lisäksi koagulaation ja flokkulaation olosuhteiden tulee täyttää saostustulokselle asetetut vaatimukset. Puhdistamon tehokkain mahdollinen toiminta edellyttää, että jätevedenpuhdistamon prosessi ja laitteisto on suunniteltu vastaamaan puhdistusvaatimuksia. Puhdistamon laitteistoa tulee myös operoida asianmukaisella tavalla, ja laitteistojen toimintakunto tulee olla hyvä.

Jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi kategorisoitiin kolmeen laatuluokkaan A, B ja C, riippuen materiaalista, jota pestäessä kyseinen jätevesi muodostui. Panoskokeiden perusteella todettiin, että saman valmistajan kaksi hieman erilaista polyalumiinikloridia, koagulantit 1 ja 2, tuottivat parhaan saostustulokset kaikilla pesujätevesilaaduilla. Pesuvesille A ja B todettiin olevan mahdollista käyttää myös kahta muuta testattua koagulanttia, mutta näillä ei saatu hyvää saostusta aikaiseksi pesuvedellä C. Se, että kahdella saman valmistajan polyalumiinikloridilla saatiin huomattavasti erilaiset koaguloititulokset kuin toisen valmistajan vastaavalla tuotteella, korostaa sitä, miten eritavoilla esipolymerisoidut metallisuolat tuottavat erilaisen koagulanttituotteen. Jotkut koagulanttien yksi ja kaksi esipolymerisoidut hydrolyysituotteet toimivat tehokkaina epästabiloijina kaikille testatuille pesujätevesille. Polyalumiinikloridien kohdalla tuotteen alumiinipitoisuus ei kerro epästabilointitehosta, vaan tehon määrittävät loppujen lopuksi tuotteessa olevat alumiinisuolan hydrolyysituotteet. Koagulaation ja flokkulaatiota optimoitaessa empiiristen panoskokeiden tekeminen on tärkeässä roolissa selitettäessä tarvittavia annostelumääriä.

Verrattaessa laboratoriossa tehtyjä kokeita puhdistamolta otettuihin näytteisiin huomattiin, että saostustulokset eivät olleet samanlaisia. Puhdistamolta otettu saostusnäyte oli aina laadultaan heikompi kuin laboratoriossa saatu. Lisäksi liete käyttäytyi eri tavalla. Yhtenä syynä tähän on erilaiset sekoitusolosuhteet laboratorion ja puhdistamon välillä. Koagulanteilla 1 ja 2 saadut optimaaliset pitoisuudet hyvän saostuksen saamiseksi on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26. Koagulantti 1 pitoisuudet, joilla hyvään saostustulokseen oli mahdollista päästä laboratoriossa ja jätevedenpuhdistamolla

		A1- vesi	A2- vesi	B-vesi	C-vesi
Laboratoriokokeet	Koagulantti 1 (µl/l)	200– 600	-	600– 1400	1900– 2000
	Koagulantti 2 (µl/l)	400– 600	-	800– 1400	1500– 1900
Jätevedenpuhdistamolla tehdyt kokeet	Koagulantti 1 (µl/l)	260– 650	65– 260	780– 1560	1560– 1950

Laboratoriossa tehtyjen metallikoagulanttikokeiden perusteella jätevedenpuhdistamolla suositellaan käytettäväksi polyalumiiniklorideja 1 tai 2. Pesujätevedelle A on mahdollista käyttää rautakloridia koagulanttina. Toisaalta uuden koagulantin syöttölinjan rakentamisen kannattavuus suhteessa kemikaalikustannuksista aiheutuviin mahdollisiin säästöihin tulee laskea. Lisäksi tulee ottaa huomioon ylimääräinen työkuormitus, joka aiheutuu operaattoreille rinnakkaisen koagulanttilinjan operoimisesta. Rautakloridin optimaalinen annostelu huomattiin olevan myös kapea-alaisempi. Tämän seurauksena operaattoreilta edellytettäisiin enemmän taitoa ja aikaa koagulanttiannostelun säädössä, koska käsiteltävän jäteveden laatu vaihteli koeaikana huomattavasti. Edellä mainituista syistä johtuen jätevedenpuhdistamolla ei suositella käyttävän rautakloridia.

Koagulantin 2 käyttäminen pesuvesien C käsittelyssä on laboratoriotestien perusteella hyvä vaihtoehto. Koagulantilla 2 todettiin olevan mahdollista pienentää syntyvän lietteen määrää. Lisäksi pesuvesillä C koagulantilla 2 huomattiin saavutettavan parempi saostustulos pienemmällä pitoisuudella. Tässäkin vaihtoehdossa tulee ottaa huomioon lopulliset kustannukset johtuen koagulanttien hinnoittelusta. Koagulantin 2 käyttäminen on operoinnin kannalta helpompaa kuin rautakloridin. Koska puhdistamolla käytetty koagulantti 1 on samankaltainen kuin koagulantti 2, koagulantti 2 ei välttämättä tarvitsisi omaa syöttölinjaa. Lisäksi koagulantin optimaalinen annostelupitoisuus on laaja-alaisempi kuin rautakloridilla.

Koagulantilla 2 tehdyn testiajon perusteella suositellaan, että koeajo uusitaan jätevedenpuhdistamolla. Ensimmäisen testiajon jälkeen löydetty puhdistamon laitteistoviat ovat voineet aiheuttaa suurta virhettä ensimmäiseen testiajoon. Testi suositellaan tehtäväksi mahdollisten prosessimuutosten jälkeen.

