



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Elina Suhonen
Flotaatio-suodatuksen tehostaminen pintavesilaitoksella
Diplomityö

Tarkastaja: yliop. opett. Marja Palm-
roth
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknis-luonnontieteellisen tiedekunnan
dekaanin päätöksellä 31. toukokuuta
2017

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

SUHONEN, ELINA: Flotaatio-suodatuksen tehostaminen pintavesilaitoksella

Diplomityö, 58 sivua, 1 liitesivu

Syyskuu 2017

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Marja Palmroth

Avainsanat: pintavesi, koagulaatio, flokkulaatio, flotaatio, hiekkasuodatus

Pintavesilaitoksen tärkeimpiä puhdistusprosesseja ovat koagulaatio-flokkulaatio, selkeytys ja suodatus. Koagulaatio-flokkulaatiossa epäpuhtaudet käsitellään kemiallisesti ja partikkelikoko kasvatetaan suuremmaksi, jotta epäpuhtaudet voidaan poistaa selkeyttämällä ja suodattamalla. Prosessit poistavat vedestä muun muassa orgaanista ainetta, bakteereja, viruksia ja epäorgaanisia partikkeleita.

Tässä työssä tutkittiin Jyväskylän Energia Oy:n Viitaniemen pintavesilaitoksen flotaatio-suodatusyksikön toimintaa. Tarkoituksena oli tehostaa laitoksen toimintaa tutkimalla yksikön puhdistustulosta eri virtaamilla sekä pH-arvon ja koagulantin annostuksen vaikutusta koagulaatioon. Alumiinin ja orgaanisen aineen pitoisuutta ja sameutta käytettiin arvioimaan veden laatua flotaatio-suodatuksessa. Lisäksi tutkittiin orgaanisen aineen kokojakaumaa raakavedessä ja fraktioiden poistumista prosessin eri vaiheissa.

Tutkimusten perusteella laitoksen normaalin ajotavan ($300 \text{ m}^3/\text{h}$) puhdistustehokkuus oli hyvä, eikä virtaaman pienentämisellä saavutettu merkittävää etua. Virtaaman nosto heikensi veden laatua pieniin virtaamiin nähden, ja lähellä laitoksen maksimivirtaamaa ($1\,200 \text{ m}^3/\text{h}$) hiekkasuodatetun veden alumiinipitoisuudet ylittivät ajoittain talousvesiasetuksen laatusuosituksen ($200 \mu\text{g}/\text{l}$). Laitoksella on käytössä aktiivihilisuodatus, joka parantaa veden laatua orgaanisen aineen ja alumiinin suhteen, eivätkä laatusuositukset ole vaarassa ylittyä käsitellyssä vedessä.

Alumiinin poistumista tehostettiin nostamalla koagulaation pH-arvoa. Hiekkasuodatetun veden alumiinipitoisuus oli 30 % pienempi, kun pH nostettiin väliltä 6,06–6,08 välille 6,18–6,19. Pelkkä pH:n nousu ei vaikuttanut orgaanisen aineen pitoisuuteen tai sameuteen, mutta koagulantin annostusta pienennettäessä (jolloin myös pH nousee) orgaanisen aineen pitoisuudet kasvoivat ja sameus väheni.

Orgaanisen aineen kokojakauma-analyysin perusteella liuenneen orgaanisen aineen fraktiot ovat raakavedessä pieniä. Suurin jae oli kokoluokaltaan noin 1900–2300 Da. Suuret jakeet poistui prosessissa lähes kokonaan, ja erityisesti flotaatiossa poistui paljon orgaanista ainetta. Laitoksen puhdistustehokkuus oli 88 %, kun verrattiin raakaveden ja aktiivihilisuodatetun veden liuenneen orgaanisen aineen pitoisuuksia.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

SUHONEN, ELINA: Enhancement of Flotation Filtration in a Surface Water Treatment Plant

Master of Science Thesis, 58 pages, 1 appendix page

September 2017

Major: Water and wastewater engineering

Examiner: University Teacher Marja Palmroth

Keywords: surface water, flotation, filtration, coagulation, flocculation

The key processes of a surface water treatment plant are coagulation, flocculation, clarification and filtration. Coagulation-flocculation treats particles chemically allowing them to aggregate and form larger particles, which are then removed in clarification and filtration. The processes remove, for example, organic matter, bacteria, viruses and inorganic particles.

This thesis used was conducted as a case study in the Viitaniemi surface water treatment plant, owned by Jyväskylä Energy Group. The purpose was to study the effect of flow rate, coagulation pH and coagulant dosage on the performance of the combined flotation-filtration unit. Aluminium, organic matter and turbidity were used to assess water quality. Molecular mass fractions of organic matter in raw water and removal of different fractions in the treatment process were also studied.

The flow rate normally used in the plant (300 m³/h) produced good quality water and decreasing the flow rate did not improve water quality notably. Increasing the flow rate reduced water quality and at very high flow rates (1 200 m³/h) traces of aluminium in sand filtered water occasionally exceeded the recommended limit set by Finnish legislation. The plant's activated carbon filtration unit improves water quality in relation to organic matter and aluminium concentrations. When the unit is in use, there is no risk of treated water exceeding the recommended limits.

Aluminium removal in flotation-filtration was enhanced by introducing a higher pH value in coagulation. The concentration of aluminium in sand filtered water decreased by 30 % when pH was raised from 6,06–6,08 to 6,18–6,19, but when coagulant dosage was reduced (which also increases pH) organic matter concentration rose and turbidity decreased.

Analysis of the molecular size distribution of organic matter revealed that dissolved organic matter in raw water is of low molecular weight. The largest fraction was approximately 1900–2300 Da. The largest fractions were almost completely removed in the process and reduction was particularly good in clarification. Approximately 88 % of dissolved organic matter was removed when comparing dissolved organic matter concentration between raw water and activated carbon filtrated water.

ALKUSANAT

Tämän diplomityön toimeksiantajana oli Jyväskylän Energia Oy. Mahdollisuuden mielenkiintoiseen aiheeseen tarjosi vedentuotannon tuotantopäällikkö Jukka Tyrväinen. Haluan kiittää Jukkaa luottamuksesta työn toteutuksen suhteen sekä avusta ja ohjauksesta, jota sain työtä kirjoittaessani.

Kiitän myös tuotantoinsinööri Marja-Liisa Puttosta tuesta ja neuvoista työn suunnittelussa ja toteutuksessa. Käyttöinsinööri Antero Kuitusta sekä käyttöpäivystyksen ja laboratorion työntekijöitä kiitän avusta koeajojen ja kokeiden suorittamisessa. Työn ohjaaja Marja Palmrothille suuri kiitos avusta ja neuvoista, joita sain aina kun niitä tarvitsin.

Haluan kiittää Ympäristöteekkarikiltaa, joka toimi toisena kotinani yli kahden vuoden ajan. Enpä olisi uskonut, että vielä maisterivaiheessa tempautuisin opiskelijaelämään ja kiltatoimintaan näin vahvasti mukaan. Kiitos tästä kuuluu ihanille ykiläisille, joita ilman en voi aikaani TTY:llä kuvitella. On ollut ilo olla osa YKI-perhettä.

Lopuksi kiitän ystäviäni ja perhettäni tuesta koko opiskelurupeaman aikana. Erityisesti äitini loppumaton usko osaamiseeni on kannustanut opinnoissani eteenpäin.

Jyväskylässä 21.8.2017

Elina Suhonen

SISÄLTÖ

1. Johdanto	1
2. Pintaveden epäpuhtaudet	3
2.1 Partikkelit	3
2.2 Luonnon orgaaninen aines	5
3. Talousveden valmistus pintavedestä	7
3.1 Kemiallinen saostus	9
3.1.1 Koagulaatio	9
3.1.2 Koagulaatiokemikaalit	13
3.1.3 Flokkulaatio	16
3.2 Flotaatio	17
3.3 Hiekkasuodatus	19
4. Viitaniemen pintavesilaitos	21
4.1 Prosessikuvaus	22
4.1.1 Käytetyt kemikaalit	23
4.1.2 Laitoksen kapasiteetti	24
4.2 Talousveden laatu laitoksella	25
5. Kokeellinen osuus	27
5.1 Astiakokeet	27
5.2 Flotaatio-suodatuksen koeajot	29
5.3 Näytteenotto ja analysointi	30
6. Tulokset ja niiden tarkastelu	32
6.1 Astiakokeet	32
6.2 Koeajot virtaaman muutoksilla	34
6.3 Koeajot eri koagulaatiokemikaalin annostuksella	39
6.4 Koeajot hiilidioksidin annostuksen muutoksilla	43
6.5 Orgaanisen aineen kokojakauma	45
6.6 Koeajotulosten vertailu laatusuositukseen ja kirjallisuuteen	47
7. Yhteenveto ja johtopäätökset	51
Lähdeluettelo	54
Liite 1: Kesän 2016 koeajojen selkeytetyn ja hiekkasuodatetun veden TOC- ja alumiinipitoisuudet	

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Da	Dalton	Molekyylimassan yksikkö
DAF	Dissolved air flotation	Korkeapaine-flotaatio, DAF-flotaatio
DBP	Disinfection by-product	Desinfioidin sivutuote
DOC	Dissolved organic carbon	Liennut orgaaninen hiili
G	Velocity gradient	Nopeusgradientti, s ⁻¹
HPSEC	High-performance size-exclusion chromatography	Korkean erotuskyvyn kokoekskluusiokromatografia
NOM	Natural organic matter	Luonnonvesien orgaaninen aines
NPOC	Non-purgeable organic carbon	Haihtumaton orgaaninen hiili
NTU	Nephelometric turbidity unit	Sameuden yksikkö
PACl	Polyaluminium chloride	Polyalumiinikloridi
THM	Trihalomethane	Trihalometaani, desinfioidin sivutuote
TOC	Total Organic Carbon	Kokonaisorgaaninen hiili

KUVALUETTELO

<i>Kuva 1.</i>	<i>Partikkelien jaottelu suspendoituneeseen (suspended), kolloidiseen (colloidal) ja liukoiseen (dissolved) kiintoaineeseen, sekä paljaalla silmillä näkyvään (visible) ja näkymättömään (invisible) kiintoaineeseen (American Water Works Association, 2009).</i>	4
<i>Kuva 2.</i>	<i>Pintavesilaitoksen prosessi (Vesilaitosyhdistys 2016, julkaistu julkaisijan luvalla).</i>	7
<i>Kuva 3.</i>	<i>Partikkelien destabilointimekanismit koagulaatiokemikaalilla: adsorptio ja varauksen neutralointi (a), saostumiin kietoutuminen (b) ja adsorptio ja partikkelien väliset sillat (c) (American Water Works Association, 2010).</i>	10
<i>Kuva 4.</i>	<i>Flokkausallas yli- ja alivirtausseinillä (Karttunen et al., 2004).</i>	17
<i>Kuva 5.</i>	<i>Hiukkasen pidättäytymistavat suodattimessa (Karttunen et al., 2004).</i>	20
<i>Kuva 6.</i>	<i>Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessikaavio.</i>	22
<i>Kuva 7.</i>	<i>Astiakokeissa käytetty flokkulaattori.</i>	28
<i>Kuva 8.</i>	<i>Selkeytetyn veden (FA) alumiinipitoisuus (a), TOC-pitoisuus (b) ja sameus (c), sekä hiekkasuodatetun (HS) veden alumiinipitoisuus(d), TOC-pitoisuus (e) ja sameus (f) eri virtaamilla keskihajontoineen. Virtaamilla 45, 60, 75, 250 ja 300 m³/h n=6 ja virtaamilla 100–200 m³/h n=10.</i>	36
<i>Kuva 9.</i>	<i>Selkeytetyn veden (FA) alumiinipitoisuus (a), TOC-pitoisuus (b) ja sameus (c) sekä hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (d), TOC-pitoisuus (e) ja sameus (f) eri virtaamilla ja eri PAXin annostuksilla.</i>	41
<i>Kuva 10.</i>	<i>Linjan 4 selkeytetyn veden (FA) ja hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (a) ja TOC-pitoisuus (b) eri virtaamilla koagulantin annostuksen pysyessä vakiona.</i>	43
<i>Kuva 11.</i>	<i>Selkeytetyn veden (FA) ja hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (a) ja TOC-pitoisuus (b) hiilidioksidin annostuksilla 0–12 g/m³ (n=6).</i>	44
<i>Kuva 12.</i>	<i>HPSEC-kromatogrammi (aallonpituus 254 nm) Tuomiojärven raakavedestä, jossa piikki I on kooltaan noin 1 900–2 300 Da, piikki II 1 400–1 900 Da, piikki III 1 000–1 400, piikki IV 500–1 000 Da ja piikki V <500 Da.</i>	46

Kuva 13. Liunneen orgaanisen aineen molekyylikokojakauma prosessin eri vaiheissa piikkien korkeuksina laskettuna (n=6). Piikki I on kooltaan noin 1 900–2 300 Da, piikki II 1 400–1 900 Da, piikki III 1 000–1 400, piikki IV 500–1 000 Da ja piikki V <500 Da. 47

TAULUKKOLUETTELO

<i>Taulukko 1. Viitaniemessä käytetyn koagulaatiokemikaalin (PAX-XL100) ominaisuudet (Kemira Oyj, 2014).</i>	23
<i>Taulukko 2. Talousvesiasetuksen (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015) ja asetuksen soveltamisohjeen (Valvira, 2016) mukaiset suositukset ja enimmäisarvot verrattuna Viitaniemen pintavesilaitoksen raakaveden ja käsitellyn veden laatuun vuosina 2015–2016.</i>	25
<i>Taulukko 3. Flotaatio-suodatuksen virtaamakoeajoissa käytetyt virtaamat.</i>	29
<i>Taulukko 4. Astiakokeiden selkeytetyn veden alumiini- ja TOC-pitoisuus, sameus ja alkaliniteetti eri pH-arvoilla koagulaatiokemikaalin (PAX-XL100) annostuksella 37,5 ml/m³.</i>	33
<i>Taulukko 5. Raakaveden (RV) ja otsonoidun veden (O₃) alumiinipitoisuus</i>	39
<i>Taulukko 6. Koagulaatiokemikaalin (PAX XL-100) syötön vaikutus hämmennysaltaan pH-arvoon (n=12).</i>	40
<i>Taulukko 7. Hämmennysaltaan pH-arvojen vaihtelu (n=6) eri hiilidioksidin annostuksella sekä laitokselta lähtevän veden alkaliniteetin ja pH-arvojen (n=4) vaihtelu.</i>	44
<i>Taulukko 8. Eri pintavesilaitosten TOC-pitoisuus raakavedessä (RV) ja käsitellyssä vedessä, poistotehokkuus TOC-pitoisuutena ja orgaanisen aineen kokojakauma-analyysin (HPSEC) mukaan, laitoksella käytetty koagulaatiokemikaali sekä käsitellyn veden alumiinijäämä.</i>	48

1. JOHDANTO

Vuonna 2011 suomalaisten vesilaitosten käyttämästä raakavedestä pintavettä oli 39 %, pohjavettä 49 % ja tekopohjavettä 12 % (Lahti et al., 2011). Vaikka pintaveden osuus on pohjavettä selvästi pienempi, monet suurista vesilaitoksista ottavat raakavetensä järvistä tai joista. Pintavettä päävedenlähteenään käyttävät esimerkiksi Helsinki, Espoo, Vantaa, Tampere ja Oulu (Oulun Vesi, 2016; Helsingin seudun ympäristöpalvelut, 2016; Tampereen Vesi, 2017a). Yhdysvalloissa pintaveden osuus oli vuonna 2010 noin 63 % vedentuotannosta (United States Geological Survey, 2016). Euroopassa pohjaveden osuus on merkittävämpi, sillä 75 % Euroopan Unionin asukkaista saa vetensä pohjavedestä (Directorate-General for Environment, 2016).

Pintavesi vaatii käsittelyä luontaisista tai ihmisen aiheuttamista epäpuhtauksista johtuen (Vesilaitosyhdistys, 2016). Luontaisesti raakaveden laatuun vaikuttavat esimerkiksi maaperä ja valuma-alue (Keinänen-Toivola et al., 2007). Ihmisen toimesta pintavesien laatuun vaikuttavat maa- ja metsätalous, joiden vuoksi vesiin päätyy ravinteita, humusta ja bakteereja sekä jätevedet, joiden kautta veteen voi päätyä mikrobeja (Vesilaitosyhdistys, 2016). Veden ravinteet edesauttavat leväkasvua, joka vaikuttaa veden laatuun ja voi myös tuottaa myrkyllisiä yhdisteitä. (Edzwald, 2011) Suomalaiset pintavedet sisältävät tyypillisesti paljon humusta, mutta vähän mineraalisuoloja (Keinänen-Toivola et al., 2007) ja ne ovat pehmeitä ja happamia (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002).

Tuotettaessa talousvettä pintavedestä keskeisimpiä prosesseja on koagulaatio-flokkulaatio yhdistettynä selkeytykseen ja suodatukseen (American Water Works Association, 2010). Koagulaatio-flokkulaatiossa epäpuhtaudet käsitellään kemiallisesti ja niiden kokoa kasvatetaan, jotta ne voidaan poistaa selkeytyksessä ja suodatuksessa. Prosessissa poistuu muun muassa epäorgaanisia partikkeleita, viruksia ja bakteereja sekä luonnon orgaanista ainetta. (Crittenden et al., 2012)

Patogeenien poistamisen ohella luonnon orgaanisen aineen (natural organic matter, NOM) poistaminen on yhä tärkeämpää vedenkäsittelyssä (Edzwald, 2011). NOM on huomioitava puhdistusprosessin suunnittelussa ja toteutuksessa, sillä orgaaninen aine vaikuttaa esimerkiksi puhdistuksessa tarvittaviin kemikaalimääriin ja voi hankaloittaa partikkelien ja patogeenien poistamista. NOM:in merkitys vedenkäsittelyssä tulee todennäköisesti kasvamaan, sillä orgaanisen aineen pitoisuudet raakavesissä ovat kasvaneet 1990-luvun alkupuolelta asti Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa (Eikebrokk et al., 2004), ja myös Suomessa on havaittu vastaavaa. Syinä pitoisuuksien kasvuun on pidetty ilmastonmuutosta, muutoksia maankäytössä sekä happaman

laskeuman vähentymistä, joka on seurausta ilmansuojelun parantumisesta. (Sarkkola ja Nieminen, 2014)

Diplomityössä tutkittiin Jyväskylän Energia Oy:n omistaman Viitaniemen pintavesilaitoksen flotaatio-suodatusyksikön toimintaa. Työn tarkoituksena oli parantaa flotaatio-suodatuksen ja sitä edeltävän koagulaatio-flokkulaation toimintaa tutkimalla saostuskemikaalin annostusta, koagulaation pH-arvoa ja selvittämällä yksikön puhdistustehokkuutta raakaveden eri virtaamilla. Parametreinä tutkimuksessa käytettiin alumiini- ja TOC-pitoisuutta ja sameutta. Tutkimuksia tehtiin sekä laboratoriossa että käytännössä flotaatio-suodatuksen koelinjalla. Työssä tarkasteltiin lisäksi orgaanisen aineen kokojakaumaa ja fraktioiden poistumista prosessin eri vaiheissa.

Työssä tutkittiin Viitaniemen pintavesilaitoksen flotaatio-suodatusta ja sen puhdistustehokkuutta. Työ rajattiin koskemaan flotaatio-suodatusyksikköä, ja koeajoissa tehdyt prosessin muutokset keskittyvät flotaatio-suodatuksen ja sitä edeltävään koagulaatio-flokkulaatioon. Veden laadun mittareina käytettiin sameutta, orgaanisen aineen määrää, joka mitattiin TOC-pitoisuutena, sekä alumiinia, joka syntyy saostuskemikaalina käytetystä polyalumiinikloridista. Veden mikrobiologinen laatu jätettiin tutkimuksen ulkopuolelle eikä sitä seurattu tutkimuksen aikana, sillä prosessiin tehdyt muutokset eivät vaikuttaneet oleellisesti veden mikrobiologiseen laatuun.

Työn toinen ja kolmas luku muodostavat teoreettisen osion. Toisessa luvussa käsitellään työn kannalta tärkeimpiä epäpuhtauksia eli partikkeleita ja luonnon orgaanista ainetta. Kolmannessa luvussa esitellään talousveden valmistusprosessi pintavedestä keskittyen erityisesti koagulaatio-flokkulaatioon ja flotaatio-suodatuksen. Luvussa neljä esitellään Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessi ja luvussa 5 tutkimusmenetelmät ja aineisto. Tulokset ja niiden tarkastelu on luvussa 6 ja työn johtopäätökset luvussa 7.