Hyvään saostukseen vaadittavalla suhteellisella koagulanttiannostuksella ei ollut yhteyttä näytteen kiintoainepitoisuuteen, sähkönjohtavuuteen, anionisiin tensideihin eikä öljyhii-livetyketjujen pitoisuuksiin. Anioniset tensidit lisäsivät veden vaahtoavuutta puhdistamolla, mutta eivät selittäneet epästabiloimiseen tarvittavien koagulanttipitoisuuksien eroja eri pesuvesilaatujen välillä. Eräs syy koagulanttien heikkoon toimintaan ja suureen koaguloitipitoisuuteen C-vedellä voi olla se, että kyseinen vesilaatu pitää sisällään

enemmän hydrofiilisiä kolloideja kuin esim. A- tai B-pesuvedet. Toisaalta epästabiloituminen heikkeni, kun pH:ta laskettiin alle 5,8, mikä ei tue hypoteesia C-veden suuremmasta hydrofiilisten kolloidien määrästä. Parhaana viitteenä tarvittavasta koagulanttiantostuksesta on jäteveden karakterisointi pestävän materiaalin laadun mukaan.

Laboratoriokokeiden perusteella koaguloinnin apuaineiden todettiin vaikuttavan saostustuloksiin vaihtelevasti. Pääosin polymeerilisäykset eivät muuttaneet saostustulosta, mutta muutamissa näytteissä havaittiin saostustuloksen heikkenemistä ja muutamissa tuloksen paranemista. Polymeerilisäyksien havaittiin voivan nopeuttaa lietteen laskeutumisnopeutta. Polymeeripitoisuuden ollessa riittävä havaittiin myös flokkien koon ja laskeutumisominaisuuksien muutos. Laskeutumisen sijaan isokokoiset flokit kelluivat pinnalla ja koko vesipatsaan alueella. Polymeerien ja niiden pitoisuuksien vaikutus oli riippuvainen koagulantista ja sen pitoisuudesta, sekoitustavasta sekä näyteveden ominaisuuksista. Koaguloinnin apuaineiden vaikutusten ja pitoisuuksien luotettava testaus edellyttää laajempaa näytemäärää sekä kokeita jätevedenpuhdistamolla. Laboratoriokokeiden perusteella flokkien laskeutumisnopeutta ja kokoa voi lisätä oikealla koaguloinnin apuaineella ja pitoisuudella. Tämän seurauksena apuaineen käyttöä suositellaan käytettäväksi erityisesti kemiallisissa puhdistusprosesseissa, joissa viipymäaika on lyhyt ja/tai on käytössä flotaatio. Jätevedenpuhdistamolla suositellaan käytettäväksi polymeeriä tiiviin lietteen sekä tehokkaamman flokkulaation aikaansaamiseksi. Puhdistamon flotaatioallas on kooltaan pieni suhteessa jäteveden kuormitukseen, ja sopiva polymeeriannostus voi nopeuttaa lietteen tiivistymistä. Kiinteä liete on myös edellytys sille, että pintakaapimet poistavat tehokkaasti lietteen flotaatioaltaan pinnalta. Liian suurta polymeeripitoisuutta tulee kuitenkin välttää.

Tutkittaessa koagulaation ja flokkulaation olosuhteita koagulaation tehon havaittiin olevan riippuvainen pH:sta. Laboratoriokokeiden perusteella koagulantilla 1 optimaalinen aloitus-pH on 6,0–6,5. Saostustulos heikkeni asteittain pH:n noustessa tai laskiessa. Anionisella polymeerillä koagulaation pH-alue laajeni niin, että kohtuullinen saostustulos oli saatavissa vielä pH:ssa 9,5. Kemikaalin toiminta-pH oli kuitenkin riippuvainen koagulantin ja polymeerin pitoisuuksista sekä jäteveden laadusta. Koagulaation ja flokkulaation olosuhteiden muutoksella ei ollut havaittavissa äkillisesti tapahtuvaa reaktiota vaan koagulantin teho heikkeni pikkuhiljaa esim. pH:n noustessa. Koagulanttien tehokkuuden havaittiin olevan myös riippuvainen sekoituksesta. Parhaan saostustehon aikaansaamiseksi koagulanttilisäyksen tulee tapahtua pikasekoituksen aikana. Sekoituksen tulee olla kestoltaan korkeintaan 15 sekuntia, mutta pienentämällä sekoituksen tehoa oli mahdollista lisätä sekoituksen kestoa. Pikasekoituksen puute johti heikompaan saostustulokseen sekä suurempaan lietemäärään. Tuloksissa korostui koagulantin syötön laadun tärkeys kokonaisuudessaan.

Laskeuttamalla painovoimaisesti näytettä ennen koagulanttilisäystä niin, että näytteestä erotettiin helposti laskeutuva kiintoaine, mitatut sameusmäärät puolittuivat. Tämä kuitenkin

kin aiheutti selvää muutosta lietteen rakenteessa. Esiselkeytyksellä on potentiaalia vähentää jätevedenpuhdistamoiden kemikaalikulutusta sekä tasata välillä korkeaa jäteveden kuormaa. Jätevedenpuhdistamolle suositellaan asennettavaksi tehokkaampi esiselkeytysjärjestelmä. Esiselkeytysjärjestelmän vaikutusten selvittämiseksi järjestelmällä tulee järjestää koejaksot ennen lopullista investointia.