2. PINTAVEDEN EPÄPUHTAUDET

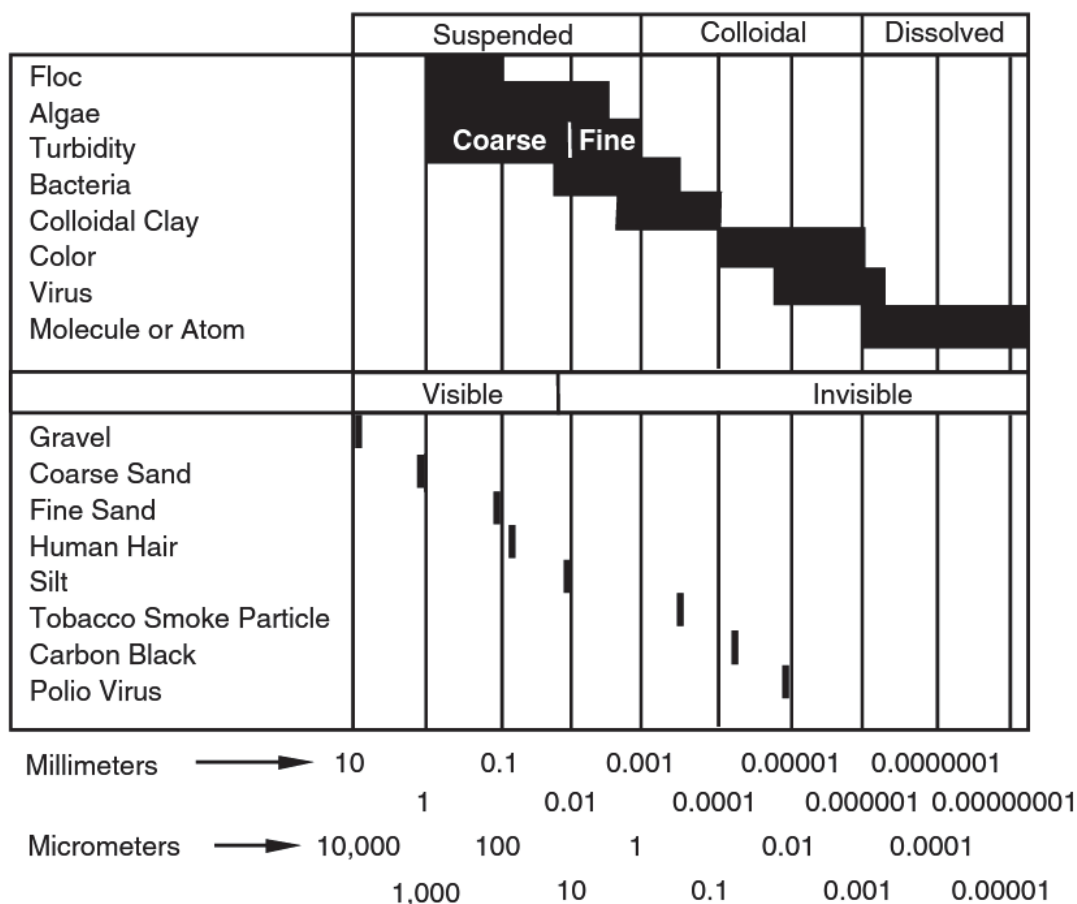
Raakaveden laatu määrää vedenpuhdistuksessa käytettävät prosessit. Raakavesi sisältää kemikaaleja, kuten epäorgaanisia ioneja, liuenneita kaasuja, liuennutta orgaanista ainetta; kiinteitä aineita kuten kolloidit, siltit ja suspensiossa olevat kiintoaineet; ja biologista ainetta kuten bakteerit ja virukset (Crittenden et al., 2012). Tässä luvussa käsitellään pintaveden sisältämiä epäpuhtauksia ja erityisesti tämän työn kannalta oleellisia epäpuhtauksia eli partikkeleita ja luonnon orgaanista ainetta.

2.1 Partikkelit

Partikkeli määritellään hienojakoiseksi kiintoaineeksi, joka on molekyyliä isompi, mutta jota ei voi erottaa paljaalla silmällä. Partikkelit ovat oleellisia vedenpuhdistuksessa johtuen esimerkiksi niiden vaikutuksesta puhdistusprosesseihin ja niiden mahdollisista patogeenisista ominaisuuksista. (Crittenden et al., 2012) Partikkelit voivat olla alkuperältään luonnollisia, antropogeenisiä tai mikrobiologisia (American Water Works Association, 2010).

Raakavedessä, erityisesti pintavedessä, on pieniä partikkeleita, jotka eivät luonnostaan laskeudu vedenkäsittelyprosessin kannalta tarpeeksi nopeasti. Näitä partikkeleita kutsutaan laskeutumattomaksi kiintoaineeksi (American Water Works Association, 2009), ja se koostuu biologisista organismeista, viruksista, bakteereista, alkueläimistä, väriä aiheuttavista partikkeleista, orgaanisesta aineesta ja epäorgaanisesta kiintoaineesta (American Water Works Association, 2010). Raakavesi sisältää kolmea tyyppiä laskeutumatonta kiintoainetta: suspendoituneet, kolloidiset ja lienneet kiintoaineet (American Water Works Association, 2009).

Kuvassa 1 näkyy kiintoaineiden koko jaoteltuna suspendoituneeseen, kolloidiseen ja liukoiseen kiintoaineeseen. Suspendoitunutta kiintoainetta ovat esimerkiksi savi, siltti, plankton ja hienojakoinen orgaaninen aines (Davis, 2010). Suspensiossa olevien partikkelien koko on yleensä suurempi kuin $1,0 \mu\text{m}$ ja kolloidien koko on välillä $0,001\text{--}1 \mu\text{m}$. Kolloidinen kiintoaine koostuu hienosta siltistä, väriä aiheuttavista partikkeleista ja viruksista. Vaikka yksittäistä kolloidia ei näe paljaalla silmällä, aiheuttavat ne väriä ja sameutta veteen. (American Water Works Association, 2009) Kolloidit ovat liian pieniä, jotta ne itsessään poistuisivat laskeutuksessa tai hiekka-suodatuksessa (Davis, 2010).



Kuva 1. Partikkelien jaottelu suspendoituneeseen (suspended), kolloidiseen (colloidal) ja liukoiseen (dissolved) kiintoaineeseen, sekä paljaalla silmällä näkyvään (visible) ja näkymättömään (invisible) kiintoaineeseen (American Water Works Association, 2009).

Orgaanisia ja epäorgaanisia aineita, jotka ovat lienneet veteen, kutsutaan liunneeksi kiintoaineeksi eivätkä nekään poistu vedestä ilman käsittelyä. Analyttisissä prosesseissa yleinen luokittelutapa suspendoituneen ja liunneen aineen välillä perustuu siihen, että liennut aines läpäisee 0,45 μm :n suodattimen. (American Water Works Association, 2009) Käytännössä kuitenkin niinkin pienet kuin 0,001 μm :n kolloidishiukkaset voivat käyttäytyä kuin partikkelit ja vaikuttaa veden laatuun ja vedenkäsittelyprosessiin partikkelien tavoin eikä liunneena aineena. (Crittenden et al., 2012)

Partikkeleita poistetaan vedestä sekä esteettisistä että terveyssyistä. Ne aiheuttavat väriä, makua ja hajua muodostaen esteettisen haitan. Partikkelit voivat olla patogeenisiä tai myrkyllisiä ja siten olla terveydelle vaarallisia. (American Water Works Association, 2010) Partikkelit voivat myös suojata mikrobeja desinfioinnilta ja siten vähentää sen tehoa (Crittenden et al., 2012). Partikkeleita poistavat prosessit ovat koagulaatio, flokkulaatio, selkeytys ja suodatus (Benjamin ja Lawler, 2013), joita käsitellään tarkemmin luvussa 3.

Yleisin mittari, jolla partikkelien määrää vedessä arvioidaan on sameus. Sameudella ei mitata partikkelien määrää vaan veden suhteellista kirkkautta mittaamalla partikkelien hajottaman valon määrää. Sameus ilmoitetaan NTU:na (nephelometric turbidity unit, NTU). (American Water Works Association, 2010) Talusvesiasetuksen mukaan pintavesilaitokselta lähtevän veden tulisi olla enintään 1 NTU, mutta tavanomaisesta poikkeavien arvojen syy on selvitettävä (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talusveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015).

2.2 Luonnon orgaaninen aines

Luonnon orgaaninen aines on yksi tärkeimmistä parametreista vedenkäsittelyssä (Eikebrokk et al., 2004). NOM:ia päätyy veteen esimerkiksi orgaanisen aineen hajoamisesta ja mikro-organismien ja vesieliöiden metaboliatuotteista (Crittenden et al., 2012). Pintavesissä NOM:ia on paljon ja suurin osa tästä on humusta (Matilainen, 2007). NOM vaikuttaa veden laatuun aiheuttamalla väriä, makua ja hajua, ja NOM on poistettu vedestä alunperin esteettisistä syistä (Crittenden et al., 2012). Yleisin ja taloudellisin metodi NOM:in poistoon on koagulaatio-flokkulaatio, jota seuraa laskeutus tai flotaatio ja hiekkasuodatus (Matilainen, 2007).

Kokonaisorgaanista hiiltä (total organic carbon, TOC) käytetään yleensä NOM:in mittarina (Crittenden et al., 2012). Tyypillisesti TOC-arvot pintavesilaitosten raakavesissä vaihtelevat välillä 5–15 mg/l ja talusvesien välillä 2–6 mg/l (Valvira, 2016). TOC-arvon lisäksi orgaanisen aineen määrittämiseen vedestä käytetään liukoisen orgaanisen hiilen määrää (dissolved organic carbon, DOC), UV-absorbanssia (UV₂₅₄), värilukua (Matilainen, 2007). Määrittämiseen voidaan käyttää myös kaliumpermananaattilukua (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2008). Talusvesiasetuksessa TOC-pitoisuudelle ei ole asetettu enimmäisarvoa, mutta laatusuosituksen mukaan pitoisuudessa ei saisi olla epätavallisia muutoksia (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talusveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015). Asetuksen soveltamisohjeen mukaan TOC-pitoisuuden olisi hyvä olla enintään 4,0 mg/l (Valvira, 2016).

Nykytietämyksen valossa NOM:in poisto on erityisen tärkeää, sillä orgaaninen aines reagoi kloorin kanssa muodostaen orgaanisia klooriyhdisteitä, kuten trihalometaaneeja (trihalomethanes, THM), jotka lisäävät veden mutageenisuutta ja voivat lisätä syöpäriskiä (Vesilaitosyhdistys, 2014b). Lisäksi suuret NOM-pitoisuudet voivat viitata kompleksoituneisiin raskasmetalleihin ja adsorboituneisiin orgaanisiin haitta-aineisiin (Eikebrokk et al., 2004). NOM myös toimii substraattina bakteerikasvulle verkostossa ja lisää korroosiota (Matilainen et al., 2011).

Orgaaninen aines luonnonvesissä voidaan jakaa liuenneeseen ja kiinteään orgaaniseen hiileen (Matilainen, 2007). Selkeää rajaa ei näiden fraktioiden välillä ole vaan liuenneeksi kutsutaan yhdisteitä, jotka läpäisevät 0,45 µm suodattimen (Pan et al., 2016). Kiinteä orgaaninen aines sisältää muun muassa orgaanisia kolloideja ja mikrobeja kuten viruksia, bakteereja, alkueläimiä ja leviä. Kiinteä NOM on negatiivisesti

varautunutta ja se voidaan destabiloida, kun se on kokonaan tai osittain neutraloitunut. (Yan et al., 2008a)

Lieunnut NOM voidaan jakaa edelleen kahteen luokkaan. Ensimmäinen luokka koostuu pienistä alle 1 000 Daltonin hydrofiilisistä yhdisteistä, joiden poistaminen on hankalaa koagulaatiossa (Owen et al. 1995, Dennett et al. 1996 ja Yan et al., 2008a mukaan). Toiseen luokkaan kuuluvat yhdisteet ovat kooltaan suurempia, tuhansista miljooniin Daltoneihin ja ovat hydrofobisempia (Yan et al., 2008a). NOM voidaan myös jakaa humusjakeeseen ja ei-humusjakeeseen. Humusjake on hydrofobinen luonteeltaan ja koostuu humus- ja fulvohapoista (Matilainen, 2007). Humushappojen koon uskotaan vaihtelevan välillä 2 000–5 000 Da ja fulvohappojen 500–2 000 Da (Thurman 1986, Nissinen et al., 2001 mukaan). Ei-humusfraktio on luonteeltaan vähemmän hydrofobinen ja sisältää hydrofiilisiä happoja, proteiineja, aminohappoja ja hiilihydraatteja (Matilainen, 2007). Humus-fraktioon kuuluvat yhdisteet ovat monimutkaisia ja heterogeenisiä, mutta fraktioiden raja ei ole kuitenkaan selvä ja esimerkiksi hiilihydraatit voivat olla olennainen osa humus-yhdistettä (Fabris et al., 2008).

NOM:in karakterisointi ja analysointi on tärkeää, sillä sen ominaisuuksien ja reaktioiden ymmärtäminen on oleellista vedenpuhdistuksen prosessien optimoinnissa ja desinfioidin sivutuotteiden hallinnassa (Pan et al., 2016). NOM vaikuttaa erityisesti koagulaatioon, sillä eri NOM-fraktiot reagoivat eri tavalla koagulaatiossa. Esimerkiksi korkeamolekyyylimassaiset hydrofobiset yhdisteet poistuvat koagulaatiossa tehokkaasti, kun taas pienet hydrofiiliset yhdisteet poistuvat huonommin. (Fabris et al., 2008) Korkeamolekyyylimassaisten yhdisteiden poistumisen koagulaatiossa ajatellaan johtuvan niiden hydrofobisesta luonteesta (Matilainen et al., 2010). Lisäksi reaktiot otsonin ja kloorin kanssa ovat erilaisia eri kokoluokilla (Fabris et al., 2008).

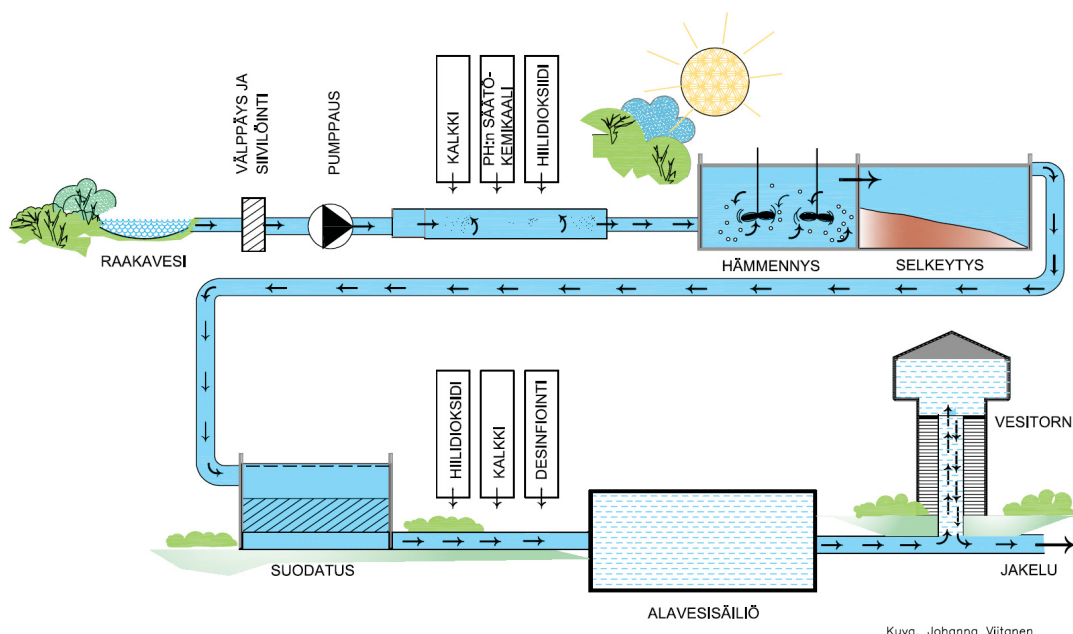
Yksi yleisimmistä metodeista karakterisoida NOM:ia on määrittää molekyyl koko ja molekyylimassan jakauma käyttämällä korkean erotuskyvyn kokoekskluusiokromatografiaa (high performance size-exclusion chromatography, HPSEC) yhdistettynä UV-detektoriiin (Matilainen, 2007). Kokoekskluusiokromatografia erottelee NOM-molekyylit kokonsa ja joskus molekyylimassansa perusteella (Pan et al., 2016).

UV-absorptiota aallonpituudella 254 nm käytetään yleisesti analysoitaessa veden laatua NOM:in poistumisen suhteen, sillä humusyhdisteiden sisältämät aromaattiset rakenteet absorboivat aina UV-valoa välillä 240–260 nm (Korshin et al., 1996, Nissinen et al., 2001 mukaan). Menetelmä on kuitenkin epävarma. Mitä pienempi molekyyl koko, sitä epäluotettavampi kvantitatiivinen arvio on johtuen heikosta absorbanssista UV 254 nm aallonpituudella. Pienimmät jakeet saattavat esimerkiksi sisältää yhdisteitä, joilla ei ole UV-absorbanssia lainkaan. (Nissinen et al., 2001) Koon lisäksi molekyylin varaus, molekyylirakenne ja hydrofobisuus voivat vaikuttaa tulokseen (Wershaw ja Aiken 1985, Matilainen et al., 2002 mukaan).

3. TALOUSVEDEN VALMISTUS PINTAVEDESTÄ

Tässä luvussa esitellään lyhyesti tyypillisen pintavedestä talousvettä valmistavan vesilaitoksen prosessit. Alaluvuissa käsitellään tarkemmin tämän työn kannalta oleelliset yksikköprosessit, jotka ovat koagulaatio-flokkulaatio, selkeytys ja hiekkasuodatus. Koagulaatiossa käytettävien kemikaalien osalta käsitellään erityisesti polyalumiinikloridia, jota käytetään Viitaniemen pintavesilaitoksella.

Vesilaitosyhdistyksen (2016) mukaan pintavesilaitoksen tyypilliset käsittelyvaiheet (kuva 2) ovat välppäys ja siivilöinti, saostuskemikaalin ja pH:n säätökemikaalin annostelu ja pikasekoitus, hämmennys, selkeytys, hiekkasuodatus, veden hajun ja maun parantaminen, pH:n säätö ja desinfiointi.



Kuva 2. Pintavesilaitoksen prosessi (Vesilaitosyhdistys 2016, julkaistu julkaisijan luvalla).

Suomalaisille pintavesille on tyypillistä suuri humuspitoisuus (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2008). Humuspitoisuudesta johtuen pintavettä puhdistettaessa menetelmänä käytetään kemiallista koagulaatiota (Karttunen et al., 2004), joka tapahtuu kuvan 2 esimerkkilaitoksessa hämmennysaltaan alkuosassa. Koagulaatio poistaa tehokkaasti orgaanista ainetta sekä maku- ja hajuhaittoja aiheuttavia liuenneita ja kolloidisia aineita (Crittenden et al., 2012).

Saostuksen ja siinä syntyneiden flokkien erottelun ja desinfiointin lisäksi pintaveden käsittelyprosessi sisältää lähes aina alkaliniteetin, pH:n ja kovuuden säädön (Lahti et al., 2011). Vettä alkaloitaessa hiilidioksidipitoisuudella on keskeinen rooli. Veden kokonaishiilidioksidipitoisuus koostuu vapaasta hiilidioksidista ja sidotusta hiilidioksidista eli bikarbonaatista ja karbonaatista. Näiden välinen suhde vedessä on riippuvainen pH:sta. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002) Alkaliniteetti johtuu pääasiassa karbonaattisysteemistä (Crittenden et al., 2012) ja talousveden pH-alueella nimenomaan bikarbonaattipitoisuudesta. Kun veteen lisätään alkalointikemikaalia eli emästä, se reagoi veden vapaan hiilidioksidin kanssa muuttaen sen bikarbonaattiksi. Tällöin veden pH nousee ja kalkkipohjaisia menetelmiä käytettäessä myös veden kovuus kasvaa johtuen kalsiumpitoisuuden kohoamisesta. Yleisesti käytettyjä alkalointikemikaaleja ovat esimerkiksi lipeä (natriumhydroksidi), sooda (natriumkarbonaatti), sammutettu kalkki (kalsiumhydroksidi) ja kalkkikivi (kalsiumoksidi). (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002)

Edellämainittujen prosessien lisäksi veden laatua voidaan parantaa poistamalla makua ja hajua. Tähän käytetään esimerkiksi otsonointia ja aktiivihilisuodatusta. (Karttunen et al., 2004) Aktiivihili adsorboi tehokkaasti orgaanisia kemikaaleja (Crittenden et al., 2012). Aktiivihiltä voidaan käyttää jauhemaisena tai rakeena. Jauhemainen aktiivihili syötetään suoraan veteen prosessin alkupuolella ja yleensä poistetaan laskeutuksessa tai suodatuksessa. Rakeista aktiivihiltä käytetään suodatinmateriaalina ja yleensä se sijoitetaan prosessin loppupuolelle juuri ennen jälkidesinfiointia. (Crittenden et al., 2012) Aktiivihilen adsorptiokapasiteetti pienenee käytön mukaan ja suodatetun veden laadun heikennyttyä hiili täytyy regeneroida, uudelleen aktivoida tai poistaa käytöstä (Cehen ja Aktas, 2011). Adsorptiokapasiteetti voi säilyä muutamista kuukausista muutamiin vuosiin riippuen käsiteltävän veden orgaanisen aineen pitoisuuksista ja tyypistä (American Water Works Association, 2009). Aktiivihili vaatii suuren alkupääoman ja sillä on myös suuret käyttökustannukset johtuen pääasiassa hiilen regenerointitarpeesta (Cehen ja Aktas, 2011). Aktiivihilisuodatinta käytettäessä on erittäin tärkeää, että koagulaatio-flokkulaatio, selkeytys ja suodatus toimivat tehokkaasti, jotta suspendoitunut materiaali poistuu ennen aktiivihilisuodatinta. Aktiivihilen adsorptiokapasiteetti kuluu loppuu nopeasti, jos hiili peittyy flokeilla. (American Water Works Association, 2009)

Pintavesi on myös aina desinfioitava ennen verkostoon johtamista (Karttunen et al., 2004). Talousvettä voidaan desinfioida useilla eri menetelmillä ja laitoksella voi olla käytössä eri tapoja samanaikaisesti. Primääridesinfiointilla tuhotaan taudinaiheuttajat raakavedestä ja mikrobin lisääntyminen verkostossa estetään jälkidesinfiointilla (Vesilaitosyhdistys, 2014a). Desinfiointi voidaan toteuttaa kemiallisilla hapettimilla kuten klooriyhdisteillä ja otsonilla tai sähkömagneettista säteilyä hyödyntävällä ultravioletivalolla (Crittenden et al., 2012). UV-desinfiointia ja otsonointia käytetään yleensä primäärisinä desinfiointimenetelminä ja jälkidesinfiointiin käytetään klooria tai klooriamiinia (Vesilaitosyhdistys, 2014a; Karttunen et al., 2004).