Vaahdonestoaineiden kyky poistaa jo syntynyttä vaahtoa havaittiin olevan kohtuullisen tehoton. Vaahdonestoaineiden vaikutusta jo syntyneeseen vaahtoon tulisi testata luotettavammin niin, että kemikaali sumutettaisiin pieninä pisaroina vaahton päälle. Tällä tavalla kontaktipinta vaahdonestoaineen ja vaahton välillä maksimoitaisiin. Toisaalta käytännön sovelluksissa tämä tarkoittaisi vaahdonestoaineen sumuttamista avoimen altaan päällä, jolloin käytännöllisyys, investoinnit ja työturvallisuus tulisi ottaa huomioon.

Vaahdonestoaineiden testeissä todettiin, että kahden kokeillun vaahdonestoaineen kyky estää vaahton syntyä jätevedessä C oli hyvä. Silikonipohjainen vaahdonestoaine todettiin olevan tehokkain pystyen estämään vaahton syntymisen kokonaan. Kyseessä on sama vaahdonestoaine, jota jo käytetään jätevedenpuhdistamolla. Kokeissa huomattiin, että 1,2 ml/l:n pitoisuus polyalumiinikloridia 2 lisäsi syntyvän vaahton määrää sekä ikää. Näytteeseen, josta vaahdonsynty oli jo poistettu, koagulanttilisäyksellä saatiin muodostumaan enemmän vaahtoa kuin nollanäytteessä. Vaikka silikonipohjainen vaahdonestoaine esti tehokkaasti vaahton syntyä, koagulantin synnyttämää vaahtoa se ei pystynyt poistamaan. Sen sijaan vaahdonestoaine lisäsi koagulantin synnyttämän vaahton ikää. Laboratoriokokeissa vaahtoamista testattiin vain koagulantilla 2. Tästä huolimatta sama ilmiö havaittiin jätevedenpuhdistamolla koagulantilla 1. Kummatkin koagulantit ovat laadultaan lähellä toisiaan, ja ovat saman valmistajan polyalumiiniklorideja.

Vaahdonestokokeissa silikonipohjainen vaahdonestoaine lisäsi kemiallisen saostuksen kuormitusta huomattavasti heikentäen saostustulosta. Tämän takia on tärkeää, että vaahdonestoaineen määrä jätevedessä minimoidaan. Analysoiduissa parametreissa vaahdonestoaine kasvatti erityisesti kiintoainepitoisuutta. Tietoa siitä, miten vaahdonestoaine vaikuttaa jäteveden ominaisuuksiin ja kemiallisen saostuksen kuormitukseen voi käyttää hyväksi vaahdonestoinetta valittaessa. Mikäli jätevedenpuhdistukselle on esim. tarkka puhdistusvaatimus öljyhiilivetyketjuille tai sähkönjohtavuudelle, vaahdonestoaine yksi on hyvä vaihtoehto.

Jätevedenpuhdistamolla tehtyjen kokeiden perusteella vaahdonestoaineen käyttö on ehdoton edellytys prosessin toimivuudelle. Jätevedenpuhdistamon suositellaan käytettäväksi nykyistä vaahdonestoinetta, mutta vaahdonestoinetta tulee annostella vain silloin, kun vaahtoa on havaittavissa. Tutkimuksen avulla saavutettiin tärkeä tieto siitä, että koagulantit 1 ja 2 muodostavat pitkäikäistä vaahtoa. Tämän seurauksena koagulantin aiheuttama vaahto voidaan huomioida puhdistamon operoinnissa. Puhdistamossa esiintyvän vaahton määrää arvioitaessa visuaalisesti tulee ottaa huomioon mahdollisesti liian

suuri koagulanttiannostus. Yksi ratkaisu koagulantin vaahtoamisen poistamiseen on löytää koagulantti, joka toimii tehokkaasti jokaisella pesujätevesilaaduilla, mutta ei aiheuta vaahtoa. Tutkimuksessa testattiin kuitenkin monia yleisesti käytettyjä rauta- ja alumiinipohjaisia koagulantteja, minkä seurauksena haluttua koagulanttia ei välttämättä ole tarjolla. Mahdollisuutena on tehdä yhteistyötä kemikaalivalmistajan kanssa niin, että puhdistamolle räätälöidään heidän tarkoituksiinsa sopiva koagulantti. Oletettavasti tämän vaihtoehdon kustannukset ovat kuitenkin erittäin korkeat.

Koaguloinnin ja flokkulaation tehostamiseksi puhdistamalla suositellaan testattavaksi putkisekoitinta. Sekoittimen suunnittelu tulisi tehdä yhdessä laitetoimittajan sekä asiantuntevan konsulttiyrityksen kanssa. Putkisekoittimen oikean suunnittelun avulla varmistetaan, että koaguloinnin sekoittumisen kannalta tehokkain ja laadullisesti paras sekoitus saadaan aikaiseksi. Asennettaessa putkisekoitinta tulee myös varmistaa, että pH:n säätökemikaalit ehtivät sekoittua jäteveten kunnolla ennen koagulantin lisäystä niin, että pH on säätnyt koko virtaamasta. Putkisekoittimen paikaksi suositellaan nykyistä koagulantin lisäyskohtaa putkiflokkulaattorissa. Putkisekoittimen helpoin asennuspaikka on hiekanerotusaltaan ohitusputki. Ohitusputkeen asennettaessa riskinä on kuitenkin, että partikkeleita kertyy hiekanerotusaltaan päätyyn. Tämän seurauksena koagulaation adsorptiota saattaa tapahtua epätasaisesti, mikä johtaa heikentyneeseen koagulaatiotulokseen. Lisäksi tässä asennustavassa lisättyä virtausgradienttia ei voida hyödyntää ortoflokkulaatiossa ja polymeerin syötössä. Jätevedenpuhdistamolla suositellaan myös kokeiltavan polymeerin lisäyspisteen aikaistamista putkiflokkulaattorissa, jotta putkiflokkulaattorin ja polymeerin käyttö voitaisiin teoriassa optimoida. Kemikaalisyöttöjen suunnittelussa tulee ottaa huomioon, että koagulaation pitää olla tapahtunut ennen polymeerin lisäystä, jotta koagulantti ei saosta negatiivisesti varautuneita polymeeriketjuja. Suositeltava polymeerisyötön asennusetäisyys on vähintään 3,5 m koagulantin syöttöpisteen jälkeen.

Jätevedenpuhdistamon laitteiston kunnan sekä toimivuuden huolehtimisen todettiin jääneen vähälle huomiolle. Laitteiston huono kunto johti heikentyneeseen puhdistustulokseen sekä koagulaatioon ja flokkulaatioon. Puhdistamon suositellaan tekevän yhteistyötä asiantuntevan jätevedenkäsittelyn asiantuntija yrityksen kanssa niin, että laitteiston ja sen operoinnin tilaa seurataan tulevaisuudessa. Tällä tavalla varmistetaan, että laitteiston puhdistusteho ei laske.

Laitoksen operoinnin kehittämisen kannalta kolmannen operaattorin palkkaamisella voidaan helpottaa operaattorien ylikuormittumista. Tällöin vastuu jätevedenpuhdistamon operoimisesta voitaisiin asettaa yhdelle operaattorille. Vastuun ja siten osaamisen keskittämisen seurauksena olisi mahdollista saavuttaa syvällisempää osaamista jätevedenpuhdistuksen säätämisestä, kun vain yksi operaattori vuorossa keskittyisi jätevedenpuhdistukseen. Lisäksi tiedon ja osaamisen siirtäminen muuttuisi järjestelmällisemmäksi. Mikäli kolmannen operaattorin palkkaaminen ei ole mahdollista, yksi vaihtoehto on asettaa kussakin vuorossa operaattori, joka on pääasiallisessa vastuussa jätevedenpuhdistuksesta.

Näin selvennettäisi operaattorien välistä työjakoa, vähennettäisi päällekkäisiä työsuorituksia sekä selvennettäisi kommunikaatiota työnjohdon ja operaattorien välillä liittyen jätevedenpuhdistukseen.

Operaattorien päiväkirjan pitäminen tarkemmin on keino pitää muut operaattorit sekä johtotaso tilanteen tasalla laitoksen tapahtumista. Akuuteissa asioissa päiväkirja on kuitenkin riittämätön, joten matalan kynnyksen puhelin/radiopuhelinyhteys on välttämätön. Mikäli jätevedenpuhdistuksessa ilmenee vakavampia ongelmia, keskijohdon on hyvä olla tietoinen asiasta, jotta toimiin voidaan ryhtyä. Myös keskijohdon tulisi pitää operaattorit tietoisena tärkeimmistä heidän työnkuvaansa liittyvistä asioista. Kun operaattorit ovat tietoisempia töidensä vaikutuksesta, operaattorien motivaatiota jätevedenkäsittelyn hoitoon voi olla mahdollisuus lisätä.

Jätevedenpuhdistamon suositellaan tekevän yhteistyötä jätevedenkäsittelyn asiantuntevan yrityksen ja laitetoimittajan kanssa puhdistamon operaattorien, työnjohdon sekä keskijohdon osaamisen lisäämiseksi. Eräs mahdollisuus on koulutuksien järjestäminen. Operaattorien osaamista kehittämällä heidän itseohjautuvuutta voi olla mahdollista lisätä, mikä vähentää mikrojohtamisen tarvetta työnjohdolta. Riittävä koulutus ja harjoittelu varmistavat myös operaattorien tekemän työn laatua sekä lisäävät työturvallisuutta. Johtotason syvällisempi ymmärrys jätevedenpuhdistuksesta taas lisää päätösten teon luotettavuutta ja tehokkuutta.

REFERENSSIT

A. P. Black & Ching-lin Chen (1965). Electrophoretic Studies of Coagulation and Flocculation of River Sediment Suspensions With Aluminum Sulfate, *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 57(3), 354-362 p.

Akers, R. (1972a). Factors affecting the rate of the polyelectrolyte flocculation reaction, *Filtration and Separation*, 425, 466 p.

Akers, R. (1972b). *Flocculation*, Institute of Chemical Engineers, London.

Amirtharajah, A. & Mills, K. (1982). Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation, *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 74(4), 210-216 p.