3.1 Kemiallinen saostus

Kemiallinen saostus on yksi vedenpuhdistuksen keskeisimpiä prosesseja ja sitä on käytetty talousveden käsittelyssä jo yli sadan vuoden ajan (Crittenden et al., 2012). Saostus on tärkeimpiä tapoja orgaanisen aineen poistamiseksi (Zhao et al., 2015) ja saostusta yhdessä suodatuksen kanssa on käytetty talousveden käsittelyssä jo vuosikymmeniä NOM:in poistoon. NOM itsessään ei ole suora terveyshaitta vaan alunperin se on poistettu lähinnä esteettisistä syistä. Kloorauksen sivutuotteina syntyvät trihalometaanit ja niiden löytyminen 1970-luvulla toivat koagulaatio-flokkulaatiolle uuden tarkoituksen. Trihalometaanien poisto ei ollut käytännöllistä, joten keskityttiin uusien desinfiointitapojen löytämiseen ja NOM:in poistoon ennen kloorausta. NOM:in tehokkaampi poisto koagulaatiossa ja selkeytyksessä yhdistettynä kloorin syöttöön selkeytyksen jälkeen osoittautuivat taloudelliseksi tavaksi pienentää THM-yhdisteiden pitoisuuksia. (American Water Works Association, 2010) Näiden lisäksi esikloorauksesta luopuminen ja THM-yhdisteiden poisto aktiivihiilisuodatuksella vähentävät trihalometaanien määrää vedessä (Karttunen et al., 2004).

Luonnon orgaanisen aineen lisäksi saostuksessa poistuu viruksia, alkueläimiä ja bakteereja sekä epäorgaanisia partikkeleita kuten savea ja silttiä (Crittenden et al., 2012). Vaikka NOM:in poisto desinfiointin sivutuotteiden ja liuenneiden epäorgaanisten epäpuhtauksien adsorption ehkäisemiseksi on yhä tärkeämpää, on koagulaation tärkein merkitys silti edesauttaa mikrobiologisten epäpuhtauksien poistumista (Edzwald, 2011).

Koagulaatiolla tarkoitetaan vedenkäsittelyn vaihetta, jossa veteen lisätään kemikallia, koagulanttia, joka vähentää partikkelien pintavarausta eli destabiloi partikkelit. Flokkulaatiossa destabiloidut partikkelit kasaantuvat ja saostuvat suuremmiksi partikkeleiksi eli flokeiksi. (Crittenden et al., 2012) Käytännössä koagulaatiolla ja flokkulaatiolla on hyvin vähän eroa. Prosessista käytetäänkin usein nimeä koagulaatio-flokkulaatio, sillä koagulaatiovaihe ja flokkulaation alkuvaihe tapahtuvat erittäin nopeasti (Jiang ja Graham, 1998). Koagulaatio-flokkulaatio ei vielä poista epäpuhtauksia vaan toimii esikäsittelyprosessina. Epäpuhtaudet poistuvat flokkulaatiota seuraavissa prosesseissa eli selkeytyksessä ja suodatuksessa. (Edzwald, 2011)

3.1.1 Koagulaatio

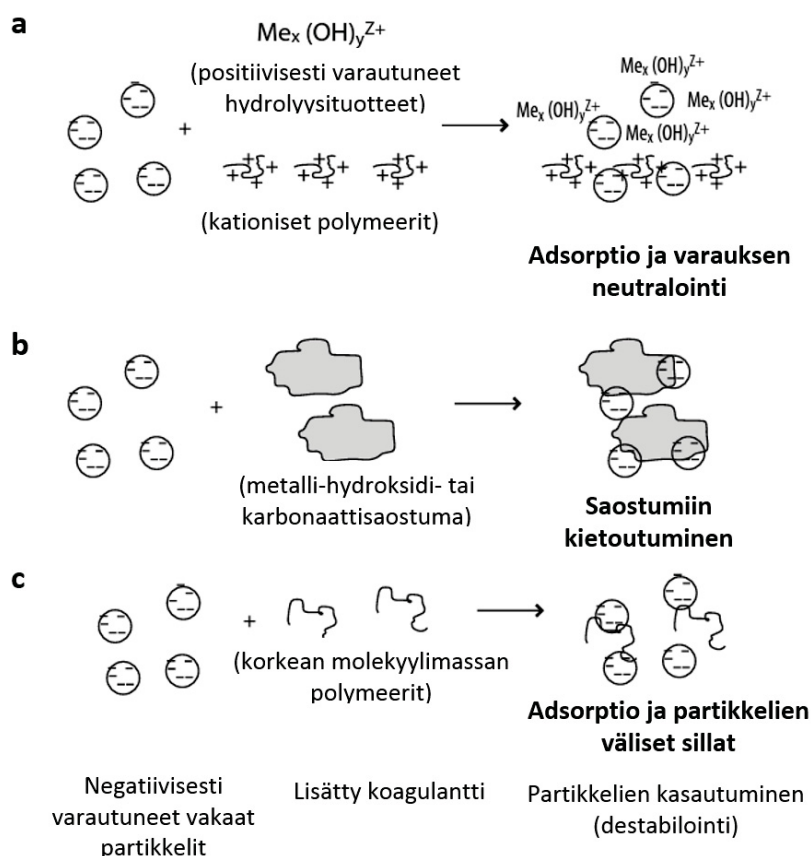
Vedessä olevien partikkelien pintaominaisuudet ja niiden reaktiot veden ja veteen liuenneiden aineiden kanssa aiheuttavat sähköisen varauksen useimmille partikkeleille (American Water Works Association, 2010). Suurelta osin partikkelin pintavarausten määrää NOM:in adsorboituminen partikkelien pintaan (O'Melia et al. 1999, Benjamin ja Lawler 2013 mukaan) ja tästä johtuu myös se, että pintavaraus on hyvin todennäköisesti negatiivinen (Benjamin ja Lawler, 2013).

Kolloidien dispersiolla ei silti ole varausta liuoksessa, sillä negatiivisesti varautuneet partikkelit vetävät puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja. Kationit adsorboituvat negatiivisesti varautuneen partikkelin pintaan tai sitoutuvat pintaan elektros-taattisin voimin. Kationien muodostaman kerroksen ulkopuolelle muodostuu vielä

hajanainen diffuusiokerros, ja nämä muodostavat sähköisen kaksoiskerroksen, jolla on negatiivinen varaus muuhun liuokseen nähden. (Davis, 2010) Diffuusiokerroksessa ionit ovat vesiliuoksessa, mutta eri konsentraationa kuin liuoksessa yleensä. Partikkelin kanssa saman varauksen omaavien ionien konsentraatio on pienempi kuin muun liuoksen. (Benjamin ja Lawler, 2013)

Negatiivisen pintavarauksen ja sähköisen hylkimisen vuoksi partikkelit eivät muodosta flokkeja ja sanotaan, että partikkelit ovat stabiileja eli vakaita. (Benjamin ja Lawler, 2013) Termodynaamisesta näkökulmasta partikkelit ovat epävakaita ja ajan myötä kolloidit ja hiukkaset flokkaavat ja laskeutuvat. Prosessi on kuitenkin taloudellisesti kannattamaton sen hitauden vuoksi. (Crittenden et al., 2012) Jotta partikkelit voivat flokkautua vedenkäsittelyyn sopivassa ajassa, niiden pintavaraus neutraloidaan koagulantilla (American Water Works Association, 2010).

Yleisimpiä koagulantteja ovat hydrolysoivat metallisuolat, kuten alumiinisulfaatti, ferrikloridi ja ferrisulfaatti (Duan ja Gregory, 2002). American Water Works Association (2010) tunnistaa kolme pääasiallista mekanismia, joilla koagulantti voi aiheuttaa partikkelin destabiloinnin: varauksen neutralointi ja adsorptio, saostumiin kietoutuminen sekä partikkelien väliset sillat. Mekanismit on havainnollistettu kuvassa 3.



Kuva 3. Partikkelien destabilointimekanismit koagulaatiokemikaalilla: adsorptio ja varauksen neutralointi (a), saostumiin kietoutuminen (b) ja adsorptio ja partikkelien väliset sillat (c) (American Water Works Association, 2010).

Kun koagulantteja lisätään veteen, muodostuu liuenneita metallihydroksidilajeja ja kiinteitä metallihydroksidisaostumia (kuva 3a). Osalla näistä hydrolyysituotteista on positiivinen varaus, riippuen pääasiassa veden pH-arvosta. Positiivisesti varautunut hiukkanen adsorboituu negatiivisesti varautuneeseen partikkeliin ja vähentää tai neutraloi partikkelin varauksen. Muutos varauksessa johtaa partikkelien välillä olevan hylkivän voiman pienentymiseen tai poistumiseen ja partikkelit voivat flokkautua. (American Water Works Association, 2010)

Optimaalisella koagulantin annostuksella partikkelin varaus neutraloidaan kokonaan ja pintavarauus on 0. Pienellä koagulaatiokemikaalin annostuksella varaus pysyy negatiivisena, mutta pienenee. Pintavarauksen ei kuitenkaan tarvitse olla tarkalleen 0, vaan destabilointi toimii myös, kun kemikaaliannostus on lähellä optimiannostusta. Kemikaalin yliannostelu taas johtaa negatiivisten partikkelien kohdalla varauksen muuttumiseen positiiviseksi. Tällöin partikkeleilla on edelleen varaus ja ne ovat stabiilissa tilassa. Destabilointi varauksen neutraloinnilla ja adsorptiolla voidaan aikaansaada epäorgaanisten rauta- ja alumiinipohjaisten kemikaalien lisäksi orgaanisilla polymeereillä. (Benjamin ja Lawler, 2013)

Kun rauta- tai alumiinikoagulantteja käytetään suurina annostuksina ne muodostavat liukenemattomia saostumia, jotka on havainnollistettu kuvassa 3b (Crittenden et al., 2012). Partikkelit kietoutuvat näihin saostumiin, eli flokkeihin ja poistuvat selkeytyksessä ja suodatuksessa. (American Water Works Association, 2010). Tästä koagulaatiometodista käytetään nimiä "sweep floc" (American Water Works Association, 2010), "sweep flocculation" (Duan ja Gregory, 2002) ja "precipitation and enmeshment" (Crittenden et al., 2012).

Kolmannessa koagulaatiomekanismissa destabilointi aiheutuu partikkelien välisistä silloista (kuva 3c). Kun veteen lisätään korkean molekyyli­massan omaavia polymeereja, osa polymeeriketjusta kiinnittyy partikkelin pintaan lopun ketjusta jäädessä liuokseen. Jos nämä liuoksessa olevat ketjut kohtaavat toisen partikkelin, jolla on vapaita sitoutumiskohtia, partikkelien välille voi muodostua siltoja, jotka aiheuttavat partikkelien destabiloitumisen ja flokin muodostumisen. Polymeerin yliannostelu voi johtaa destabiloinnin kumoutumiseen, sillä liuoksessa olevan polymeeriketjun on vaikea löytää vapaata kohtaa adsorptiolle. (American Water Works Association, 2010)

Näiden lisäksi sähköisen kaksoiskerroksen kokoonpuristuminen listataan neljänneksi koagulaatiomekanismiksi (Karttunen et al., 2004; Duan ja Gregory, 2002; Crittenden et al., 2012; Zhang et al., 2016). Jos elektroninen kaksoiskerros puristuu kokoon, hylkivät voimat pienentyvät. Partikkelit liittyvät yhteen Brownin liikkeen ansiosta ja pysyvät yhdessä Van der Waalsin voimien ansiosta. (Crittenden et al., 2012) Se ei kuitenkaan ole merkittävä koagulaatiomekanismi useimmissa raakavesissä, sillä kaksoiskerroksen kokoonpuristumiseen vaadittava ionivahvuus on liian suuri käytettäväksi talousveden käsittelyssä (Crittenden et al., 2012; Duan ja Gregory, 2002).

Usein partikkelien destabilointi tapahtuu edellä esiteltyjen mekanismien yhdistelmänä (Crittenden et al., 2012). Vedessä, jonka pH on alle 6,5 ja jolla on pieni ionivahvuus, pääasiallinen koagulaatiomekanismi on yleensä varauksen neutralointi (Jiang

ja Graham, 1998). Partikkelien poistuminen saostumiin kietoutumalla on dominoiva mekanismi pH-arvon ollessa 6–8 (Crittenden et al., 2012) ja kun koagulanttia käytetään siinä määrin, että koagulantti saostuu ja alumiinia käytettäessä muodostuu alumiinihydroksidia (Benjamin ja Lawler, 2013).

Koagulantin tehokkuus määräytyy koagulantin hydrolyysissä muodostamien lajien perusteella (Yan et al., 2008a). Liuenneen koagulantin varaus ja flokin suhteellinen määrä ovat molemmat pH:n funktioita, minkä vuoksi pH on oleellisia parametrejä koagulaatiossa. Esimerkiksi lämpimässä vedessä (20°C) Al^{3+} on dominoiva laji, kun pH on alle 5, mutta pH:n noustessa Al-lajit, joilla on pienempi positiivinen varaus ovat vallitsevia. Kylmässä vedessä (5°C) muutos lajien välillä tapahtuu lähellä pH-arvoa 5,5. (Pernitsky ja Edzwald, 2006)

Alumiinipohjaisilla koagulanteilla paras saostustulos saadaan yleensä lähellä pH-arvoa, jossa saostuskemikaalilla on pienin liukoisuus, eli jossa liuenneen koagulantin pitoisuus on pienimmillään. Lisäksi samassa pH-arvossa muodostuu eniten flokkia. Saostuskemikaalin liukoisuus on siis yksi sen tärkeimmistä ominaisuuksista, sillä se määrittää pH-arvot, joilla kemikaali toimii tehokkaimmin. (American Water Works Association, 2010) Alumiini- ja rautasuolat itsessään laskevat veden pH-arvoa ja raakaveden alkaliniteetti määrittää kemikaalin aiheuttaman pH-muutoksen. Tästä johtuen koagulaation pH-arvoa tulee tarkkailla ja myös joissain tapauksissa säätää. (Benjamin ja Lawler, 2013)

Lähes kaikkien partikkelien pintavaraus on riippuvainen pH-arvosta, joten pH:ta säätämällä voidaan edesauttaa varausten neutraloitumista. Hapon tai emäksen lisäys varausten neutraloimiseksi ennen varsinaisen koagulaatiokemikaalin lisäystä voi olla edullinen vaihtoehto. Pelkästään hapon tai emäksen käyttö pintavarausten neutralointiin tulee kysymykseen äärimmäisen harvoin, sillä pH-arvo, jossa partikkelin varaus muuttuu negatiivisesta positiiviseksi, ei yleensä ole pH-arvojen alueella, joka on sopiva seuraavien käsittelyprosessien tai loppukäytön kannalta. (Benjamin ja Lawler, 2013) Esimerkiksi humushapon pintavaraus on positiivinen, kun pH-arvo on alle 3 ja bakteereilla varauksen muutos tapahtuu pH-arvojen 2–4 välissä (Crittenden et al., 2012).

Koagulaatiossa kemialliset reaktiot tapahtuvat hyvin nopeasti. Koagulaatiovaihe kestää yleensä alle 10 sekuntia, ja esimerkiksi osa alumiinisulfaatin hydrolyysireaktiosta tapahtuu sekunnin murto-osissa (Crittenden et al., 2012). Tästä johtuen kemikaali täytyy saada sekoittumaan raakaveteen mahdollisimman nopeasti. Kemikaalin sekoittamista veteen kutsutaan pikasekoitukseksi ja se tapahtuu koagulaatiokemikaalin annostelupisteessä. Yhdessä koagulaatiokemikaalin syötön kanssa voidaan myös syöttää pH:n säätökemikaali. Sekoituksen ja mahdollisen pH-säädön onnistuminen ovat koagulaatio-flokkulaatioprosessin kannalta erittäin tärkeitä. Jos viipymä pikasekoitusaltaassa kasvaa liian suureksi, se voi aiheuttaa flokin rikkoutumisen myöhemmässä vaiheessa. Useimmat kemikaalit vaativat sekoituksen, jotta prosessi toimii, ja tähän voidaan käyttää esimerkiksi potkurisekoitinta. (Karttunen et al., 2004)

Pikasekoituksessa on huomioitava se, että liian suuri kierrosluku sekoittimessa voi aiheuttaa flokkien hajoamista. Tärkein suure sekoituksessa on nopeusgradientti G , jonka yksikkö on s^{-1} . Nopeusgradientti kertoo todennäköisyyden hiukkasten törmämiselle toisiinsa ja sitä myöten suurempien flokkien muodostamiselle. G :n kasvaessa suuremmaksi kasvavat flokit paremmin, mutta G :n kasvaessa liikaa jo muodostuneet flokit rikkoutuvat. Pikasekoitukselle suositeltu G -arvo riippuu viipymästä. Jos viipymä on esimerkiksi 20 sekuntia, on suositeltu G 1 000 s^{-1} , mutta yli 40 s:n viipymälle nopeusgradientti on 700 s^{-1} . (Karttunen et al., 2004)

3.1.2 Koagulaatiokemikaalit

Koagulaatiokemikaalin valintaan vaikuttavat koagulantin ominaisuuksien lisäksi raakavedessä olevien partikkeleiden ja NOM:in ominaisuudet ja pitoisuudet, veden lämpötila sekä veden laatu. Nykyäänkin näiden viiden asian väliset riippuvuudet ovat tunnettuja vain osittain ja optimaalisen koagulaatiokemikaalin valinta veden laadun ja epäpuhtauksien perusteella ei ole vielä mahdollista. (American Water Works Association, 2010) Koagulantin täytyy lisäksi saostua pois vedestä pH-alueella, jotta vesilaitoksella voidaan käyttää (Karttunen et al., 2004) eikä kemikaali saa olla myrkyllinen käytetyllä annostuksella (Davis, 2010).

Käytetyimpiä koagulaatiokemikaaleja ovat alumiinisulfaatti, ferrikloridi ja ferrisulfaatti, ja niitä käytetään sekä talousveden että jäteveden käsittelyssä. Niiden avulla voidaan poistaa monia epäpuhtauksia mukaan lukien kolloidiset hiukkaset ja liuenneet orgaaniset aineet. (Duan ja Gregory, 2002) Koagulaatiossa voidaan käyttää myös orgaanisia polymeerejä, ja tällöin partikkelit destabiloituvat niiden välille muodostuvien siltojen kautta (Benjamin ja Lawler, 2013). Orgaanisia polymeerejä käytetään myös apukemikaalina flokkulaatiossa, jotta saadaan aikaan kestävämpiä ja suurempia flokkeja (Crittenden et al., 2012).

Vuonna 2011 valmistuneen raportin mukaan käytetyin koagulaatiokemikaali suomalaisissa pintavesilaitoksissa oli rauta(III)sulfaatti eli ferrisulfaatti (13 laitosta). Polyalumiinikloridia käytettiin kuudella laitoksella. Alumiinisulfaattia tai muita rautasuoloja kuin ferrisulfaattia ei käytetty yhdelläkään laitoksella. Tutkimus tehtiin haastatteluna, johon vastauksia saatiin 20:lta pintavesilaitokselta. Näiden osuus oli 99 % Suomessa pintavesilaitosten tuottamasta vedestä. (Lahti et al., 2011)

Alumiini- ja rautasuolojen muodostamat voimakkaasti varautuneet kationit, kuten Al^{3+} ja Fe^{3+} , toimisivat tehokkaasti partikkelien destabiloinnissa. Näitä kationeja ei kuitenkaan esiinny merkittävästi pH-arvoilla 5–8 (Duan ja Gregory, 2002). Partikkelien destabiloinnin aiheuttaa laaja kirjo hydrolyysituotteita, ja eri tuotteilla on erilainen puhdistustehokkuus. Lisättäessä alumiini- ja rautasuoloja veteen tapahtuu erittäin nopeita hydrolyysireaktioita, joita ei voi kontrolloida, eikä muodostuviin hydrolyysituotteisiin voida vaikuttaa. (Jiang ja Graham, 1998)

Tehostamaan Al/Fe(III)-koagulanttien tehoa on niistä kehitetty esihydrolysoituja muotoja (Jiang ja Graham, 1998). Kun metallisuoloja lisätään veteen, hydrolyysi-reaktio vapauttaa vetyioneja, jotka reagoivat veden alkaliniteetin kanssa. Jos osa

tästä haposta neutraloidaan emäksellä koagulantin valmistusvaiheessa, saadaan esihydrolysoituja metallikoagulantteja. (Edzwald, 2011) Käytetyin esihydrolysoitu koagulantti on polyalumiinikloridi (polyaluminum chloride, PACl) (Zhang et al., 2016), joka valmistetaan osittaisella alumiinikloridin hydrolysoinnilla (Jiang ja Graham, 1998).

Polyalumiinikloridi on välituote Al^{3+} -ionien hydrolyysi-polymerisaatio-saostusprosessissa (Yan et al., 2008a), jossa muodostuu useita monomeerisiä ja polymeerisiä hydrolyysilajeja (Gebbie, 2001). PACl kehitettiin lisäämään Al_{13} -kationin määrää, sillä se on tehokkain hydrolyysituote epäpuhtauksien poistamisessa sen vakauden ja positiivisen varauksen vuoksi. Al_{13} pystyy tehokkaasti neutraloimaan NOM:in ja kolloidien negatiivisen varauksen, mutta myös toimimaan ytimenä flokin muodostuksessa liunneen NOM:in kanssa ja muodostamaan saostumia. (Yan et al., 2008a)

Esihydrolysoituilla koagulanteilla on monia etuja alumiini- ja rautasuoloihin verrattuna (Duan ja Gregory, 2002). Ne antavat usein paremman koagulaatiotehon johdun niiden kyvystä toimia laajemmalla pH-asteikolla ja pienemmissä lämpötiloissa (Jiang ja Graham, 1998). PACl toimii pH-arvoilla 4,5–9,5, kun alumiinisulfaatin optimaaliset pH-arvot ovat välillä 5,5–7,7 ja ferrisulfaatin 5–8,5 (Crittenden et al., 2012). Lisäksi PACl:ia käytettäessä koagulantin aiheuttamat metallijäämät ovat pienempiä (Jiang ja Graham, 1998). Alumiinisulfaatti on yleensä PACl:ia halvempaa alumiinipitoisuutena mitattuna. Kustannuksia tasoittaa se, että yleensä PACl:ia riittää pienempi annostus (Jiang ja Graham, 1998) ja matala-alkaliniteetisissä vesissä emäksen tarve on pienempi, koska PACl kuluttaa vähemmän alkaliniteettiä (Pernitsky ja Edzwald, 2006). Koska pääasialliset koagulanttituotteet on muodostettu jo PACl:n esihydrolyysin aikana, ne ovat valmiita koagulaatioreaktioita varten. (Pernitsky ja Edzwald, 2003) Tästä johtuen pikasekoitusaika ei ole niin kriittinen, kuin esimerkiksi perinteisillä alumiini- ja rautasuoloilla, joilla sekoitusaika tulisi olla mielellään alle 0,5 s. (Crittenden et al., 2012)

Polyalumiinikoagulantit luokitellaan niiden emäksisyyden perusteella (Pernitsky ja Edzwald, 2003). Emäksisyydellä tarkoitetaan esihydrolysoinnin astetta ja se ilmaistaan hydroksidin ja alumiinin suhteena (Yan et al., 2008b). OH/Al-suhde vaihtelee 0–3 välillä, joka vastaa 0–100 % emäksisyyttä. Kaupallisten polyalumiinikoagulanttien emäksisyys on yleensä 15–84 % välillä (Pernitsky ja Edzwald, 2003).

Koagulantit kuluttavat veden alkaliniteettiä, ja PACl:n kohdalla alkaliniteetin kulutus riippuu kemikaalin emäksisyydestä: korkeaemäksinen PACl kuluttaa vähemmän alkaliniteettiä kuin matalaemäksinen (American Water Works Association, 2010). Emäksisyys vaikuttaa myös monomeeristen ja polymeeristen lajikkeiden vallitsevuuteen (Pernitsky ja Edzwald, 2003). Korkeampi alkaliniteetti tarkoittaa, että vedessä on enemmän hydroksidi-ioneja vastaamaan kulutusta metallisen koagulantin hydrolysoituessa. Tällöin alkaliniteetti ja pH vaikuttavat koagulantin hydrolyysituotteiden jakaumaan annostelun jälkeen. (Yan et al., 2008b) PACl myös laskee veden pH-arvoa, vaikkakin vähemmän kuin tavalliset koagulantit, koska polyalumiinikloridit ovat jo osittain neutraloituja (Duan ja Gregory, 2002). Mutta jos esimerkiksi

matala-alkaliniteettiseen veteen lisätään matalaemäksistä PACl:ia, koagulantti kulluttaisi suurimman osan OH^- -ioneista, jolloin pH laskisi nopeasti (Yan et al., 2008b).

Kuten edellisessä alaluvussa esitettiin, pH-arvo on yksi tärkeimmistä parametreista koagulaatiossa. Polyalumiinikloridilla paras saostustulos saadaan yleensä lähellä pH-arvoa, jossa saostuskemikaalilla on pienin liukoisuus, eli jossa liuenneen koagulantin pitoisuus on pienimmillään. pH-arvo, jossa kemikaalin liukoisuus on pienin, kasvaa lämpötilan laskiessa. Matalaemäksisen polyalumiinikloridin pienin liukoisuus 20°C :ssa on pH-arvossa 6,2 (liukoisuus $27 \mu\text{g/l}$), mutta 5°C :ssa vastaava pH on 6,7 (liukoisuus $4 \mu\text{g/l}$). Korkeaemäksisillä PACl:illa pienimmän liukoisuuden pH-arvo on hieman matalaemäksistä korkeampi. Koska pienimmän liukoisuuden pH-arvo on lämpötilariippuvainen tulisi koagulaation pH-arvoa säätää lämpötilan mukaan. (Pernitsky ja Edzwald, 2003)

Polyalumiinikloridien toimintaa ei tunneta kovin hyvin koagulaatiotapojen osalta (Duan ja Gregory, 2002). Koagulaation epäillään tapahtuvan partikkelien kohdalla joko varauksen neutraloinnilla tai kolloidien kietoutumisella flokkipartikkeleihin (Edzwald 1992, Pernitsky ja Edzwald, 2003 mukaan). Liukoisuus voi auttaa selittämään, mitkä koagulaatiomekanismit tapahtuvat eri kemiallisissa olosuhteissa. Polyalumiinikloridit eivät saostu merkittävästi pH-arvoissa alle 6–6,5, joten kolloidien kietoutuminen flokkipartikkeleihin on merkittävä mekanismi ainoastaan korkeamassa pH-arvossa. (Pernitsky ja Edzwald, 2003)

Luonnon orgaaninen aine vaikuttaa koagulaatioprosessin onnistumiseen. NOM on hyvin monimuotoista, ja esimerkiksi laaja molekyyli­massan jakauma ja voimakas negatiivinen varaus hankaloittavat koagulaatiota. (Yan et al., 2008a) Hiukkasmuodossa oleva NOM poistuu koagulaation jälkeen helposti, sillä destabilointimekanismi on sama epäorgaanisilla partikkeleilla ja NOM-partikkeleilla. Liuennut NOM sen sijaan on hankalampi poistaa, sillä se reagoi koagulanttien kanssa. (Crittenden et al., 2012) Optimaalinen pH NOM:in poistumiselle on hieman neutraalia pienempi, mutta vaatii todennäköisesti merkittävästi suuremman koagulanttiannostuksen suspensoidituneiden partikkelien poistoon verrattuna (Jiang ja Graham, 1998). Usein juuri orgaanisen aineen jäämä sanelee laitoksella tarvittavan koagulanttiannostuksen (Crittenden et al., 2012).

Tarkkaa kuvaa mekanismeista, joilla PACl poistaa NOM:ia on hankala selvittää johtuen sekä NOM:in että liukoisesta alumiinin monimuotoisuudesta. Epäillään kuitenkin, että liukoinen NOM ei todennäköisesti toimi ytimenä saostumiselle (Yan et al., 2008a). Liuennut NOM poistuu kolloidisen metallihumus­kompleksin muodostuessa, mitä seuraa saostumien flokkulaatio (Jiang ja Graham, 1998). Epäillään, että varauksen neutralointi on mekanismi, jolla NOM:in poisto tapahtuu pH-arvoilla, joilla alumiinihydroksidin saostus on pientä. Tämä destabilointimekanismi pätee pääasiassa kolloidisen ja korkeamolekyyli­massaisen NOM:in poistossa, sillä ne voivat toimia ytiminä saostumien muodostumiselle. Niissä olosuhteissa, joissa muodostuu liukenematonta alumiinihydroksidia, NOM voi poistua adsorptiolla saostuman pintaan. (Yan et al., 2008a) Destabilointimekanismeista johtuen NOM vaikuttaa myös merkittävästi koagulantin annostukseen. Varauksen neutralointi vaatii vähemmän ko-

gulanttia, joten korkeamolekyyli­massaista NOM:ia sisältävän veden vaatima koagulanttipitoisuus on matala. Jos taas NOM sisältää matalamolekyyli­massaista NOM:ia tai ei-humusjakeita, poistuu orgaaninen aines adsorboitumalla metallihydroksidin pintaan, jolloin vaadittava annostus on suurempi. (Matilainen et al., 2010)

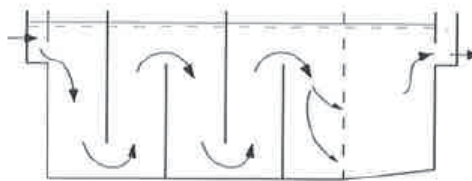
Vaikka pikasekoituksen nopeus ei ole niin kriittinen PACl:lla esihydrolyysin takia verattuna perinteisiin koagulantteihin (Crittenden et al., 2012), pikasekoituksella on silti merkitystä koagulaation onnistumisen kannalta. Jos PACl:ia käytettäessä pikasekoitus on intensiteetiltään liian matala, PACl-saostumat leviävät huonosti ja varauksen neutralointi ei ole tehokasta. Tästä johtuen PACl:n osalta pikasekoitus on oleellinen varauksen neutraloinnin kannalta, jotta voidaan välttää PACl:n hydrolysoituminen ennen kuin se kohtaa raakavedessä olevia partikkeleita. Liian voimakas pikasekoitus taas tuottaa pieniä flokkeja. Jos destabilointimekanismina on partikkelien kietoutuminen alumiinihydroksidisaostumiin, on pikasekoituksen intensiteetillä tutkimusten mukaan huomattavasti pienempi vaikutus. (Zhang et al., 2016)

3.1.3 Flokkulaatio

Flokkulaatiovaiheessa kemiallisesti käsiteltyjä partikkeleita sekoitetaan hitaasti edesauttaen niiden törmäämistä ja kiinnittymistä toisiinsa (Benjamin ja Lawler, 2013). Viipymä on koagulaatiovaihetta huomattavasti pidempi: pikasekoituksessa viipymä on tyypillisesti muutamia kymmeniä sekunteja (Karttunen et al., 2004), kun taas hämmennysaika vaihtelee 10–60 minuutin välillä (American Water Works Association, 2009). Flokkulaation aikana partikkelien kokojakauma muuttuu suuresta määrästä pieniä partikkeleita pienemmäksi määräksi suuria partikkeleita. (Benjamin ja Lawler, 2013)

Flokkulaatiossa erotetaan kaksi tyyppiä, ortokineettinen ja perikineettinen flokkulaatio. Pienten partikkelien (alle 0,1 μm) flokkaukseen aiheutuu diffuusiosta ja flokkulaation nopeus on suhteessa nopeuteen, jolla partikkelit diffundoituvat eli päämekanismi flokkaukselle on Brownin lämpöliike. Tätä kutsutaan mikroflokkaukseksi tai perikineettiseksi flokkaukseksi. Muutaman sekunnin jälkeen flokit ovat kooltaan 1–100 μm . (Davis, 2010) Brownin liikkeen voimat alkavat pienentyä flokkien kasvaessa suuremmaksi kuin 1 μm , jolloin hallitsevimiksi tulevat hydrodynaamiset voimat. (Karttunen et al., 2004) Tätä kutsutaan makro- tai ortokineettiseksi flokkulaatioksi, ja se saadaan yleensä aikaan mekaanisella sekoituksella (Davis, 2010).

Partikkelien törmäyttämiseksi flokkulaatiossa voidaan käyttää mekaanisen hämmennyksen lisäksi hydraulista hämmennystä. Mekaanisen hämmennyksen etuna on se, että sitä voidaan säätää raakaveden laadun ja virtaaman muuttuessa, kun taas hydraulinen hämmennys on yksinkertainen ja taloudellinen vaihtoehto. (American Water Works Association, 2010) Kuvassa 4 hämmennysallas yli- ja alivirtausseinillä, jolloin hämmennys tapahtuu hydraulisesti.



Kuva 4. Flokkausallas yli- ja alivirtausseinillä (Karttunen et al., 2004).

Flokkulaatiovaiheessa muodostuvan flokin optimaaliseen kokoon vaikuttavat seuraavat puhdistusvaiheet. Ideaalisesti tuloksena on yhtenäinen flokkikoko, joka soveltuu parhaiten käytettyyn selkeytysmekanismiin. Esimerkiksi flotaatiossa poistuvat paremmin pienemmät flokit kuin perinteisessä laskeutuksessa, sillä flotaatiossa vaatimuksena on, että ilmakupla tarttuu flokkiin ja flokki kelluu. (American Water Works Association, 2010)

Nopeusgradientti on oleellinen myös flokkulaatiovaiheessa. Flokkauksessa nopeusgradientin tulee olla huomattavasti pienempi kuin pikasekoituksessa. (American Water Works Association, 2010) Esimerkiksi alumiinisulfaattia käytettäessä pikasekoituksen G voi olla jopa 1000 s^{-1} , kun taas flokkulaatiossa sen tulee olla alle 100 s^{-1} , ja mielellään vähemmän kuin 50 s^{-1} . (Karttunen et al., 2004) On myös otettava huomioon, että nopeusgradientti vaihtelee huomattavasti veden viskositeetin mukaan. Tästä syystä flokkulaation nopeuden muuttaminen veden lämpötilan mukaan voi tulla kysymykseen, jos vuodenaajoista johtuvat raakaveden lämpötilavaihtelut ovat suuria. (American Water Works Association, 2010)

3.2 Flotaatio

Painovoimaan perustuva partikkelien erotus on vanhin ja laajimmin käytetty prosessi vedenpuhdistuksessa. Perinteisesti tämä on tarkoittanut laskeutusta, jossa vesi johdetaan isoon altaaseen niin pitkäksi aikaa, että valtaosa partikkeleista laskeutuu altaan pohjalle. (Crittenden et al., 2012) Laskeutus sijoittuu yleensä flokkulaation ja suodatuksen väliin (American Water Works Association, 2009). Nykyään yksi yleisesti käytetty tekniikka partikkelien erotukseen on paineflotaatio tai DAF-flotaatio (dissolved air flotation), joka perustuu siihen, että flokki ja veteen syötetty ilmakupla yhdessä muodostavat vettä kevyemmän partikkelin ja kelluvat (Karttunen et al., 2004), jolloin flokit voidaan poistaa flotaatioaltaan pinnalta kaapimalla tai ylijuoksuna (Ainali et al., 2001). Flotaatio voidaan toteuttaa yhdessä hiekkasuodattimen kanssa, jolloin flotaatio tapahtuu altaan yläosassa ja alaosa toimii hiekkasuodattimena (Karttunen et al., 2004).

Flotaation ilmakuplat saadaan aikaan syöttämällä käsiteltävään veteen dispersiovettä. Dispersiovesi tuotetaan kirkasteesta eli puhdistetusta vedestä kyllästäväällä vesi ilmalla korkeassa paineessa. Dispersiovesi syötetään altaaseen suuttimista, joissa paine laskee ilmanpaineen tasolle. Tämä saa ilman vapautumaan pienien kuplien muodossa, joiden halkaisija vaihtelee välillä $20\text{--}100 \mu\text{m}$. Kuplien kokoon vaikuttavat

saturaattorissa käytetty paine, dispersioveden syöttönopeus ja dispersioveden syöttölaitteen ominaisuudet. Suositeltava paine on 4–6 bar, jos halutaan tuottaa pieniä kuplia. Suurta painetta käytettäessä ilmaa myös liukenee enemmän. Mahdollisuus flokkien ja kuplien kohtaamiseen kasvaa sitä mukaa, mitä enemmän pieniä kuplia pystytään tuottamaan. Prosessin tehokkuutta voidaan myös parantaa suuntaamalla dispersiovesi alaspäin vastavirtaan tulevaan veteen nähden, jolloin käsiteltävä vesi ja dispersiovesi sekoittuvat paremmin. (Ainali et al., 2001)

Flotaatioaltaassa tarvittavan ilman määrä riippuu kiintoaineen pitoisuudesta. Jos pitoisuus on matala voidaan dispersioveden määrä säätää puhdistettavan veden määrän mukaan. Kiintoainemäärän ollessa alle 500 mg/l voidaan dispersiovetä syöttää alle 5 %. Tarvittavaan ilmamäärään vaikuttaa myös flokkien koko. Jos flokit ovat pieniä, tarvitaan pieniä kuplia ja paljon ilmaa. Tällöin voidaan välttää tilanne, jossa kuplia on vähemmän kuin flokkeja. (Ainali et al., 2001)

Flotaatiota ajatellen ideaalinen flokki on pieni ja sen tiheys on matala (Crittenden et al., 2012). Suuren tiheyden omaavat partikkelit voidaan myös nostaa pintaan ilmakuplien avulla, mutta tällaiset partikkelit laskeutuvat itsestään helposti eivätkä sovellu niin hyvin flotaatioon. Partikkelit, joiden tiheys on vain vähän vettä suurempi, eivät taas laskeudu hyvin, mutta flotaatiossa nämä partikkelit voivat ilmakuplan ansiosta nousta pinnalle nopeammin kuin mikä niiden laskeutumisenopeus on. (Benjamin ja Lawler, 2013) Yleensä flotaatiota käytetäänkin selkeytystekniikkana, jos raakavedessä on paljon epäpuhtauksia, jotka ovat tai tuottavat kiintoainetta, jolla on pieni tiheys laskeutukseen sopiviin flokkeihin verrattuna. Flotaatiossa poistettavat partikkelit voivat olla kooltaan kymmeniä mikrometrejä, kun laskeutukseen sopivat flokit ovat kooltaan satoja mikrometrejä. Tähän kuuluvat hydroksidiflokit, joita muodostuu käytettäessä epäorgaanisia kemikaaleja koagulaatiossa, sekä kiintoaine, jota muodostuu liukoisen raudan tai mangaanin hapetuksessa. Flotaatio on myös tehokas prosessi levän poistoon, sillä se ottaa huomioon levien luonnollisen kelluvuuden. (American Water Works Association, 2010)

Flotaation etuna on muihin selkeyttimiin verrattuna korkeampi pintakuorma, joka on tyypillisesti 10–20 m/h. Yleensä polymeeriä ei tarvita apukoagulanttina, sillä flotaatio ei vaadi suuria ja kiinteitä flokkeja. Samasta syystä flokkulaatioajat ovat pieniä verrattuna suuria flokkeja vaativiin erotustekniikoihin. Joissain tapauksissa myös koagulantin annostusta voidaan vähentää flotaation ansiosta. (Crittenden et al., 2012)

Flotaation haittana taas on mekaanisesti vaikeampi toteutus perinteisiin selkeyttimiin verrattuna, ja se myös vaatii enemmän huoltoa. Flotaatio vie energiaa huomattavasti enemmän kuin perinteinen laskeutus. Pienten flokkien muodostumiseen tarvitaan enemmän energiaa. Flotaatio ei myöskään sovellu selkeytystekniikaksi vedelle, jonka sameus on korkea ja jossa on paljon silttiä. (Crittenden et al., 2012) Raskaat partikkelit heikentävät flotaation tehoa, sillä niitä on vaikea saada kellumaan koaguloituneena (American Water Works Association, 2010).

Koagulaation onnistumisella on merkittävä vaikutus flotaation puhdistustehokkuuteen (Crittenden et al., 2012). Jotta ilmakuplat voivat kiinnittyä flokkeihin, täytyy

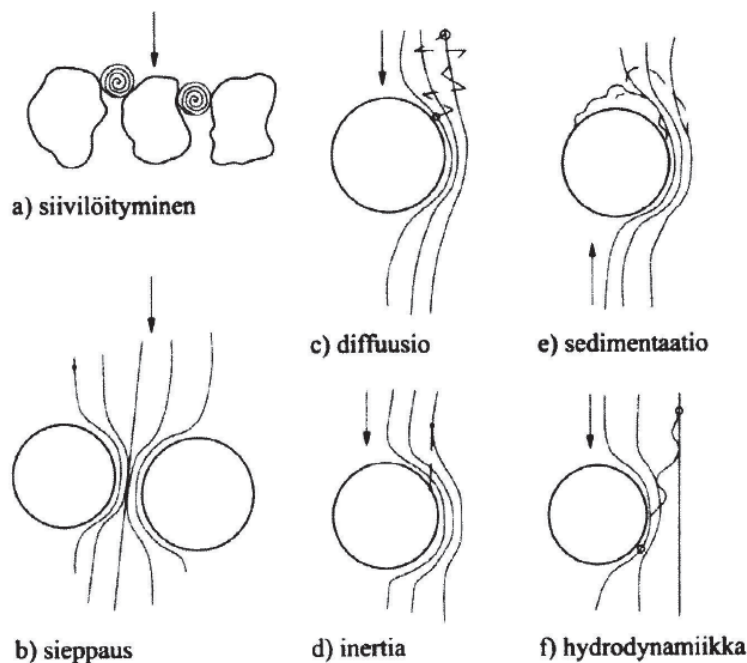
flokeilla olla hydrofobinen pinta tai hydrofobisia alueita. Lisäksi flokkien sähköisten varausten pitää olla pieniä. Ilmakuplat kiinnittyvät paremmin flokkeihin, joilla on positiivinen tai nollavaraus, sillä ilmakuplien pinnalle adsorboituneet ionit aiheuttavat ilmakuplalle negatiivisen varauksen. (Ainali et al., 2001)

Mekanismeja, joilla ilmakuplat tarttuvat flokkiin, on useita. Näitä ei kuitenkaan ymmärretä tarpeeksi, ja tarttuminen voi aiheutua yhdestä mekanismista tai niiden yhdistelmästä. Mekanismit, joilla ilmakupla tarttuu flokkiin ovat: kuplat kiinnittyvät muodostuneeseen flokkiin esimerkiksi sähköisen vetovoiman ansiosta, kuplat jäävät fyysisesti kiinni muodostuneeseen flokkiin, kuplat jäävät flokkien väliin flokkien kasaantuessa tai flokki voi toimia ytimenä kuplan muodostumiselle. (Crittenden et al., 2012)

3.3 Hiekkasuodatus

Suodatuksella tarkoitetaan prosessia, jossa kiinteät partikkelit poistetaan johtamalla vesi huokoisen materiaalin läpi, jolloin partikkelit kiinnittyvät suodatinpatjaan (Crittenden et al., 2012). Suodatusta käytetään lähes aina talousveden käsittelyssä, jos raakavetenä on pintavesi (Benjamin ja Lawler, 2013). Rakeisessa suodattimessa käytetään huokoista materiaalia kuten hiekkaa, ja yleisin käytetty suodatustekniikka on pikasuodatus (Crittenden et al., 2012). Tässä työssä suodatuksesta puhuttaessa tarkoitetaan juuri pikasuodatusta. Työssä keskitytään rakeisiin suodattimiin eikä hidas- tai pintasuodatusta käsitellä.

Rakeisella suodattimella suodatusmekanismeja on useita, ja suodatin pystyy pidättämään partikkeleita, jotka ovat huomattavasti suodattimen huokosten läpimittaa pienempiä (Crittenden et al., 2012). Erilaisia pidättäytymistapoja on kuusi, ja ne on esitelty kuvassa 5. Sieppauksessa ja diffuusiassa hiukkaset kiinnittyvät rakeeseen adheesiovoimien vaikutuksesta. Sieppauksessa hiukkanen ajautuu partikkelin lähelle virtauksen ansiosta ja diffuusiassa lämpöliikkeen vaikutuksesta. Inertiassa jatkuvuus tuo hiukkasen lähelle raetta, jolloin hiukkanen pidättäytyy siihen. Sedimentaatiossa hiukkanen siirtyy virtausviivalta toiselle ja laskeutuu suodatinrakeen päälle. Hydrodynamiikka aiheuttaa hiukkasen pidättäytymistä siten, että hiukkasen liikeraata muuttuu virtausviivasta poikkeavaksi ja hiukkanen päätyy lähelle suodatinraetta. Lisäksi hiukkaset törmäävät toisiinsa kulkeutuessaan suodattimessa ja flokkautuvat. Tämä ja hidas virtausnopeus edistävät kiinnittymistä suodatinrakeisiin (Karttunen et al., 2004) Hyvän suodatustuloksen edellytyksenä on toimiva koagulaatio-flokkulaatio. Jos partikkelit eivät destabiloidu kunnolla, niiden pintavaraus aiheuttaa hylkimisreaktion partikkelin ja suodatinmateriaalin välille. (Crittenden et al., 2012)



Kuva 5. Hiukkasen pidättäytymistavat suodattimessa (Karttunen et al., 2004).