Bratby, J. (2016). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*, 3. ed. ed., IWA Publ, London, 330 p.

Buffalo Water (2017). *Water treatment history*. Web page. Available (accessed 10.8.): <http://www.buffalowater.org/Quality/Treatment/WaterTreatmentHistory>

Camp, T.R. (1946). Sedimentation and the design of settling tanks, *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, Vol. 111(1), 895-936 p.

da Rosa, J.J. & Rubio, J. (2005). The FF (flocculation–flotation) process, *Minerals Engineering*, Vol. 18(7), 701-707 p.

Dentel, S., Gucciardi, B., Boder, T. & Shetty, P. (1989). *Procedures Manual for Polymer Selection in Water Treatment Plants*, AWWA Research Foundation.

Dousma, J. & de Bruyn, P.L. (1978). Hydrolysis—precipitation studies of iron solutions. II. Aging studies and the model for precipitation from Fe(III) nitrate solutions, *Journal of Colloid And Interface Science*, Vol. 64(1), 154-170 p.

Dow Corning (1991). *Foam and Antifoam Theory*, Dow Corning. Web page. Available: <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/22-0160-01.pdf>.

Ebeling, J.M., Rishel, K.L. & Sibrell, P.L. (2005). Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents, *Aquacultural Engineering*, Vol. 33(4), 235-249 p.

Edney, D. (2016). *Introduction to the Theory of Streaming Current Meter*.

Elvers, B. & Bellussi, G. (2011). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Flotation*, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim.

Exerowa, D. & Kruglyakov, P. (1998). *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application in: Studies in Interface Science*, 610-655 p.

Flynn, D.J. (2009). The NALCO water handbook, 3 ed., McGraw-Hill, New York, 6,9 p.

Fulbright, B., Vaisman, A., Krumrine, H., Watson, K. & Morfesis, A. (2017). Online zeta potential measurement provides water treatment control, cost reduction, web page. Available (accessed 7.3.): <http://www.waterworld.com/articles/print/volume-30/issue-10/features/automation-technology/online-zeta-potential-measurement-provides-water-treatment-control-cost-reduction.html>.

Gregory, J. (1973). Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, Journal of Colloid And Interface Science, Vol. 42(2), 448-456 p.

Gregory, J. (1977). Stability and flocculation of colloidal particles , Eff. Wat. Treat. Jour., Vol. 17., 643, 647, 649, 651 p.

H. E. Hudson & J. P. Wolfner (1967). Design of Mixing and Flocculating Basins, Journal (American Water Works Association), Vol. 59(10), 1257-1267 p.

Hanson, A. & Cleasby, J. (1990). The Effects of Temperature on Turbulent Flocculation: Fluid Dynamics and Chemistry, Journal (American Water Works Association), Vol. 82(11), 56-73 p.

Hendricks, D. (2011). Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological, 191-224 pp.

Karakashev, S.I. & Grozdanova, M.V. (2012). Foams and antifoams, Advances in colloid and interface science, 176-177 p.

Kerner, H.T. (1976). Foam control agents, Noyes Data Corp, Park Ridge, NJ.

Letterman, R., Quon, J. & Gemmell, R. (1973). Influence of Rapid-Mix Parameters on Flocculation, Journal (American Water Works Association), Vol. 65(11), 716-722 p.

Lindquist, A. (2003). About water treatment, Kemira Kemwater, Helsingborg, 140 p.

Mackenzie L. Davis (2010). Water and Wastewater Treatment, The McGraw-Hill Companies, Inc., 6-11 p.

Metcalf & Eddy (2003). Waste Water Engineering - Treatment and Reuse , 4th ed., McGraw-Hill Companies Inc., 486 p.

Michaels, A.S. (1954). Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 46(7), 1485-1490 p.

Miller, C.A. (2008). Antifoaming in aqueous foams, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 13(3), 177-182 p.

Morris, J. & Knocke, W. (1984). Temperature Effects on the Use of Metal-Ion Coagulants for Water Treatment, Journal (American Water Works Association), Vol. 76(3), 74-79 p.

Morrow, J. & Rausch, E. (1974). Colloid Destabilization With Cationic Polyelectrolytes as Affected by Velocity Gradients, Journal (American Water Works Association), Vol. 66(11), 646-653 p.

Pugh, R.J. (1996). Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 64pp. 67-142 p.

Rubio, J., Souza, M.L. & Smith, R.W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique, Minerals Engineering, Vol. 15(3), 139-155 p.

Shin, J.Y., Spinette, R.F. & O'Melia, C.R. (2008). Stoichiometry of coagulation revisited, Environmental science & technology, Vol. 42(7), 2582-2589 p.

Sincero, A.P. & Sincero, G.A. (2003). Physical-chemical treatment of water and wastewater, IWA Pub, London, 575 p.

Stumm, W. & Morgan, J.J. (1970). Aquatic chemistry, Wiley-Interscience, New York.

Stumm, W. & Morgan, J. (1962). Chemical aspects of coagulation , AWWA, Vol. 54., 971-991 p.

Stumm, W. & O'Melia, C. (1968). Stoichiometry of Coagulation, Journal (American Water Works Association), Vol. 60(5), 514-539 p.

Flocculation modelling: a review (1999). Elsevier Ltd, 1579-1592 p.

Vrale, L. & Jorden, R. (1971). Rapid mixing in water treatment , Journal (American Water Works Association), Vol. 63(1), 52-58 p.

VVY (2016). Teollisuusjätevesiopas – asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen
viemäriin, Vesilaitosyhdistys, Helsinki, 3 s.

Wakeman, R. & Tarleton, S. (1999). Filtration : equipment selection, modelling and process simulation, 1st ed., 446 p.

Wilson, I.D. (2000). Encyclopedia of separation science, Academic Press, San Diego [u.a.], 1549 p.

Ympäristönsuojelulaki (2014). Available: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>.

Yong H, K. (1995). Coagulants and flocculants: Theory and practice, 1 st. ed., Tall Oaks Publishing, INC., U.S.A

LIITE A. TASAUSALTAASTA ITSE KERÄTTYJEN YKSITTÄISNÄYTTEIDEN LABORATORIOANALYYSIEN TULOKSET

A-vesi											
Näyte-tunniste	CODCr (mgO ₂ /l)	Kiintoaine (mg/l)	Online kiintoaine (mg/l)	C10-C40 (mg/l)	C10-C21 (mg/l)	C21-C40 (mg/l)	pH, 25°C	Sähkönjohtavuus, 25°C (µS/cm)	Alkalit. (pH4,5) (mmol/l)	TOC (mg/l)	Anioniset tensidit (mg/l)
A032		1 500	1250						3,8		
A142		1 600	1240	22	3,9	18	6,6	809	5,9		41
A152		3 300	2180				7,2	519			230
A162		1 800	1160	7,6	0,8	6,7	6,6	696			
A273	2 500	1 200	540	1	0,11	0,91	6,1	680	3,9	605	2
A283	920	470	310	4,5	<0,57	4,1	6,6	495	2,7	246	
A104	620	530	415	0,38	<0,06	0,35	7,4	353	3,6		
A254	2600	1 100	900				6,5	879			
ka.	1 660,00	1 437,50	999,4	7,1	1,6	6	6,7	633	4	425,5	91
B-vesi											
B172		3 900	2270	220	17	200	5,6	1 440	10		150
B083		6 200	3300	255	24	227	5,2	2 330	10	3960	330
B233	10 000	4 900	2500	67	7,5	60	5,5	1 850	7,9	2240	820
B194a	7300	3 000	1570	69	4,5	65	5,6	1 170			110
B194b	13000	6 000	2740	70	5,7	65		1 900			110
ka.	10100	4800	2476	136,2	11,7	123,4	5,5	1738	9,3	3100	304

C-vesi											
Näyte-tunniste	CODCr (mgO2/l)	Kiinto-aine (mg/l)	Online kiinto-aine (mg/l)	C10-C40 (mg/l)	C10-C21 (mg/l)	C21-C40 (mg/l)	pH, 25°C	Sähkönjohtavuus, 25°C (µS/cm)	Alkalit. (pH4,5) (mmol/l)	TOC (mg/l)	Anioniset ten-sidit (mg/l)
C222a		3 800	2230				5,7	2 090	15		
C222b		6 600	3330	200	20	175	5,7	2 390	19		580
C013		4 900	3490	170	14	150	5,8	1 850	11	3590	510
C153		7 600	6500	360	36	327	5,8	1 820	17	3700	530
C313	6800	3 500		63	5,8	58	6	1 120	5,8	1190	120
C214a		2 200	1500	110	10	100		1 850			370
C214b		3 100	3090					1 930			
ka.	6800,0	4137,5	3130,0	178,8	19,1	158,3	6,0	1792,5	12,1	2826,7	422,0

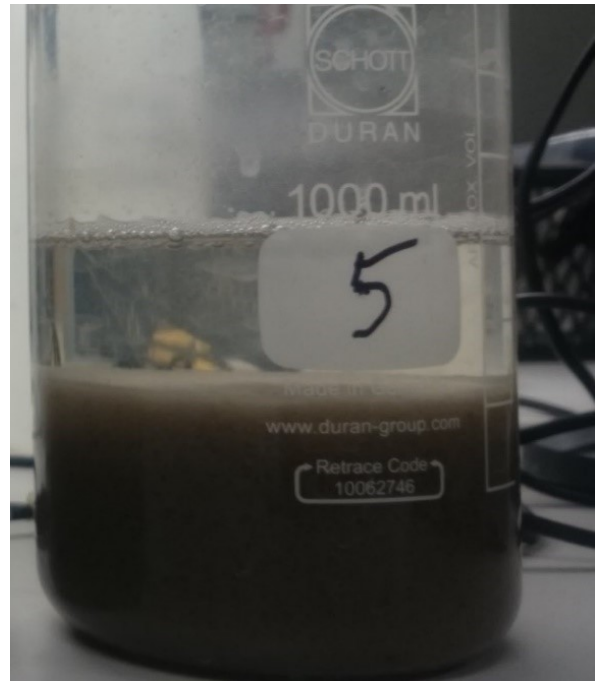
LIITE B. TASAUSALTAASTA KERÄTTYJEN KOKOOMANÄYTTEIDEN LABORATORIOANALYYSIEN TULOKSET JA TULOSTEN EROTUKSET VERRATTUNA YKSITTÄISNÄYTTEISIIN