Partikkelien kiinnittyessä suodattimeen suodatinaukot pienenevät ja veden virtausnopeus kasvaa. Tämä voi aiheuttaa jo kiinnittyneiden hiukkasten irtoamisen suodatintatjasta ja osa niistä voi mennä suodattimen läpi. Myös suodatinnopeuden kasvu voi aiheuttaa partikkelien irtoamista. (Logsdon, 2008) Suodattimeen jääneillä flokeilla on erilaiset ominaisuudet esimerkiksi kiinteyden ja sähkövarauksen suhteen, joten flokkien kiinnittyessä rakeisiin suodatin ei toimi alkuperäisellä tavalla. Tästä johtuen suodatin on huuhteltava ja se yleensä tapahtuu, kun virtausvastus on kasvanut tietylle tasolle. Suodatin puhdistetaan vesihuuhtelulla ja lisätehoa voidaan tuoda käyttämällä ilmaa. (Karttunen et al., 2004) Vastavirtahuuhtelussa vesi johdetaan suodattimeen suodatinpohjan alaosasta. Virtaaman kasvaessa koko suodatintatja laajenee ja huuhtelua jatketaan kunnes pesuvesi on riittävän kirkasta. (Davis, 2010)

Pintakuormaa käytetään suodattimien mitoituksessa. Suodattimen pintakuorma laskeaan jakamalla virtaama altaan pinta-alalla. (Crittenden et al., 2012) Hitailla hiekkasuodattimilla tyypilliset pintakuormat ovat välillä 1–10 m/d, kun taas nopeilla hiekkasuodattimilla ne ovat 100–200 m/d (Sincero ja Sincero, 2003). Davisin (2010) mukaan hitaalla hiekkasuodattimella pintakuorma taas on välillä 3–8 m/d ja nopeilla suodattimilla mitoitusvirtaamana käytetään usein 120 m/d:a. Viipymä suodattimessa voi vaihdella 1,5–4 tunnin välillä.

4. VIITANIEMEN PINTAVESILAITOS

Jyväskylässä talousveden tuotannosta ja jakelusta vastaa Jyväskylän kaupungin omistama Jyväskylän Energia Oy. Viitaniemen pintavesilaitos on yksi alueen kolmesta päätuotantolaitoksesta Vuonteen tekopohjavesilaitoksen ja Kaivovesi-Janakan vesilaitoksen ohella. Talousvettä tuotetaan lisäksi neljällä pohjavedenottamalla. Tuotettu vesimäärä vuonna 2016 oli yhteensä noin 8 300 000 m³, josta Viitaniemen osuus oli 29 %, Vuonteen 46 %, Janakan 19 % ja pohjavedenottamoiden 6 % (Puttonen, 2017).

Viitaniemen pintavesilaitos ottaa raakavetensä Tuomiojärvestä. Laitos on rakennettu 1940-luvulla, ja sitä on laajennettu ja tehostettu useaan otteeseen. Merkittävimpiä muutoksia ovat olleet flotaatio-suodatusyksikön valmistuminen 1976, vuonna 1994 rakennetut aktiivihiihluodattimet ja mangaaninpoistoa varten tehty esiotsointi, joka valmistui 2010. Laitos toimii Jyväskylän kaupungin ja Kankaan paperitehtaan päävedenottamona aina vuoteen 2000 asti. Laitoksen vedentarvetta ovat pienentäneet 2000-luvun alussa valmistunut Vuonteen tekopohjavesilaitos, kuntaliitoksen myötä vuonna 2009 Jyväskylän Energian alaisuuteen tullut Kaivovesi-Janakan vesilaitos sekä Kankaan paperitehtaan lopettaminen vuonna 2010.

Laitos on siis mitoitettu huomattavasti suurempaa vedentuotantoa varten kuin mitä sen nykytuotanto on. Nykyään laitoksen tuotanto normaalitilanteessa on noin 7 000 m³/d, ja tuotanto on mahdollista nostaa poikkeustilanteissa 24 000 m³/d:ään, kun laitoksen alkuperäinen mitoitusvirtaama on ollut 42 000 m³/d. Myös vedenottoluvat ovat olleet nykyistä (25 000 m³/d) suurempia. Itä-Suomen vesioikeuden vuonna 1966 myöntämän luvan mukaan Jyväskylän kaupunki ja Kankaan paperitehdas saivat yhdessä ottaa raakavettä 46 000 m³/d, ja vuonna 1975 tämä nostettiin 98 000 m³/d:aan. Erittelyä tehtaan ja kaupungin ottaman veden välillä ei aiemmissa luvissa ollut, mutta vuoden 1996 luvassa Jyväskylän kaupungin osuus oli 25 000 m³/d ja paperitehtaan 9 000 m³/d. (Itä-Suomen vesioikeus N:o 22/97/1, 1997) Tästä voidaan päätellä, että aiemmissa luvissa asutusta varten otettavan veden osuus on ollut merkittävä. Nykyään laitoksen ylimitoitus näkyy erityisesti laitoksen flotaatio-suodatusyksikössä, jonka mitoitusvirtaama on 24 000 m³/d, kun laitoksen raakavedenotto on normaalitilanteessa 7 200 m³/d.

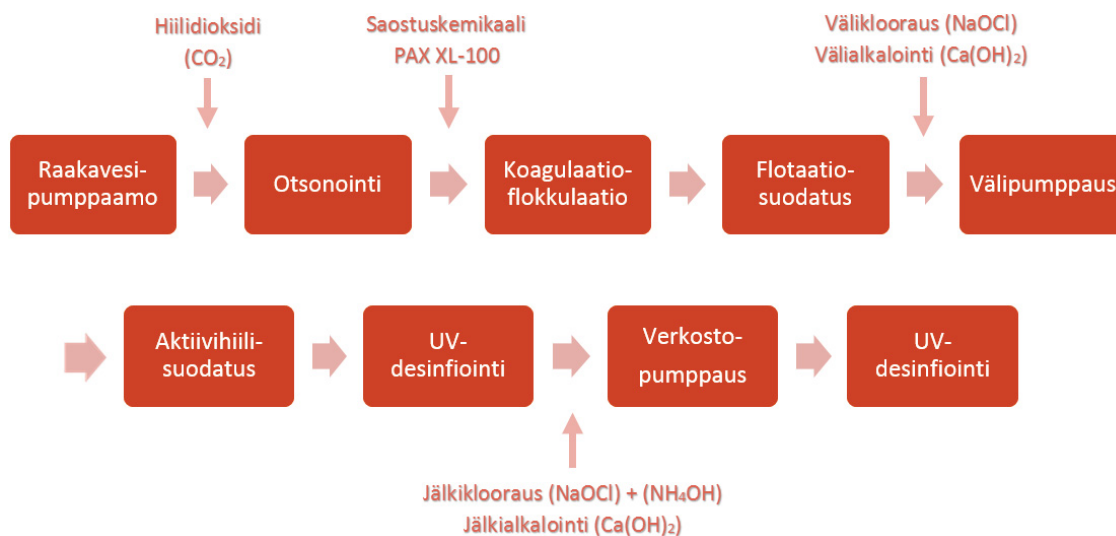
Kemiallinen saostus, selkeytys ja suodatus ovat pintavesilaitoksen tärkeimmät epäpuhtauksia poistavat prosessit. Viitaniemen pintavesilaitoksella näiden prosessien toiminta on ollut jossain määrin ongelmallista jo flotaatio-suodatusyksikön valmistumisesta lähtien. Ongelmana on erityisesti ollut saostuskemikaalina käytetyn polyalumiinikloridin aiheuttamat alumiinipitoisuudet hiekkasuodatetussa vedessä, jotka

ovat korostuneet kylmän veden aikaan. Myöskään orgaanisen aineen ja mangaanin poistuminen ei ole ollut toivottua kaikissa tilanteissa. Koagulaatio-flokkulaatio on optimoitu pitämään alumiinipitoisuudet laatusuosituksen mukaisina, jolloin orgaanista ainetta ei ole ollut mahdollista poistaa tehokkaasti.

Nykyään laitoksella on käytössä aktiivihiiლისuodatus, joka varmistaa talousveden hyvän laadun alumiinin ja orgaanisen aineen osalta, vaikka koagulaatio-flokkulaatio ja floataatio-suodatus eivät toimisi optimaalisesti. Epäpuhtauksien poistuminen jo selkeytyksessä ja hiekkasuodatuksessa on toivottavaa, sillä pienempi kuormitus aktiivihiiლისuodatuksessa vähentää hiilien regeneroinnin tarvetta ja siten pienentää vedentuotannon kustannuksia (National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, 1980).

4.1 Prosessikuvaus

Kuvassa 6 näkyy Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessikaavio. Raakavesipumppaamolta tulevaan veteen syötetään ensimmäiseksi hiilidioksidia veden alkaliniteetin nostamiseksi. Aikanaan laitoksella on ollut käytössä esialkalointi, josta on sittemmin luovuttu raakaveden pH:n (vuonna 2016 vaihteluväli 6,87–7,63) oltua luontaisesti tarpeeksi korkea koagulaatiota varten. Vaikka esialkaloinnista on luovuttu, hiilidioksidi syötetään edelleen prosessin alkuun. Tähän on vaikuttanut se, että hiilidioksidin syöttö pitää pH:n vakaana koagulaatiota ajatellen.



Kuva 6. Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessikaavio.

Ensimmäinen yksikköprosessi on kaksilinjainen otsonointi, jonka tarkoituksena on mangaanin hapetus. Otsonoitu vesi johdetaan koagulaatio-flokkulaatioon, jossa on neljä rinnakkaista linjaa. Vesi virtaa tulokouruun, josta vesi jakautuu hämmennysal-taisiin v-patojen kautta. Saostuskemikaali syötetään linjakohtaisesti v-patoon, jol-loin sekoitus tapahtuu v-padossa ja padosta lähtevässä putkessa veden törmätessä hämmennysal-taan pohjaan.

Hämmennysaltaassa hämmennys tapahtuu hydraulisesti ylivirtausseinien avulla. Vesi selkeytetään ja suodatetaan yhdistetyssä floataatio-suodatussyksikössä, jossa floataatio tapahtuu altaan yläosassa ja alaosassa on hiekkasuodatus. Dispersiovesi syötetään hämmennysaltaan pohjalta nousukouruun tulevaan veteen. Dispersioveden syöttö vaihtelee eri linjoilla välillä 25–30 m³/h, eikä sitä säädetä virtaaman mukaan. Dispersioveden avulla hämmennyksessä muodostuneet flokit nousevat pintaan ja ne poistetaan vesisuihkujen ja kaapimien avulla. Liette pumpataan jätevedenpuhdistamolle. Hiekkasuodatin huuhdellaan välialtaasta otetulla vedellä ja apuna käytetään ilmaa. Päivittäin huuhdellaan yksi suodatin. Huuhteluvesi johdetaan panospuhdistamolle, jossa veteen syötetään polymeeria saostusta varten. Selkeytetty vesi johdetaan panospuhdistamolta järveen ja sakka jätevedenpuhdistamolle.

Hiekkasuodatettu vesi kloorataan ja alkaloidaan ennen johtamista välialtaaseen. Välikloorauksen ansiosta vettä voidaan poikkeustilanteissa johtaa verkostoon suoraan välialtaasta. Välialtaasta vesi pumpataan aktiivihiihluodattimille, joita laitoksessa on kahdeksan. Aktiivihiihluodattimet huuhdellaan puhtasvesialtaan vedellä ja huuhteluvesi johdetaan raakavesipumppaamoon ja sitä myöten takaisin prosessiin. Normaalitylanteessa huuhdellaan yksi suodatin päivässä. Aktiivihiihluodatuksen jälkeen vesi desinfioidaan UV-laitteella ennen jälkikloorausta ja jälkialkalointia. Tämän jälkeen vesi johdetaan puhtasvesialtaaseen, josta verkostopumput pumppaavat veden UV-laitteen läpi jakeluverkostoon.

4.1.1 Käytetyt kemikaalit

Laitoksella käytetty saostuskemikaali on nestemäinen polyalumiinikloridi, josta kemikaalitoimittaja Kemira käyttää nimitystä PAX-XL100. Tässä työssä kemikaalista käytetään nimeä PAX. PAXin ominaisuudet näkyvät taulukossa 1. PAX luokitellaan emäksisyytensä perusteella matalaemäksiseksi (Kemira Oyj, 2014). Polyalumiinikloridin valintaan saostuskemikaaliksi on aikanaan vaikuttanut merkittävästi Kankaan paperitehdas. Viitaniemi on toimittanut vettä Kankaan paperitehtaalle ja tehtaalla pelättiin rautapohjaisten koagulanttien pilaavan valmistettavan paperin laadun, mitä ongelmaa polyalumiinikloridin kanssa ei ollut.

Taulukko 1. Viitaniemessä käytetyn koagulaatiokemikaalin (PAX-XL100) ominaisuudet (Kemira Oyj, 2014).

Polyalumiinikloridi PAX-XL100	
Alumiini (Al ³⁺)	9,3 ± 0,3 %
Al ₂ O ₃	17,6 ± 0,6 %
Emäksisyys	43 ± 2 %
Tiheys (20°C)	1,39 ± 0,03 g/cm ³
pH (20 °C)	<1

PAXin annostus normaalitylanteessa on noin 33–36 ml/m³. Tällöin alumiinia PACl-liuoksessa on 129 g/l ja PAXin annostuksella 35 ml/m³ alumiinia annostellaan 4,5 g

vesikuutiota kohden. 1 mg/l alumiinia vastaa noin 11,1 mg/l alumiinisulfaattia (Pernitsky ja Edzwald, 2006). Toisin sanoen, jos alumiinin määrää PAXina syötettynä verrataan alumiinisulfaattiin, alumiinisulfaatin määrä olisi noin 50 mg/l (Crittenden et al., 2012).

Alkalointikemikaalina laitoksella on sammutettu kalkki ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), josta valmistettua kalkkiliuosta syötetään flotaatio-suodatuksen ja välialtaan väliseen kemikalointialtaaseen sekä aktiivihiiilen jälkeiseen altaaseen. Otsonin ja UV-laitteiden lisäksi vesi desinfioidaan klooriamiinilla syöttämällä veteen natriumhypokloriittia (NaOCl) ja ammoniakivettä (NH_4OH). Välikloorauksessa käytetään pelkkää natriumhypokloriittia ja kemikaali syötetään hiekkasuodatuksen jälkeiseen ja välipumppausta edeltävään kouruun. Jälkikloorauksessa natriumhypokloriitti syötetään aktiivihiiლისuodatuksesta kloorialtaaseen tulevaan putkeen ja ammoniakivesi kloorialtaaseen.

4.1.2 Laitoksen kapasiteetti

Laitoksen vedenottolupa Tuomiojärvestä on 25 000 m³/d eli noin 1 000 m³/h. Yksikköprosessien mitoituksista johtuen näin suuren vesimäärän käsittely ei ole mahdollista ilman muutoksia laitoksen ajotavassa. Kaikkien prosessien ollessa toiminnassa voidaan laitokselta pumpata verkostoon ilman ohituksia 600 m³/h. Laitoksen pienin teho on 180 m³/h, joka määräytyy raakavesipumppujen pienimmän tehon mukaan. Raakavesipumppujen maksimiteho taas on 1 200 m³/h. Tämä vesimäärä voidaan ajaa myös flotaatio-suodatuksen läpi, jos otsonointi on pois päältä ja sekoitusaltaan v-padot alhaalla. Otsonaattorin ollessa päällä voidaan flotaatio-suodatuksen läpi ajaa vain 800 m³/h johtuen otsonoinnin ja flotaatio-suodatuksen välille asennetusta liian pienestä putkesta.

Laitoksen ajaminen lähellä maksimikapasiteettia ja tämän vaatima prosessien ohittaminen voi tulla kysymykseen poikkeustilanteissa. Välikloorauksen ansiosta kloorattua vettä voidaan johtaa verkostoon suoraan välialtaan pumpulla, jonka kapasiteetti on 600 m³/h. Tässä tapauksessa ohitetaan osittain sekä aktiivihiiლისuodatus että UV-desinfiointi, mikä edellyttää klooraustavan muutosta. Maksimikapasiteettia laskettaessa on huomioitava myös laitoksen oma käyttö. Raakaveden virtaaman ollessa 1 100 m³/h laitoksen tuoton on laskettu olevan 1 000 m³/h, eli laitoksen omaan käyttöön, pääasiassa huuhteluihin, kuluu noin 10 % otetusta raakavedestä.

Flotaatio-suodatuksen suuresta mitoitusvirtaamasta johtuen normaaliajotavalla yksikön viipymät ovat suuret ja pintakuormat pienet. Hämmennysaltaan tilavuus on 239 m³, jolloin viipymä mitoitusvirtaamalla on 57 min. Normaalitylanteessa hämmennysaltaan viipymä on 191 min. Yhden hiekkasuodattimen pinta-ala on 58m² ja pintakuorma mitoitusvirtaamalla on 4,3 m/h eli 103 m/d. Virtaamalla 300 m³/h hiekkasuodattimen pintakuorma on 1,3 m/h eli noin 31 m/d.

4.2 Talousveden laatu laitoksella

Taulukossa 2 on nähtävillä Viitaniemen pintavesilaitoksen raakaveden ja puhdistetun veden laatu tämän työn kannalta oleellisten parametrien osalta. Taulukossa näkyvät myös talousvesiasetuksen mukaiset laatusuositukset tai arvot joihin vesilaitosten olisi hyvä pyrkiä talousvesiasetuksen soveltamisohjeen mukaan.

Taulukko 2. *Talousvesiasetuksen (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015) ja asetuksen soveltamisohjeen (Valvira, 2016) mukaiset suositukset ja enimmäisarvot verrattuna Viitaniemen pintavesilaitoksen raakaveden ja käsitellyn veden laatuun vuosina 2015–2016.*

Parametri	Raakavesi 2015–2016			Käsitelty vesi (2015–2016)			Laatusuositus
	Min	Maks	KA	Min	Maks	KA	
Alumiini ¹ (mg/l)	0,00	0,32	0,12	0,00	0,02	0,01	<0,2
Alkaliniteetti ² (mmol/l)	0,32	0,55	0,40	0,48	0,98	0,63	>0,8
NPOC ³ (mg/l)	1,87	8,52	6,62	1,14	2,87	1,87	<4,0 ⁶
pH ⁴	6,76	7,63	-	7,58	9,13	-	6,5–9,5
Sameus (NTU) ⁵	0,12	5,94	2,24	0,06	0,17	0,10	<1

¹ Raakavesi: n=3, käsitelty vesi: n=96

² Raakavesi: n=66, käsitelty vesi: n=88

³ Raakavesi: n=103, käsitelty vesi: n=209

⁴ Raakavesi: n=97, käsitelty vesi: n=143

⁵ Raakavesi: n=71, käsitelty vesi: n=119

⁶ Ilmoitettu TOC-pitoisuutena

Kuten taulukosta 2 näkyy, Viitaniemestä lähtevä vesi on selvästi alle laatusuositusarvojen sekä alumiinin että sameuden kohdalla. Maksimiarvot kahden vuoden ajalta ovat nekin selvästi alle enimmäisarvojen. Talousvesiasetuksen laatusuositus pH-arvon osalta on erittäin väljä: pH-arvon on oltava välillä 6,5–9,5. Vesi ei saa kuitenkaan olla haitallisissa määrin syövyttävää eikä saostumia lisäävää. Tämän vuoksi vesilaitosten on pyrittävä pitämään pH-arvo välillä 7,8–8,8. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015) Viitaniemen talousveden pH-arvo ylittää ajoittain tämän tavoitteen, mutta pysyy varsinaisen laatusuositusarvon sisällä.

Alkaliniteetille ei ole annettu varsinaista minimi- tai maksimiarvoa. Taulukossa esitetty arvo 0,8 mmol/l on suositus, jonka yläpuolella pintavesilaitoksen alkaliniteetin olisi hyvä olla verkostoveden laadun kannalta. Jos alkaliniteetti on matala, se edesauttaa verkostokorroosiota ja raudan liukenemistä, ja alkaliniteetti vaikuttaa siten laatusuositusten täyttymiseen. (Valvira, 2016)

Viitaniemen laitoksen käyttötarkkailussa orgaaninen aines mitataan haihtumattomana orgaanisena hiilenä (non-purgeable organic carbon, NPOC), kun taas talousvesiasetuksessa orgaaninen aines ilmaistaan TOC-pitoisuutena. NPOC on TOC:in osa, joka ei poistu TOC-pitoisuudesta, kun näyte kuplitetaan kaasulla. NPOC jätetään

yleensä huomioimatta, sillä poistuva fraktio on usein alle 10 % NPOC-pitoisuudesta. (Nollet ja Gelder, 2013) Myös orgaanisen aineen arvo talousvesiasetuksessa on vain suositus, eikä varsinaista enimmäisarvoa TOC-pitoisuudelle ole annettu (Valvira, 2016).

Viitaniemessä talven 2017 koejakson aikana raakaveden TOC-pitoisuuden keskiarvo oli 9,8 mg/l (n=15), kun taas NPOC-arvo vastaavilla lämpötiloilla vuonna 2016 oli 7,1 mg/l (n=14). TOC- ja NPOC-pitoisuuksien välinen ero on niin suuri, että pitoisuuksia ei voi suoraan vertailla keskenään. Käsitellyn veden NPOC-pitoisuuden keskiarvo vuosina 2015–2016 oli 1,87 mg/l, jonka perusteella voidaan olettaa, että myös TOC-pitoisuus on ollut selvästi alle 4,0 mg/l.