Näytetunniste	Keräämänäytteet				Yksittäisnäytteiden ja keräämänäytteiden erotus			
	Kiintoaine	Öljyhiilivedyt C10-C40	pH, 25°C	Sähkönjohtavuus, 25°C	Kiintoaine	Öljyhiilivedyt C10-C40	pH, 25°C	Sähkönjohtavuus, 25°C
A032	860	5,6	6,7	603	640			
A142	960	6,2	7,2	686	640	15,8	-0,6	123
A152	770	2,4	7,4	324	2530		-0,2	195
A162	1300	6,1	6	802	500	1,5	0,6	-106
A273	820	1,3	6,3	640	380	-0,3	-0,2	40
A283	720	2,2	7,2	461	-250	2,3	-0,6	34
A104	620	1,1	7,3	404	-90	-0,72	0,1	-51
A254	1100	9,6	6,6	714	0		-0,1	165
B083	4600	58	5,1	2040	1600	197	0,1	290
B233	3700	27	5,4	1720	1200	40	0,1	130
B194a	4600	64	5,4	1750	-1600	5	0,2	-580
B194b	4600	64	5,4	1750	1400	6		150
HD222a	3800	200	6,4	1690	0		-0,7	400
HD222b	3800	200	6,4	1690	2800	0	-0,7	700
HD013	1500	11	6	1010	3400	159	-0,2	840
HD153	3600	140	5,7	1370	4000	220	0,1	450
HD214a	2200	99	5,6	1850	0	11		0
HD214b	2200	99	5,6	1850	900			80
ka.	2320	55,4	6,2	1186	1002	50,5	-0,2	168