5. KOKEELLINEN OSUUS

Flotaatio-suodatusyksikön tehostamista tutkittiin sekä laboratorionkokein että laitoksen mittakaavassa koelinjaa käyttämällä. Laboratoriossa tehtiin astiakokeita, joissa selvitettiin saostuksen optimaalista pH-arvoa, jota tutkittiin alumiinin ja orgaanisen aineen poistuman ja sameuden avulla. Flotaatio-suodatuksen koeajoissa prosessin toimintaa ja erityisesti orgaanisen aineen ja alumiinin poistumista seurattiin muuttamalla virtaamaa, koagulaatiokemikaalin annostusta sekä hiilidioksidin annostusta.

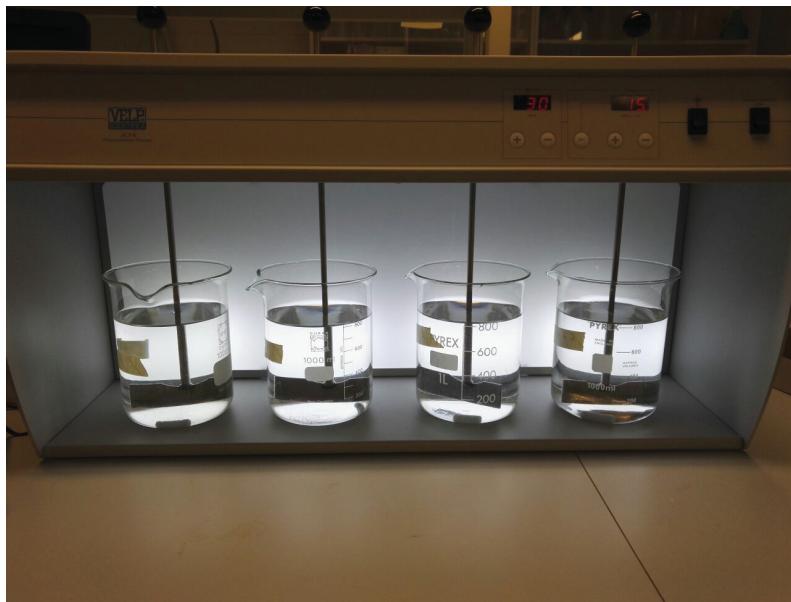
5.1 Astiakokeet

Astiakokeita (jar test) käytetään vesilaitoksen koagulaation, flokkulaation ja laskeutuksen simulointiin. Astiakokeilla voidaan optimaalisen annostuksen ja pH-arvon määrittämisen lisäksi tutkia kemikaalin syöttöpistettä, vertailla eri kemikaaleja, tutkia apukoagulantin tai esihapetuksen vaikutuksia sekä tutkia sekoituksen aikaa ja intensiteettiä. (American Water Works Association, 2010) Astiakokeet ovat yleinen tapa määrittää oikea kemikaaliannostus riippumatta destabilisaatiomekanismista (Benjamin ja Lawler, 2013). Tyypillisessä kokeessa purkkeihin annostellaan sama määrä koagulaatiokemikaalia astioiden pH-arvon vaihdellessa, jotta voidaan selvittää optimi-pH koagulaatiolle. Koe toistetaan pitämällä pH optimaalisena ja muuttamalla koagulaatiokemikaalin annostusta, jolloin saadaan selville paras annostus koagulantille. (Davis, 2010)

Astiakoe koostuu pikasekoituksesta, jolloin lisätään koagulaatiokemikaali, ja hitaammasta hämmennysvaiheesta, joka simuloi flokkulaatiota. Hämmennyksen jälkeen flokkien annetaan laskeutua ja näytteet otetaan sakan yllä olevasta vedestä. (Crittenden et al., 2012) Tyypillisesti pikasekoitusaika vaihtelee 15–90 s, hämmennysaika 15–45 min ja laskeutusaika 20–60 min välillä (Benjamin ja Lawler, 2013). Astiakokeissa olisi hyvä mitata sameus tai suspendoituneen kiintoaineen poistuma, orgaanisen aineen poistuma, rauta- ja alumiinikoagulanttien kohdalla liuenneen koagulantin jäämä sekä tuotetun lietteen määrä (Crittenden et al., 2012). Astiakokeita suunniteltaessa parametreina käytetään pikasekoituksen ja hämmennyksen nopeusgradientteja, sekoitusaltaan ja hämmennyksen viipymiä sekä selkeytyksen pintakuormaa (American Water Works Association, 2010).

Koska edellä kuvattuja parametreja oli hankala selvittää Viitaniemen laitoksessa, valittiin astiakokeissa käytetyt viipymääajat ja sekoitusnopeudet esikokeiden avulla. Kokeissa päädyttiin käyttämään pikasekoituksen kierrosnopeutena 200 rpm keston ollessa 60 s. Hämmennys- eli flokkulaatioajaksi valittiin 25 min kierrosnopeudella

30 rpm. Laskeutusaika, jolloin sekoitusta ei ollut, oli 30 min. Kokeet tehtiin nelipaikkaisella flokkulaattorilla (Velp JLT4), joka näkyy kuvassa 7. Kokeissa käytettiin flotaatioon tulevaa vettä, joka otettiin kourusta ennen saostuskemikaalin syöttöpistettä. Ennen astiakoetta vedestä määritettiin TOC-pitoisuus ja sameus. Raakaveden alumiinipitoisuus oletettiin hyvin vähäiseksi eikä sitä määritetty. Kokeissa käytettiin litran dekantterilaseja, joissa oli 800 ml otsonoitua vettä. Selkeytysajan jälkeen vedestä otettiin näyte, josta mitattiin pH, sameus, alumiinipitoisuus ja TOC-pitoisuus.



Kuva 7. Astiakokeissa käytetty flokkulaattori.

Kokeissa käytettiin rikkihappoa (0,01M) ja natriumhydroksidia (0,01M) pH-arvojen muuttamiseen halutuksi. Ennen varsinaisia kokeita määritettiin pH-arvon muutokseen tarvittava emäs- tai happomäärä sekoittamalla otsonoituun veteen polyalumiinikloridi ja tämän jälkeen säätämällä pH-arvo halutuksi. Varsinaisessa astiakokeessa pH:n säätökemikaali syötettiin ensin ja tämän jälkeen saostuskemikaali, jotta koagulaatio tapahtui halutussa pH:ssa.

Astiakokeissa käytetty PAXin annostus oli $37,5 \text{ ml/m}^3$. Annostus on hieman normaaliannostusta (noin $33\text{--}36 \text{ ml/m}^3$) korkeampi. Korkeampaa annostusta käytettiin, jotta koagulantin annostus pikasekoitukseen onnistui nopeasti käytettävissä olevilla välineillä ja välilaimennoksia PAXista piti tehdä mahdollisimman vähän. Saostettavan veden lämpötila pidettiin mahdollisimman alhaisena vesihauteen avulla, jolloin lämpötila oli $7\text{--}9 \text{ }^\circ\text{C}$:een välillä astiakokeiden aikana. Lämpötila vaikuttaa PACl:n liukoisuuteen, jolloin se vaikuttaa myös saostustulokseen. Lämpötila haluttiin pitää lähellä koagulaatioon tulevan veden todellista talviajan lämpötilaa. Otsonoidun veden lämpötilaa ei mitattu, mutta raakaveden lämpötila vaihteli koeajojen aikana välillä $2,0\text{--}3,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ja flotaatioaltaan veden välillä $3,8\text{--}4,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2 Flotaatio-suodatuksen koeajot

Koeajoissa tutkittiin flotaatio-suodatuksen toimintaa eri virtaamilla, eri saostuskemikaalin annostuksella sekä eri hiilidioksidin annostuksella. Vesinäytteet otettiin pääasiassa linjalta 3 ja näytteistä määritettiin orgaaninen aines TOC-pitoisuutena, alumiinipitoisuus, pH, sameus ja osasta näytteitä alkaliniteetti.

Virtaamakoeajoissa virtaaman muutoksia tehtiin 8 välillä 45–300 m³/h/linja (taulukko 3). Muutokset tehtiin joko muuttamalla raakavesipumppujen tehoa tai ottamalla linjoja pois käytöstä, jolloin testilinjan virtaama kasvoi. Pienin virtaama määräytyi raakavesipumppujen pienimmän tehon mukaan, joka on 180 m³/h. Tällöin neljän linjan ollessa käytössä yhden linjan virtaamaksi muodostui 45 m³/h. Suurin käytetty linjakohtainen virtaama oli 300 m³/h, sillä koko laitoksen tuotanto voi maksimissaan olla 1 200 m³/h.

Taulukko 3. Flotaatio-suodatuksen virtaamakoeajoissa käytetyt virtaamat.

Virtaama linja 3 (m ³ /h)	Raakavedenotto (m ³ /h)
45	180
60	240
75	300
100	300
150	300
200	200
250	250
300	300

Saostuskemikaalin annostusta testattiin kolmella virtaamalla, 100, 150 ja 200 m³/h siten, että kaikilla virtaamilla testattiin kahta normaalia pienempää annostusta. Koagulanttiannostus on normaalisti 33–36 ml/m³, ja kokeissa käytetyt annostukset olivat 30 ml/m³ ja 26–27 m³. Koagulantin annostusta ei kokeiden aikana suurennettu, koska oletettiin, että suurentunut alumiiniannostus ja matalampi pH lisääisivät alumiinijäämiä. Testit tehtiin siten, että linjan 3 koagulanttiannostusta pienennettiin ja linjan 4 annostus pidettiin normaalina. Linjan 4 saostustulosta seurattiin, jotta voitiin varmistua siitä, että muutokset linjan 3 tuloksissa johtuvat kemikaaliannostuksen pienentymisestä eikä esimerkiksi muutoksista raakaveden laadussa. Kemikaalin todellista annostusta seurattiin koeajojen aikana molemmilta linjoilta. Annostus määritettiin mittaamalla mittalasiin kemikaalin syöttöputkesta v-patoon tulevan kemikaalin tilavuus minuutin aikana.

Viimeisenä koeajoissa tutkittiin hiilidioksidin vaikutusta koagulaatio-flokkulaatioon. Hiilidioksidin annostus laskee saostuksen pH-arvoa, ja hiilidioksidin annostuksen pienentäminen oli yksinkertainen tapa testata saostuksen toimintaa korkeammassa pH-arvossa. Hiilidioksidin normaaliannostus on 12 g/m³, ja kokeet tehtiin annos-

tuksilla 6, 3 ja 0 g/m³. Hiilidioksidin annostelun vaikutusta väli- ja jälkialkalointiin seurattiin määrittämällä pH ja alkaliniteetti välialtaasta ja lähtevästä vedestä.

Raakaveden orgaanisen aineen pitoisuutta seurattiin viikoittain. Lisäksi näytteitä otettiin säännöllisesti aktiivihilisuodatetusta vedestä. Tällä seurattiin sitä, että verkostoon johdettava vesi täyttää laatuvaatimukset alumiinin ja TOC-arvon osalta. Koeajojen aikana laitoksen käyttötarkkailuun kuuluva viikoittainen näytteenotto tehtiin normaalisti, mikä tehosti laitokselta lähtevän veden laadun seurantaa.

Linjan 3 hiekkasuodattimen huuhtelut suunniteltiin niin, että niillä ei ollut vaikutusta tuloksiin. Suodattimet huuhdeltiin joko aamulla ennen näytteenottoa niin, että tilanne ehti tasaantua ennen ensimmäistä näytteenottoa, tai iltapäivällä, sen jälkeen kun kyseisen päivän näytteet oli otettu. Lisäksi linjan huuhteluväli altaan läpimenevien kuutioiden määrässä mitattuna pidettiin samana kuin normaalitilanteessa. Huuhteluvälejä laskettaessa ei otettu huomioon sitä, että yhden altaan ollessa huuhdeltavana muiden altaiden virtaama kasvaa, sillä kokonaisvirtaamaan verrattuna vaikutus oli pieni. Aktiivihilialtaan huuhteluvesi johdetaan raakavesipumppaamoon ja sitä kautta takaisin prosessiin. Virtaamakoeajoissa tätä ei huomioitu, vaan aktiivihiliallas huuhdeltiin normaalisti päivän aikana. Koagulaatiokemikaalin ja hiilidioksidin annostusta tutkineissa koeajoissa hiilialtaat huuhdeltiin iltapäivällä näytteenoton jälkeen, jolloin huuhteluvesi ehti mennä prosessista läpi ennen seuraavan päivän näytteenottoa.

5.3 Näytteenotto ja analysointi

Näytteitä otettiin raakavedestä, otsonoidusta vedestä, flotaatioaltaasta eli selkeytystä vedestä, hiekkasuodatetusta vedestä, aktiivihilisuodatetusta vedestä, välialtaasta ja lähtevästä vedestä. Otsonoitua vettä lukuun ottamatta kaikissa pisteissä on hana vesinäytteenottoa varten. Ennen näytteenottoa vettä juoksutettiin, jotta näytevesi edusti prosessissa sillä hetkellä olevaa vettä eikä näytteeseen tullut näytteenottohanaassa seisonutta vettä. Juoksutuksen aika vaihteli kymmenistä sekunneista muutamaan minuuttiin riippuen näytteenottohanaan tulevan putken pituudesta. Otsonoidun veden näyte otettiin suoraan otsonoinnista flotaatio-suodatukseen tulevasta kourusta käyttäen metallista näytteenottokauhaa.

Koeajojen aikana hämmennysaltaaseen asennettiin jatkuvatoiminen pH-mittari. pH-arvo mitattiin virtaamakoeajojen aikana ottamalla näyte hämmennysaltaasta ja analysoimalla se laboratoriossa. Koeajoissa, joissa tutkittiin koagulantin ja hiilidioksidin annostuksen vaikutusta koagulaatioon, pH-arvo mitattiin online-mittarilla. Laitoksen käyttötarkkailussa koagulaation pH-arvoa ei seurata, vaan raakaveden jälkeen seuraava pH:n mittauspiste on flotaatioallas, jonka pH-arvoa dispersiovesi nostaa hieman koagulaatioon verrattuna.

Virtaamakoeajoissa ja hiilidioksidin annostuksen vaikutusta tutkittaessa jokaisesta muutoksesta otettiin 6 näytettä. Koagulaatiokemikaalin annostusta muutettaessa näytteitä otettiin 4 per muutos, ja linjalta 4 otettiin kontrollinäytteitä. Koelinjana käytettiin flotaatio-suodatuksen linjaa 3 ja näytteet otettiin flotaatioaltaasta ja

hiekkasuodattimesta. Muutokset prosessiin tehtiin yleensä niin, että ensimmäiset näytteet otettiin seuraavana päivänä.

Alumiini- ja TOC-määritykset tehtiin ulkopuolisessa sertifioidussa laboratoriossa. Al- ja TOC-näytteet otettiin laboratorion toimittamiin kertakäyttöisiin näyteputkiin. Alumiini analysoitiin standardin SFS-EN ISO 11885:en mukaan ja TOC standardin SFS-EN 1484 mukaan. Analyysit tehtiin yleensä samana tai viimeistään seuraavana päivänä.

Sameus, pH ja alkaliniteetti analysoitiin vesilaitoksen käyttötarkkailulaboratoriossa. Näytteet analysoitiin päivittäin viimeistään 6 tuntia näytteenoton jälkeen. Vesinäytteet otettiin 0,5 litran muovisiin näytepulloihin. Alkaliniteetti määritettiin standardin SFS 3005 mukaan SI Analytics Titroline 5000 -laitteella, jossa täyttöliuoksena oli 3M KCl. Sameuden määrittämisessä käytettiin Hach 2110N IS Turbidimeter -laitetta, ja määrittämisessä käytetty standardi oli SFS-EN ISO 7027-1:2016. pH määritettiin PHM220-laitteella, jossa täyttöliuoksena oli kyllästetty KCl. pH-mittari kalibroitiin päivittäin. pH:n määrittämisessä käytettiin standardia SFS 3021. Hämmennysaltaaseen asennettu jatkuvatoiminen pH-mittari oli Endress+Hauser Liquiline CM444.

Orgaanisen aineen kokojakauma analysoitiin Tampereen teknillisessä yliopistossa HPLC-laitteella käyttäen kokoekskluusiokolonnia. Näytepisteet olivat raakavesi, otsonoitu vesi, selkeytetty vesi, hiekkasuodatettu vesi ja aktiivihiilisuodatettu vesi. Näytteitä otettiin kustakin pisteestä 6. Näytteet otettiin 0,25 l:n näytepulloihin, jotka oli pesty tislattulla vedellä ja huuhdeltu ultrapuhtaalla vedellä orgaanisen aineen jäämien poistamiseksi. Näytteenoton jälkeen vesinäytteet pakastettiin ja otettiin sulamaan analysointia edeltävänä päivänä.

Analyysi suoritettiin Kolehmainen (2009) kuvaaman metodin mukaan ilman hapon lisäämistä näytteeseen. Näytteet suodatettiin 0,45 μm :n suodattimen läpi, joten analyysi käsitteli vain liennuttua orgaanista ainetta. Analyysissä käytettiin UV-detektoria aallonpituuksilla 224, 254 ja 280 nm. Kaikki näytteet analysoitiin laitteella kahdesti. Näytteiden molekyylikokojakaumat määritettiin standardien avulla tehdyn kalibroitamisuuden ja näytteiden retentioaikojen perusteella. Käytetyt standardit olivat kooltaan 58, 2 200, 4 300, 6 800 ja 13 000 Da. Kaksi standardia (181 ja 1 400 Da) jätettiin kalibroitamisuorasta pois, koska standardien arveltiin sekoittuneen kokeiden aikana.

6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

Tässä luvussa esitetään astiakokeiden tulokset sekä flotaatio-suodatusyksikössä tehtyjen koeajojen ja HPSEC-analyysin tulokset. Astiakokeissa tutkittiin saostuksen optimaalista pH-arvoa muuttamalla pH-arvo hapolla tai emäksellä ja pitämällä koagulaatiokemikaalin annostus vakiona. Virtaamakoeajoissa tutkittiin flotaatio-suodatuksen puhdistustulosta eri virtaamalla laitoksen koko kapasiteetti huomioiden. Koagulaatiokemikaalin annostusta pienennettiin suurilla virtaamalla tarkoituksena selvittää, vaikuttaako pienempi kemikaalimäärä ja noussut koagulaation pH-arvo saostustuloksiin. Hiilidioksidin annostusta muutettiin, sillä se vaikuttaa koagulaation pH-arvoon. Koeajoja tehtiin hiilidioksidin annostusta pienentämällä, jolloin koagulaatioon saatiin korkeampi pH-arvo. HPSEC-analyysillä selvitettiin orgaanisen aineen kokojakauma ja tutkittiin eri fraktioiden poistumista puhdistusprosessin aikana. Lisäksi laitoksen puhdistustehokkuutta, erityisesti orgaanisen aineen suhteen, verrataan kirjallisuudesta saatuihin arvoihin.

6.1 Astiakokeet

Astiakokeilla (jar test) tutkittiin saostuksen optimaalista pH-arvoa lisäämällä veteen joko natriumhydroksidia (0,01M) tai suolahappoa (0,01M). PAXin annostus pidettiin vakiona (37,5 ml/m³). Ennen jatkuvatoimisen pH-mittauksen asentamista hämmennysaltaisiin saostuksen pH-arvoa ei ole mitattu säännöllisesti. Koeajojen aikana normaalitilanteessa saostuksen pH-arvo oli hieman yli 6 (6,02–6,12), ja astiakokeissa tarkoituksena oli testata saostuksen toimintaa tätä pienemmillä ja suuremmilla pH-arvoilla.

Vertailtaessa eri pH-arvoilla saatuja tuloksia (taulukko 4) nähdään, että kaikissa kolmessa astiakoesarjassa alumiini ja orgaaninen aines poistuivat paremmin ja sameus väheni, kun pH-arvoa nostettiin. Esimerkiksi koesarjassa 1 TOC-pitoisuuden poistotehokkuus pH:lla 5,35 oli 36 % ja pH:n noustua 6,48:aan poistotehokkuus oli 40 %. Kuten taulukosta nähdään, koagulaatiokemikaalin lisäys vaikuttaa alumiinipitoisuuden lisäksi myös sameuteen eli sameus on suurempi selkeytetyssä vedessä kuin otsonoidussa vedessä. Alumiinipitoisuutta tai sameutta ei mitattu heti koagulaatiokemikaalin lisäyksen jälkeen, joten vastaavaa poistotehokkuuden muutosta ei voida näiden parametrien osalta tehdä. pH-arvon nostaminen astiakokeissa käytettyjä arvoja suuremmaksi voisi tuottaa vieläkin paremman saostustuloksen, mutta tätä ei testattu astiakokeissa, sillä näin korkean pH-arvon käyttäminen flotaatio-suodatuksessa vaatisi suuren pH-arvon nostamisen nykyiseen pH-arvoon verrattuna.

Taulukko 4. Astiakokeiden selkeytetyn veden alumiini- ja TOC-pitoisuus, sameus ja alkaliniteetti eri pH-arvoilla koagulaatiokemikaalin (PAX-XL100) annostuksella 37,5 ml/m³.

Koesarja	Näyte	pH	Al (µg/l)	TOC (mg/l)	Sameus (NTU)	Alk. (mmol/l)
1	Otsonoitu	6,69	-	9,0	1,40	0,50
1	1	5,35	2400	5,8	3,44	0,10
1	2	5,65	2000	5,6	2,72	0,17
1	3	6,17	1700	5,5	1,64	0,17
1	4	6,48	1100	5,4	1,25	0,39
2	Otsonoitu	6,60	-	10,0	1,54	0,55
2	1	5,15	2800	6,1	2,96	0,11
2	2	5,40	2700	6,0	2,36	0,10
2	3	6,04	1900	5,8	1,89	0,24
2	4	6,34	1200	5,3	1,15	0,36
3	Otsonoitu	6,43	49	9,0	0,91	-
3	1	6,27	1800	5,6	1,95	-
3	2	6,46	1100	4,6	0,65	-
3	3	6,65	460	4,7	0,51	-
3	4	6,99	490	4,7	0,37	-

Optimaalista pH-arvoa saostukselle ei onnistuttu kokeilla määrittämään. Alumiini- ja TOC-pitoisuus sekä sameus kaikki poistuivat paremmin korkeammassa pH-arvossa. Tavallisesti optimiarvo näkyy esimerkiksi sameuden ja orgaanisen aineen pienimpänä pitoisuutena ja pH:n noustessa liikaa pitoisuudet lähtevät nousuun (Crittenden et al., 2012). Koska saostukselle parhaita pH-arvoa ei onnistuttu määrittämään, ei astiakokeiden avulla tutkittu optimaalista koagulaatiokemikaalin määrää. Astiakokeiden perusteella voidaan kuitenkin sanoa, että flotaatio-suodatuksen alumiinijäämää voitaisiin todennäköisesti pienentää nostamalla saostuksen pH-arvoa. pH-arvoa voitaisiin nostaa esimerkiksi syöttämällä natriumhydroksidia otsonoinnista saostukseen tulevaan veteen tai ottaa uudelleen käyttöön alkualkalointi, jolloin hiilidioksidin lisäksi prosessin alkuun syötettäisiin myös kalkkiliuosta.

Tietyn pH-arvon saavuttaminen astiakokeissa osoittautui hankalaksi. Otsonoidun veden pH-arvo vaihtelee, joten pH-muutokseen tarvittavan emäs- tai happomäärän määrittämisessä käytetyllä vedellä oli eri pH-arvo kuin vedellä, jolla varsinaiset astiakokeet tehtiin. Tarkoituksena oli tarkastella koagulantin käyttäytymistä ja saostustulosta laajalla pH-arvojen skaalalla eikä tietyllä pH-arvolla, joten tarkan pH-arvon saavuttaminen ei ollut oleellista kokeissa.

Kuten muidenkin koagulanttikemikaalien kohdalla, PACl:n annostus on tapauskohtaista ja riippuu käsiteltävän veden laadusta. Polyalumiinikloridin annostusten vertailu suoraan ei ole mahdollista, sillä saatavilla olevat PACl:t vaihtelevat alumiini-

pitoisuuksiltaan välillä 10–22 % Al_2O_3 . Siksi vertailu tehdään yleensä ilmaisemalla koagulantin annostus alumiinipitoisuutena eli mg Al/l. (Pernitsky ja Edzwald, 2006) Nokian tekopohjavesilaitoksen esikäsittelyä tutkineessa diplomityössä yhtenä vaihtoehtona oli koagulaatio PACl:lla. Paras DOC-poistuma astiakokeissa saatiin annostuksella 7,36 mg Al/l koagulantilla, jonka ominaisuudet ovat hyvin lähellä Viitaniemessä käytettyä PACl:ia. (Ränkman, 2010) Taulukon 1 tietojen mukaan tämän työn astiakokeissa käytetty koagulantin määrä alumiiniksi muutettuna oli 4,9 mg/l, eli Nokian tekopohjavettä tutkineessa työssä paras tulos saatiin huomattavasti suuremmalla koagulanttiannostuksella.

Toisessa koejärjestelyssä tutkittiin raakavettä, jolla oli pieni sameus (0,72 NTU) ja korkea TOC-pitoisuus (6,1 mg/l). Orgaanisen aineen tehokkaaseen poistamiseen vaadittiin 0,8 mg Al/mg TOC. Tulokset viittasivat siihen, että pH-arvolla 6,2 partikkelien destabilointi ja flokkien muodostuminen ei tapahtunut ennen kuin koagulanttiannostus ylitti 4 mg Al/l. Kokeessa käytettiin korkeaemäksistä polyalumiinikloridia. (Pernitsky ja Edzwald, 2006) Viitaniemessä käytetty koagulanttiannostus suhteutettuna raakaveden TOC-pitoisuuteen vaihteli koeajojakson aikana välillä 0,33–0,48 mg Al/mg TOC, eli annostus oli huomattavasti alhaisempi kuin mikä vaadittiin TOC:in poistamiseen korkeaemäksisellä PACl:lla tehdyssä tutkimuksessa.

Yllä kuvattujen tutkimusten raakavedet voivat olla hyvinkin erilaisia Tuomiojärven veteen verrattuna, joten vertailusta ei voida päätellä, että Viitaniemessä käytetty koagulanttiannostus olisi liian alhainen orgaanisen aineen tehokkaaseen poistamiseen. Sopivaa koagulanttiannostusta kannattaa kuitenkin selvittää tarkemmin, sillä humusta sisältävät raakavedet vaativat yleensä suspendoituneita partikkeleita suuremman koagulanttiannostuksen (Jiang ja Graham, 1998). Jos koagulaatiokemikaalin annostus osoittautuu astiakokeissa liian pieneksi, koagulantin annostusta ei todennäköisesti voida nostaa ilman koagulaation pH-arvon nostamista, sillä koagulantin annostuksen nostaminen laskee pH-arvoa (Duan ja Gregory, 2002).

6.2 Koeajot virtaaman muutoksilla

Virtaamakoeajoissa laitoksen flotaatio-suodatuksen toimintaa tutkittiin 8 eri virtaamalla välillä 45–300 $\text{m}^3/\text{h}/\text{linja}$ (kuva 8). Virtaamat valittiin minimi- ja maksimivirtaamien mukaan, sillä 45 m^3/h on pienin ja 300 m^3/h on suurin virtaama, joka voidaan ajaa yhden linjan läpi. Flotaatio-suodatusta ajetaan yksikön mitoitusvirtaamaan nähden pienillä virtaamilla: normaalivirtaama on 75 $\text{m}^3/\text{h}/\text{linja}$, kun mitoitusvirtaama on 250 m^3/h . Tästä syystä mielenkiinto kohdistui erityisesti prosessin toimintaan pienillä virtaamilla (45–100 $\text{m}^3/\text{h}/\text{linja}$).

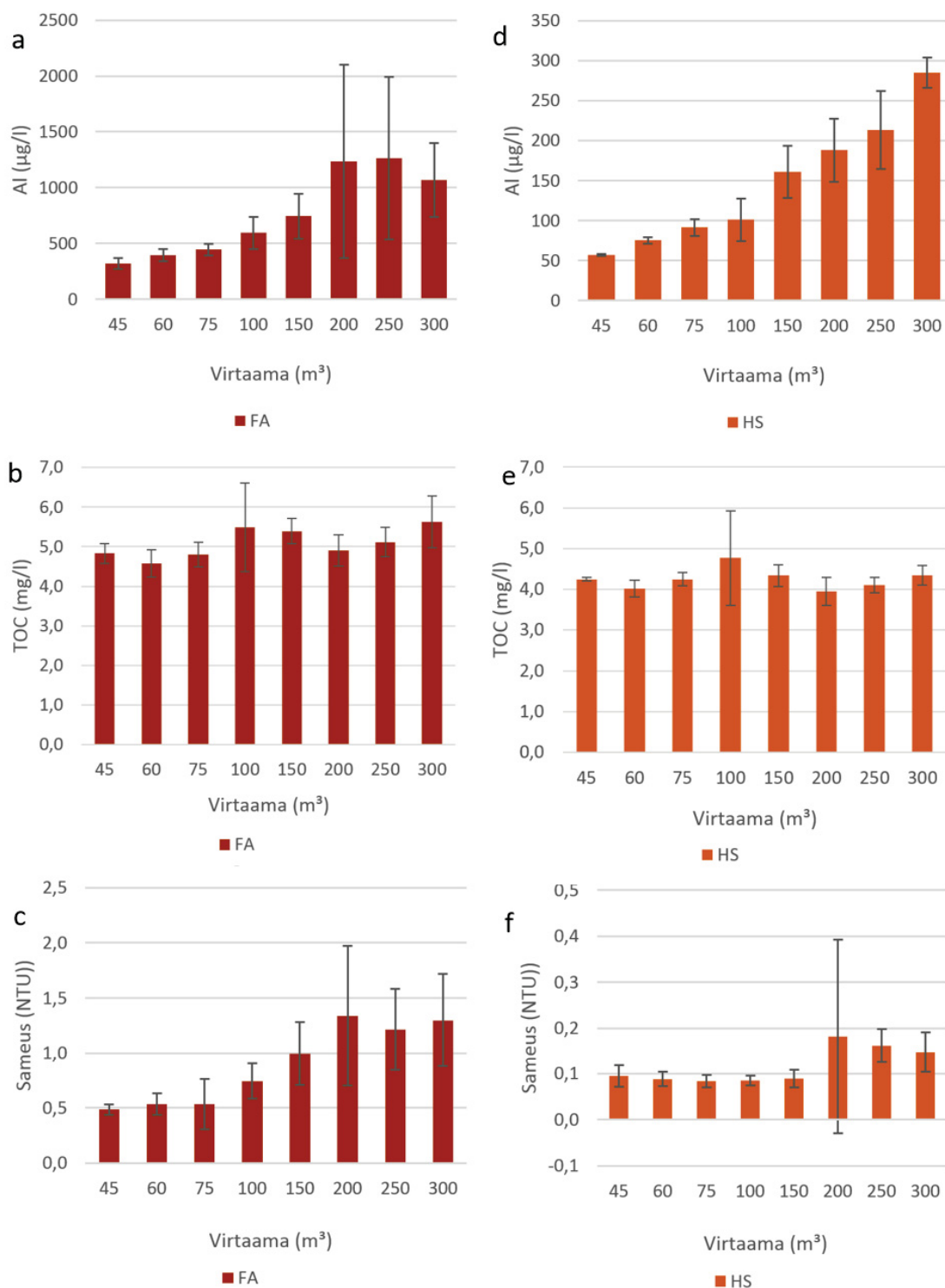
Koeajon aikana muutettiin ainoastaan virtaamaa, ja koagulaatiokemikaalin syöttösuhde ja dispersioveden virtaama pidettiin vakiona. Koagulaatiokemikaalin syöttömäärä muuttuu virtaaman mukaan, jolloin annostus kuutiota kohden on aina sama, mutta dispersioveden syöttö on vakio (n. 25–30 $\text{m}^3/\text{h}/\text{linja}$) virtaamasta riippumatta.

Vertailtaessa selkeytetyn (kuva 8a) ja hiekkasuodatetun veden (kuva 8d) alumiinijäämiä eri virtaamilla nähdään, että alumiinipitoisuudet olivat alhaiset pienillä virtaamilla ja virtaamaa nostettaessa myös alumiinijäämät olivat suuremmat. Hiekkasuodatetussa vedessä alumiinipitoisuudet pysyivät suhteellisen alhaisina aina virtaamaan 100 m³/h asti, jolloin suurin yksittäinen pitoisuus oli 140 µg/l. Talousvesiasetuksen mukainen laatusuositus alumiinipitoisuudelle on 200 µg/l (Valvira, 2016). Keskiarvojen perusteella tämä ylittyi vasta virtaamalla 250 m³/h, mutta yksittäisissä näytteissä jo virtaamalla 200 m³/h. Laitoksella on käytössä aktiivihiihluosuodatus, joka poistaa alumiinia hyvin tehokkaasti. Virtaamakoeajojen aikana aktiivihiihluosuodatetusta vedestä otettiin yksi näyte jokaista muutosta kohti. Yleensä alumiinipitoisuus oli alle 20 µg/l ja korkeimmillaankin vain 23 µg/l. Eli aktiivihiihluosuodatusen ollessa käytössä talousvesi täyttää alumiinille asetetun laatuvaatimuksen, vaikka flotaatio-suodatusta ajettaisiin suurillakin virtaamilla.

Talousvesiasetuksen mukaan, jos talousveden laatu ei ole suosituksen mukainen, on selvitetävä aiheuttaako laadun heikkeneminen terveyshaittoja. Jos talousvedeen voi liittyä terveyshaittoja, on ryhdyttävä korjaustoimenpiteisiin. Lisäksi veden käyttäjiä on tiedotettava siitä, että vesi ei täytä laatusuosituksia. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015, 2015) Eli vaikka alumiinipitoisuus ajoittain ylittäisi laatusuositusarvon, ei tämä välttämättä edellytä toimenpiteitä.

Kuvaajissa 8b ja 8e näkyvät selkeytetyn ja hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuudet. Orgaaninen aines poistuu parhaimmin virtaamalla 60 ja 200 m³/h. Tulokset näillä virtaamilla ovat hyviä sekä flotaatioaltaassa että hiekkasuodatetussa vedessä, kun pitoisuuksia verrataan muihin virtaamiin. Pintakuormat ovat tällöin 1,03 m/h ja 3,4 m/h, kun normaalitilanteen pintakuorma on 1,29 m/h ja mitoitusvirtaaman 4,3 m/h. Heikoimman suodatustuloksen antaa virtaama 100 m³/h. Normaalitilanteessa (75 m³/h) orgaaninen aines poistuu kohtuullisesti muihin virtaamiin nähden sekä selkeytyksessä ja suodatuksessa. Erot eri virtaamien välillä ovat pieniä, sillä TOC-pitoisuuden vaihteluväli selkeytetyssä vedessä on vain 4,6–5,6 mg/l ja hiekkasuodatetussa vedessä 4,0–4,8 mg/l.

Virtaamakoeajojen tulokset sameuden osalta nähdään kuvissa 8c ja 8f. Selkeytetyssä vedessä sameudet pysyvät alhaisina pienillä virtaamilla, mutta kasvavat virtaamaa nostettaessa. Hiekkasuodatetussa vedessä vaihtelu tulosten välillä on erittäin pientä aina 200 m³/h:een asti, jolloin sameus nousee alle 0,10 NTU:sta välille 0,15–0,18 NTU. Selkeytetyn veden osalta sameustulokset ovat yhteneviä alumiinipitoisuuksien kanssa. Sameuden kasvu Al-pitoisuuden kanssa ei ole yllättävää, sillä korkeat alumiinipitoisuudet yhdistetään korkeaan sameuteen (Kimura et al., 2013). Talousvesiasetuksen laatusuosituksen verrattuna hiekkasuodatetun veden sameus on vähäistä: normaaliajotavalla sameus on alle 0,1 NTU, kun laatusuositus sameudelle on alle 1,0 NTU.



Kuva 8. Selkeytetyn veden (FA) alumiinipitoisuus (a), TOC-pitoisuus (b) ja sameus (c), sekä hiekkasuodatetun (HS) veden alumiinipitoisuus(d), TOC-pitoisuus (e) ja sameus (f) eri virtaamilla keskihajontoineen. Virtaamilla 45, 60, 75, 250 ja 300 m³/h n=6 ja virtaamilla 100–200 m³/h n=10.

Suurilla virtaamilla ilmenneisiin korkeisiin alumiinipitoisuuksiin ja sameuteen on todennäköisesti syynä ongelma flokin muodostumisen kanssa, mikä liittyy pikase-

koituksen ja hämmennyksen muuttuneeseen virtaamaan. Pikasekoituksessa ja hämmennyksessä ei ole kummassakaan mekaanista sekoitusta. Koagulaatiokemikaali syötetään v-padon kaatoon, jolloin kemikaali sekoittuu v-padossa ja veden törmätessä hämmennysaltaan pohjaan, ja hämmennys taas tapahtuu yli- ja alivirtausseinien avulla. Mekaaninen sekoitus voisi olla parempi vaihtoehto koagulaatiossa, koska tällöin tehokkuutta voisi säätää virtaaman mukaan, mutta sekoitustavan muuttaminen vaatisi suuria muutoksia nykyiseen prosessiin.

Sekoitus- ja hämmennysolosuhteet ovat siis riippuvaisia virtaamasta. Jos pikasekoitus ei ole riittävä, kemikaali ei leviä tasaisesti ja partikkelit eivät destabiloidu eivätkä voi flokata (Zhang et al., 2016). Epäonnistunut koagulaatio näkyy myös floataatiossa: jos partikkelin pintavaraus ei ole neutraloitunut, ilmakuplat eivät kiinnity flokkeihin ja nosta niitä pinnalle (Ainali et al., 2001). Toisaalta, jos taas hämmennys ei ole riittävä, destabiloituneet partikkelit eivät kohtaa toisiaan eivätkä muodosta isompia flokkipartikkeleita. Hämmennys voi myös olla liian voimakasta. Tällöin jo muodostuneet flokkipartikkelit rikkoutuvat ja voivat olla liian pieniä poistettavaksi selkeytyksessä ja suodatuksessa (Davis, 2010).

Optimivirtaamat voivat olla eri pikasekoituksella ja hämmennyksellä. Tämä voisi osaltaan selittää sen, että TOC-pitoisuuden vaihtelu virtaaman mukaan oli vähäistä verattuna alumiinipitoisuuksiin tai sameuteen, jotka olivat selvästi suuremmat isoilla virtaamilla. Tämä tarkoittaa, että orgaanisen aineen poistuminen on vähemmän riippuvaista virtaamasta kuin epäorgaanisten partikkelien.

Selkeää syytä sille, miksi TOC-pitoisuudet olivat muita virtaamia korkeammat minimi- ja maksimivirtaamilla ja virtaamalla 100 m³/h ei löytynyt. Keskihajonta oli selvästi suurempi virtaamalla 100 m³/h muihin virtaamiin nähden sekä selkeytetys- että hiekkasuodatetussa vedessä, mikä tarkoittaa, että korkeampi keskiarvo voi johtua poikkeavista tuloksista. Toisaalta pitoisuudet muuttuvat samalla tavalla sekä selkeytyksessä että hiekkasuodatuksessa. Jos korkeammat pitoisuudet johtuisivat huonosti toimivasta floataatiosta, flokkipartikkelit jäisivät todennäköisesti hiekkasuodattimeen. Koska partikkelit menevät tietyillä virtaamilla läpi sekä floataatiosta että hiekkasuodattimesta, ongelma esiintyy aiemmin, joko koagulaatiossa tai flokkulaatiossa.

Flotaatio-suodatusyksikössä suoritettiin kesällä 2016 tätä työtä pohjustavia koeajoja, joilla haluttiin selvittää vaikuttaako virtaama yksikön puhdistustulokseen. Tulokset löytyvät liitteestä 1. Koeajot olivat suppeammat tässä työssä tehtyihin koeajoihin verrattuna, sillä näytteitä otettiin 4 jokaista virtaamamuutosta kohti. Kesän koeajojen aikana selkeytetyn veden lämpötilan vaihteluväli oli 18,8–23,5 °C ja hiekkasuodatetun veden 18,6–21,7 °C, kun varsinaisissa koeajoissa, jotka suoritettiin talvella 2017, floataatioaltaan lämpötila vaihteli 3,8–4,4 ja hiekkasuodatetun veden 3,5–4,2 °C:een välillä. Lämpötilalla on merkitystä sekä koagulaatiossa että flokkulaatiossa. Alumiinipohjainen koagulantti toimii parhaiten pH-arvossa, jossa sen liukoisuus on pienimmillään ja tämä pH-arvo on riippuvainen lämpötilasta. Flokkulaatiossa lämpötilan vaikutus näkyy esimerkiksi nopeusgradientin kautta. Nopeusgradientti on

riippuvainen veden viskositeetista, joka vaihtelee lämpötilan mukaan. (American Water Works Association, 2010)

Kesän 2016 koeajoissa verrattaessa alumiinipitoisuuksia eri virtaamilla olivat pitoisuudet selvästi korkeammat suurilla virtaamilla selkeytetyssä vedessä. Hiekkasuodatetussa vedessä tulokset olivat vaihtelevampia eikä niin selvää pitoisuuksien kasvua korkeilla virtaamilla ilmennyt. Orgaaninen aines poistui selkeytyksessä ja suodatuksessa parhaimmin virtaamilla 75 m³/h ja 240 m³/h. Verrattaessa kesän ja talven koeajojaksoja korkeimmat ja matalimmat TOC-pitoisuudet saavutettiin eri virtaamilla. Yhtenäistä molemmilla koeajojaksoilla oli se, että TOC-pitoisuus ei muuttunut virtaaman mukaan vaan parhaimmat tulokset on saatu minimivirtaamaa hiekan suuremmalla ja maksimivirtaamaa pienemmällä virtaamalla. Kaikissa kuvaajissa näkyy myös korkeat TOC-pitoisuudet niin sanotuilla keskimääräisillä virtaamilla, kesällä virtaamalla 100–180 ja talvella virtaamalla 100–150 m³/h. Kesän koeajotulokset ovat samansuuntaisia kuvissa 8a, 8b, 8d ja 8e esitettyjen tuloksien kanssa, joten virtaaman muutokset vaikuttavat alumiini- ja TOC-pitoisuuksiin samankaltaisesti lämpimän ja kylmän veden aikaan.

Kuten edellisessä luvussa mainittiin, aktiivihiilialtaiden huuhteluvesi johdetaan takaisin prosessin alkuun ja tätä ei huomioitu huuhtelujärjestelyissä virtaamakoeajojen aikana. Tämä aiheutti sen, että virtaamakoeajoissa joko selkeytetyn tai hiekkasuodatetun veden näytteessä on todennäköisesti mukana hiilialtaan huuhteluvettä. Huuhtelun kesto sekä huuhteluveden virtaama vaihtelee jokaisen hiilialtaan kohdalla. Virtaamat vaihtelevat välillä 230–500 m³/h ja huuhtelun kesto vaihtelee 30–50 min välillä. Jos raakaveden otto on 300 m³/h ja huuhteluveden virtaama on esimerkiksi 480 m³/h 45 minuutin ajan, huuhteluveden osuus on merkittävä flotaatio-suodatukseen tulevasta vedestä. Jos näytteenotto on sattunut kohdalle, jolloin vesi on suureksi osaksi huuhteluvettä, sillä on ollut vaikutusta tuloksiin. Lisäksi viipymäaikojen määrittäminen tarkasti selkeytyksessä ja suodatuksessa on erittäin hankalaa. Koska aktiivihiilen huuhteluvesiä sisältäneiden tulosten tunnistaminen varmasti ei ollut mahdollista, kaikki tulokset säilytettiin.

Raakavedestä ja otsonoidusta vedestä analysoitiin alumiinipitoisuus muutamia kertoja. Taulukossa 5 esitetään alumiinianalyysien tulokset. Koeajojen alkupuolella, jolloin aktiivihiilisuodatuksen huuhteluja ei kontrolloitu, raakavedestä ja otsonoidusta vedestä mitattiin erittäin suuria alumiinipitoisuuksia. Hyvin todennäköinen syy tälle on aktiivihiilisuodattimien huuhtelu. Aktiivihiili poistaa merkittävän osan alumiinista, kuten luvussa 6.2 esitettiin. Nähtävästi osa hiilisuodattimeen jäävästä alumiinista poistuu suodatinta huuhdeltaessa ja palautuu takaisin prosessiin.