LIITE C. SAOSTUKSEN VISUAALISEN MÄÄRITTELYN LUOKAT PANOSKOKEISSA

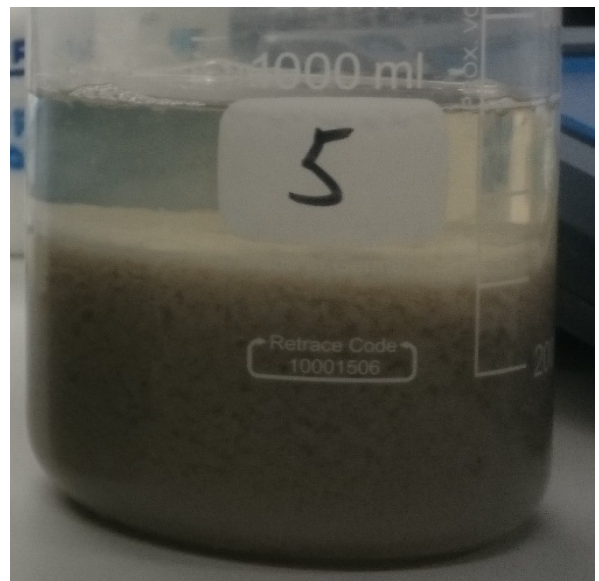
Luokka 5

- erittäin kirkas ylite
- Sameus < 15 NTU
- flokit täysin laskeutuneet



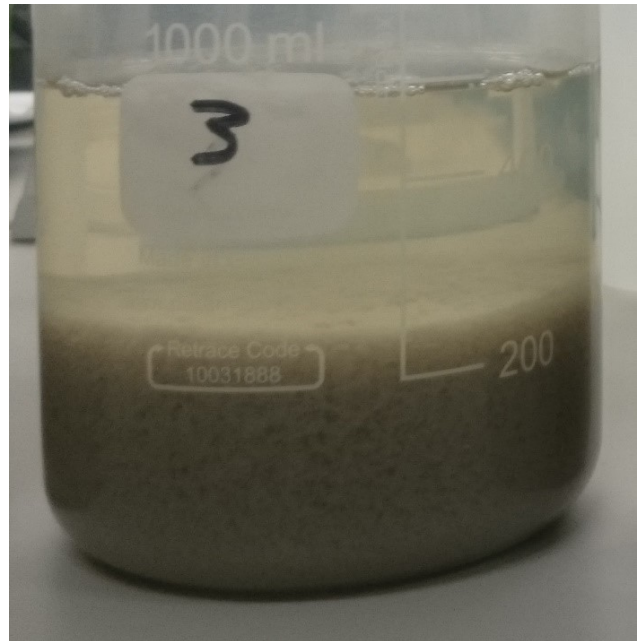
Luokka 4

- Sameus n. 15–30 NTU



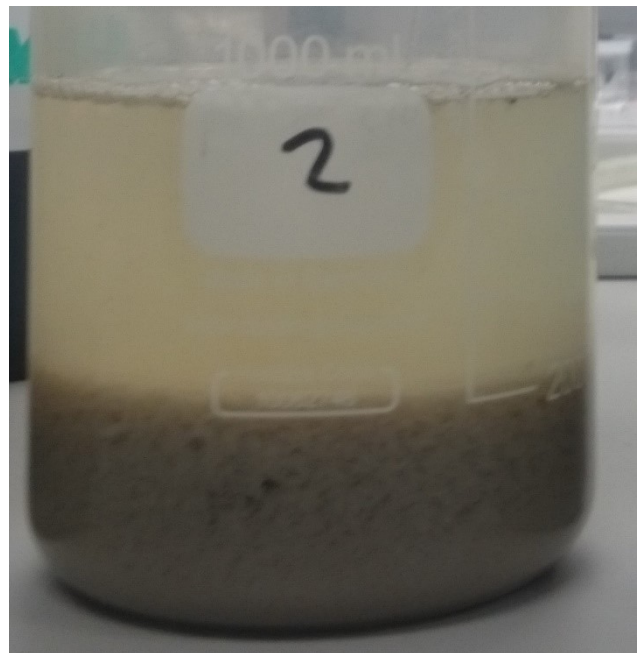
Luokka 3

- Sameus n. 30–100 NTU



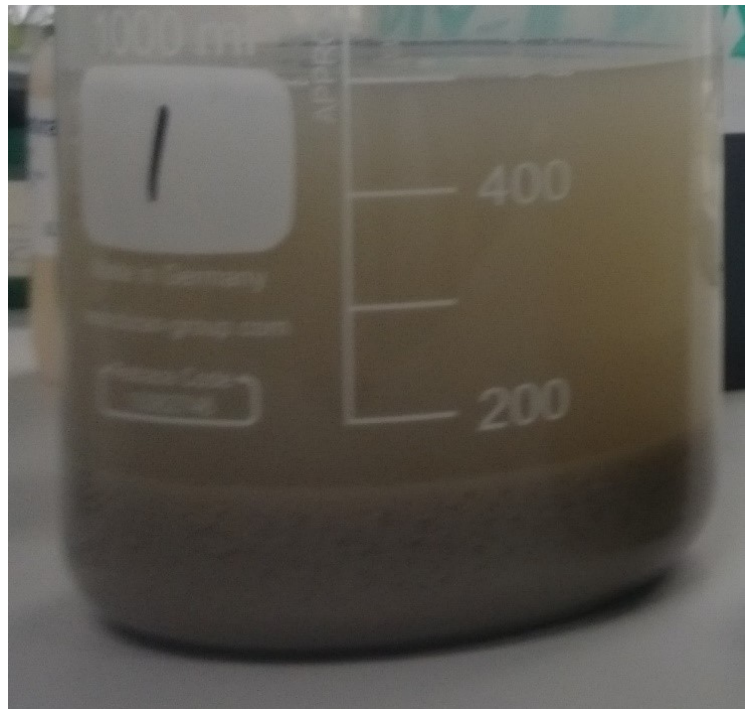
Luokka 2

- Sameus n. 100–500 NTU



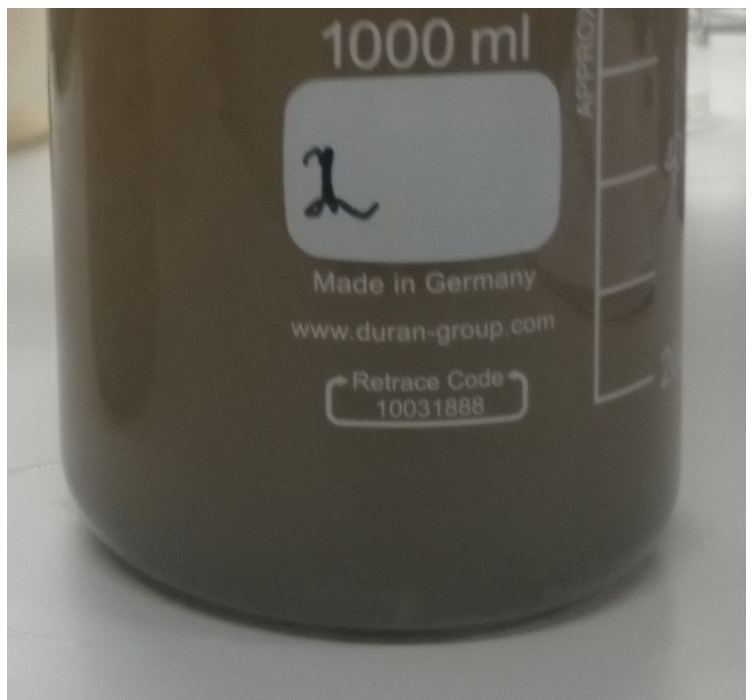
Luokka 1

- Sameus n. 500–1000 NTU
- flokkeja nähtävillä
- karkeaa kiintoainetta saattanut laskeutua pohjalle



Luokka 0

- Ei kirkastetta
- Ei havaittavissa olevia flokkeja
- sameus > 1000



LIITE D. KOAGULANTTILISÄYKSELLÄ SAAVUTETUT SAOSTUSTULOKSET LABORATORIOSSA

Vesinäytelaatu	Näytetunniste	Sekoitustapa	Koagulantti	Koagulanttipitoisuus (ul/l)														
				100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1200	1400	1500	1600	1700
A	A142	lasis	1				4	4	3	3	2							
	A162	lasis	1			5	4											
	A254	flok2	1	3	4	4	5		5									
	A162	lasis	2			2	4,5	4	4									
	A142	lasis	3			2	4	4	1									
	A162	lasis	3				5	5										
	A162	lasis	4											2	3	2		1
	A162	lasis	5		2	3	2	1										
	A162	lasis	6		3	4	5	0										
B	B172	lasis	1				1		2		2			3	3			3
	B083	lasis	1								4		5	5	5			
	B194b	flok2	1				3		4,5		4,5		5	5	5			
	B172	lasis	2					3	3		3		3	4				
	B083	lasis	2								4		4	5	5			
	B172	lasis	3			1	1	3	3		4							