Taulukko 5. Raakaveden (RV) ja otsonoidun veden (O₃) alumiinipitoisuus

Päivämäärä	Alumiini (µg/l)	
	RV	O ₃
25.1.	38	62
2.2.	1100	-
6.2.	-	630
9.2.	66	49

Virtaamakoeajon aikana hiilien huuhtelu tehtiin aamuisin ennen näytteenottoa. Koska näytteenotoilla oli noin kahden tunnin väli, voidaan olettaa, että päivittäin yhdessä, joko selkeytetyn tai hiekkasuodatetun veden, näytteessä on mukana huuhteluvettä. Tyypillisesti päivässä otettiin kolme näytettä, ja yhdestä virtaamamuutoksesta otettiin näytteitä kahtena päivänä. Eli yhden virtaaman 6 otetusta näytteestä 2 saattaa sisältää merkittävän osan aktiivihielen huuhteluvettä. Virtaamalla 100, 150 ja 200 m³/h otettiin 4 lisänäytettä seuraavien koeajojen aikana, jotka on huomioitu kuvan 8 tuloksissa. Tällöin kyseisillä virtaamilla edustavia näytteitä on 8/10, joka antaa huomattavasti luotettavamman tuloksen.

Aktiivihielten huuhteluveden palautuminen kiertoon on todennäköisesti vaikuttanut osaan kuvan 8 tuloksista, mikä näkyy keskihajonnoissa. Keskihajonta oli erityisen suurta kuvaajassa 8a virtaamalla 200 ja 250 m³/h. Kuvaajassa esitetään virtaamakoeajojen alumiinipitoisuus selkeytetystä vedestä. Samoilla virtaamilla keskihajonta on suurta myös hiekkasuodatetussa vedessä. Hajonta tuloksissa oli suurta myös virtaamakoeajojen sameustuloksissa kyseisillä virtaamilla (kuvat 8c ja 8f).

Prosessiin palautuvan alumiinin määrää voisi pienentää tehostamalla koagulaatioflokulaatiota, jolloin isompi osa alumiinista poistuisi joko flotaatiossa tai hiekkasuodattimessa. Aktiivihielisuodattimien huuhteluvesi olisi mahdollista johtaa myös Tuomiojärveen. Raakavesipumppaamoon tulevan huuhteluveden määrä on suuri huuhtelun ajan (30–50 min), mutta vuorokausitasolla prosessiin takaisin tulevan veden määrä on pieni. Tästä johtuen huuhteluveden vaikutusta prosessiin on pidetty vähäisenä ja huuhteluveden johtamista takaisin prosessiin ei ole pidetty ongelmana.

6.3 Koeajot eri koagulaatiokemikaalin annostuksella

Koelinjan toimintaa testattiin koagulaatiokemikaalin eri määrillä. PAXin kaltaisen matalaemäksisen PACl:n teoreettinen koagulaation optimi-pH on kylmällä vedellä noin 6,7 (Pernitsky ja Edzwald, 2003), johtuen siitä, että koagulantin liukoisuus on pienimmillään tässä pH-arvossa (American Water Works Association, 2010). Normaalitylanteessa Viitaniemessä koagulaation pH on lähellä 6:tta, eli huomattavasti optimaalista alhaisempi. pH-arvoa ei myöskään säädetä veden lämpötilan mukaan, mikä vaikuttaa koagulantin liukoisuuteen ja toimintaan (Pernitsky ja Edzwald, 2003).

PACl:n pH-arvoa laskevan vaikutuksen vuoksi koeajoissa ei lisätty PAXin annostusta normaalitilanteesta vaan kemikaalin annostusta ainoastaan vähennettiin. Kemiikaalimäärän pienentämistä kokeiltiin kolmella eri virtaamalla. Virtaamakoeajoissa selkeytetyn veden alumiinipitoisuus kasvoi virtaamaa nostettaessa, mutta orgaanisen aineen määrä ei lisääntynyt merkittävästi. Tämän vuoksi haluttiin kokeilla poistuisiko orgaaninen aines suuremmilla virtaamilla (100–200 m³/h), vaikka käytettiin pienempää koagulaatiokemikaalin annostusta.

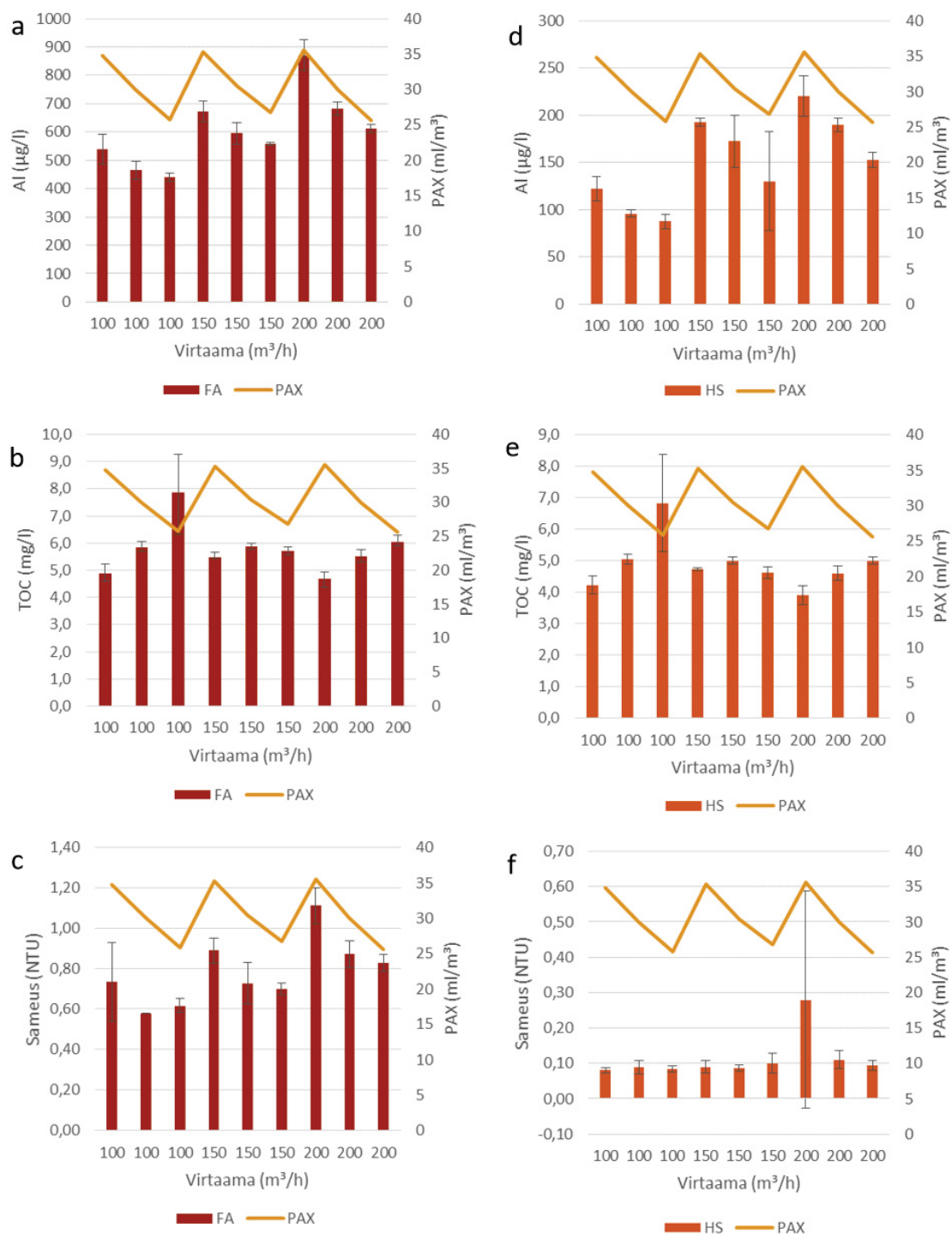
Taulukosta 6 nähdään hämmennysaltaan pH-arvon vaihtelu eri PAXin annostelulla. Pienennettäessä PAXin annostusta pH-arvo kasvaa. Suurimmalla annostuksella pH-arvon mediaani oli 6,04 ja pienimmällä 6,18. PAXin annostus normaalitilanteessa on 33–36 ml/m³, joka tarkoittaa taulukon 1 tietojen perusteella Al³⁺-annostusta 4,5 g/m³. Pienimmällä annostuksella (26–27 ml/m³), Al³⁺-annostus oli noin 3,4 g/m³.

Taulukko 6. Koagulaatiokemikaalin (PAX XL-100) syötön vaikutus hämmennysaltaan pH-arvoon ($n=12$).

PAX (ml/m ³)		pH	
Vaihteluväli	Keskiarvo	Vaihteluväli	Mediaani
33–36	35	6,02–6,12	6,04
30	30	6,04–6,21	6,12
26–27	26	6,16–6,27	6,18

Kuvassa 9 esitetään koeajotulokset koagulaatiokemikaalin annostuksen muutoksista eri virtaamilla. Alumiinipitoisuudet ovat suurempia isoilla virtaamilla sekä selkeytettyssä (kuva 9a) että hiekkasuodatetussa vedessä (9d), mikä todettiin jo virtaamakoeajoissa. Kun PAXin annostusta pienennettiin, myös alumiinipitoisuudet olivat pienemmät selkeytettyssä ja hiekkasuodatetussa vedessä normaaliin PAX-annostukseen verrattuna. Alumiinia ei säännöllisesti mitattu raakavedestä, sillä pitoisuudet raakavedessä ovat niin pieniä, että ne eivät vaikuta tuloksiin. Pienemmät alumiinipitoisuudet voivat johtua joko siitä, että alumiinia syötettiin vähemmän tai siitä, että alumiini poistui paremmin korkeammassa pH-arvossa. pH-arvo vaikuttaa saostustulokseen merkittävästi, sillä koagulaatiokemikaalin tuottamat eri hydrolyysilajit vaihtelevat pH-arvon mukaan (Wang et al., 2004) ja eri lajeilla on eri koagulaatiotehokkuus (Yan et al., 2008a). Alumiinin annostus muuttui noin 1 mg/l pienimmän ja suurimman testatun koagulanttiannostuksen välillä. Selkeytetyn veden alumiinipitoisuus vaihteli välillä 0,44–0,87 mg/l eli alumiinin pienempi annostus on voinut vaikuttaa merkittävästi alumiinijäämien pienentymiseen.

Kuvissa 9b ja 9 havainnollistetaan TOC-pitoisuus eri virtaamilla ja eri kemikaalin annostuksilla selkeytetyn veden ja hiekkasuodatetun veden osalta. TOC-pitoisuudet olivat suuremmat sekä selkeytettyssä vedessä että hiekkasuodatetussa vedessä pienimmällä PAX-annostuksella. Tämä ilmeni virtaamilla 100 ja 200 m³/h, virtaamalla 150 m³/h tulokset olivat tasaisemmat. Kun PAXin annostusta pienennettiin



Kuva 9. Selkeytetyn veden (FA) alumiinipitoisuus (a), TOC-pitoisuus (b) ja sameus (c) sekä hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (d), TOC-pitoisuus (e) ja sameus (f) eri virtaamilla ja eri PAXin annostuksilla.

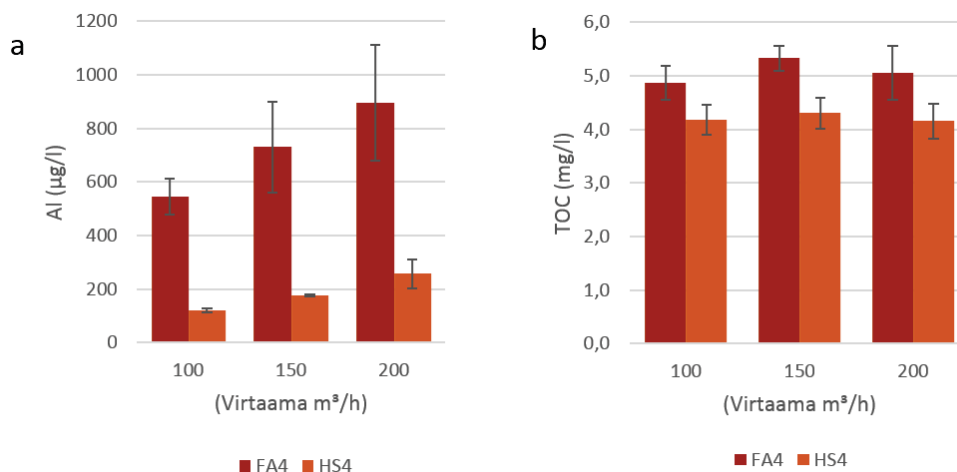
normaalitilanteesta (33–36 ml/m³) annostukseen 26–27 ml/m³ selkeytetyn veden TOC-pitoisuus kasvoi 60 % virtaamalla 100 m³/h ja 28 %.

Syynä sille, että TOC-pitoisuudet olivat suuremmat pienemmällä PAX-annostuksella on todennäköisesti liian pieni koagulantin annostus, sillä humus-yhdisteet vaativat korkean koagulanttiannostuksen suspendoituneisiin partikkeleihin verrattuna (Jiang ja Graham, 1998). Korkeampi pH-arvo voisi myös vaikuttaa TOC:in poistumiseen negatiivisesti, mutta todennäköisemmin syynä on koagulanttiannostus, sillä pH-arvolla ei ollut vaikutusta TOC-pitoisuuteen hiilidioksidikoeajoissa (luku 6.4).

Sameuden osalta tulokset nähdään kuvissa 9c ja 9f. Selkeytetyssä vedessä sameustulokset ovat suurempia kun virtaamaa nostetaan, mikä nähtiin jo virtaamakoeajoissa. Kun kemikaaliannostusta pienennetään, sameus pienenee kahdella virtaamalla kolmesta. Hiekkasuodattimessa erot tasaantuvat ja yhtä piikkiä lukuunottamatta erot ovat erittäin pieniä. Selkeytetyn veden sameustulokset ovat hyvin samanlaisia alumiinitulosten kanssa, mutta erilaisia kuin orgaanisen aineen tulokset: pienemmällä kemikaaliannostuksella sameus on pienempi vaikka TOC-pitoisuudet ovat suuremmat. Tästä voidaan päätellä, että merkittävä osa sameudesta johtuu epäorgaanisista partikkeleista. Sameutta aiheuttavien partikkelien tehokkaampi poistuma voi johtua lievästi nousseesta pH-arvosta.

Toinen mahdollinen selitys on, että koagulantin normaaliannostelu on epäorgaanisten partikkelien kohdalla liian iso. Koagulaation pH-arvosta johtuen partikkelien destabilointimekanismina on todennäköisesti varauksen neutralointi (Jiang ja Graham, 1998), jolloin koagulantin yliannostus aiheuttaa partikkelien pysymisen varautuneina eivätkä partikkelit flokkaa (Benjamin ja Lawler, 2013). Annostuksen pienentyessä partikkelien destabilointi toimisi paremmin ja sameus pieneneisi.

Muutettaessa linjan 3 koagulanttiannostusta otettiin näytteitä myös linjalta 4, jossa koagulantin syöttö pidettiin normaalitilassa. Kuvassa 10 näkyy linjan 4 TOC- ja alumiinipitoisuudet kolmella eri virtaamalla. Kuten virtaamakoeajoissa nähtiin linjan 3 kohdalla, myös linjan 4 alumiinipitoisuudet kasvavat virtaamaa nostettaessa. TOC-pitoisuudet sen sijaan pysyvät hyvin tasaisina. Linjalla 3 TOC-pitoisuudet kasvoivat koagulanttiannostuksen pienentyessä virtaamalla 100 ja 200 m³/h. Linjan 4 tulokset varmistavat, että TOC-pitoisuuksien kasvun syynä ei ollut esimerkiksi vaihtelu raakaveden laadussa vaan koagulanttikemikaalin annostus.



Kuva 10. Linjan 4 selkeytetyn veden (FA) ja hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (a) ja TOC-pitoisuus (b) eri virtaamilla koagulantin annostuksen pysyessä vakiona.

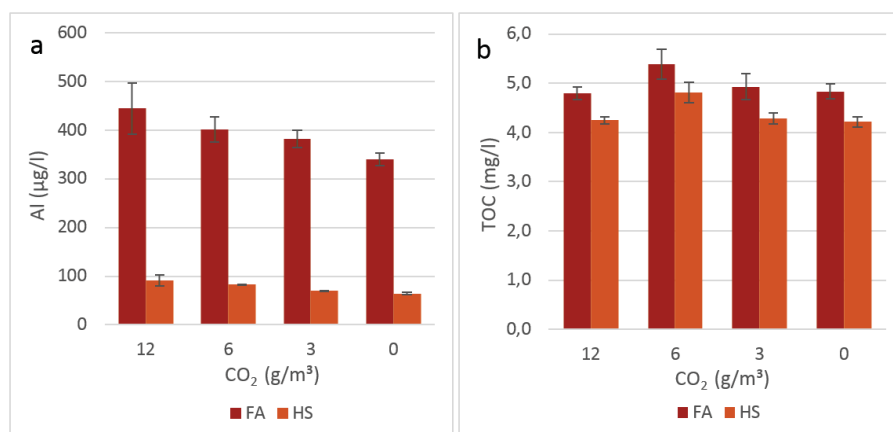
Rautapohjainen koagulaatiokemikaali poistaisi humusta polyalumiinikloridia paremmin ja tämä kasvattaisi aktiivihiihluodattimien käyttöjaksoja (Pöyry Environment Oy, 2009). Nykyään aktiivihiihet regeneroidaan tai vaihdetaan 2–3 vuoden välein riippuen aktiivihiihluodattimen mikrobiologisesta laadusta ja orgaanisen aineen määrästä (Puttonen, 2017). Kemikaalin vaihtoa ja sen kustannuksia on selvitetty konsultin toimesta vuosina 2006 ja 2009 (Jaakko Pöyry Infra, 2006; Pöyry Environment Oy, 2009), mutta toimenpiteisiin ei ole ryhdytty. Koagulantin vaihto edellyttäisi esimerkiksi flotaatio-suodatuksen pinnoitusta matalan pH:n aiheuttaman korroosioriskin vuoksi (Jaakko Pöyry Infra, 2006). Kuten teoriaosuudessa esitettiin, myös polyalumiiniklorideja on eri tyyppisiä. Laitoksella on käytössä matalaemäksinen PACl, mutta vedentuotannossa voidaan käyttää keski- ja korkeaemäksisiä polyalumiiniklorideja. Vaihtaminen keski- tai korkeaemäksiseen koagulaatiokemikaaliin ei kuitenkaan ole järkevää nykyisellä prosessilla, sillä tämä vaatisi entistä korkeampaa pH-arvoa koagulaatiossa. Esimerkiksi korkeaemäksisen PACl:n optimaalinen pH-arvo kylmässä vedessä on jopa 6,8 (Pernitsky ja Edzwald, 2003).

6.4 Koeajot hiilidioksidin annostuksen muutoksilla

Hiilidioksidi syötetään Viitaniemen pintavesilaitoksella heti raakavesipumppaamon jälkeen. Tarkoituksena on yhdessä kalkkiveden kanssa nostaa veden alkaliniteettiä. Hiilidioksidi laskee raakaveden pH-arvoa hieman, jolloin myös pH on matalampi koagulaatiovaiheessa. Normaalitilanteessa hiilidioksidia annostellaan 12 g/m³. Saostuksen toimintaa testattiin syöttämällä hiilidioksidia 6, 3 ja 0 g/m³. Kokeet tehtiin laitoksella normaalisti ajettavalla virtaamalla (75 m³/h/linja) ja koagulantin annostus pidettiin normaalina (33–36 ml/m³).

Kuvassa 11 näkyy selkeytetyn veden ja hiekkasuodatetun veden alumiinipitoisuudet (a) ja orgaanisen aineen pitoisuudet (b) eri hiilidioksidin annostuksella. Sekä

selkeytetyn että hiekkasuodatetun veden alumiinipitoisuudet ovat pienemmät kun hiilidioksidia syötetään vähemmän. Selkeytetyssä vedessä pitoisuus putoaa 24 % ja suodattimessa 30 %, kun verrataan normaalitilannetta (12 g/m³) siihen, että hiilidioksidia ei syötetä lainkaan. Ainoa muutettu parametri oli hiilidioksidin annostelu, joten alumiinin parempi poistuma johtunee koagulaation korkeammasta pH-arvosta (taulukko 7). Orgaanisen aineen pitoisuudet pysyvät tasaisina: selkeytetyn veden TOC-pitoisuuden vaihteluväli oli 4,8–5,4 ja hiekkasuodatetun veden 4,2–4,8 mg/l, eli lievä pH:n nousu ei vaikuttanut pitoisuuksiin.



Kuva 11. Selkeytetyn veden (FA) ja hiekkasuodatetun veden (HS) alumiinipitoisuus (a) ja TOC-pitoisuus (b) hiilidioksidin annostuksilla 0–12 g/m³ (n=6).

Taulukossa 7 näkyy hiilidioksidin vaikutus pH-arvoon ja alkaliniteettiin. Hämmennysaltaasta mitatut pH-arvot vastaavat koagulaation pH-arvoa. Hiilidioksidin syötön ottaminen pois päältä nostaa pH-arvot väliltä 6,06–6,08 välille 6,18–6,19. Vaikka pH-arvon nousu on pieni, sen vaikutukset näkyvät alumiinijäämissä (kuva 11 a) sekä selkeytetyssä että hiekkasuodatetussa vedessä.

Taulukko 7. Hämmennysaltaan pH-arvojen vaihtelu (n=6) eri hiilidioksidin annostuksella sekä laitokselta lähtevän veden alkaliniteetin ja pH-arvojen (n=4) vaihtelu.

CO ₂ (g/m ³)	pH				Alk. (mmol/l)	
	Hämmennys		Lähtevä		Lähtevä	
	Min	Maks	Min	Maks	Min	Maks
12	6,06	6,08	-	-	-	-
6	6,12	6,14	7,70	8,31	0,65	0,70
3	6,15	6,16	8,18	8,39	0,61	0,63
0	6,18	6,19	7,94	8,38	0,56	0,61

Tulokset puoltavat aiemmin esitettyä teoriaa siitä, että polyalumiinikloridin optimaalinen pH-arvo kylmällä vedellä on korkeampi kuin mikä laitoksella on nyt käytössä. Koagulaation pH-arvoon vaikuttaminen pienentämällä hiilidioksidin annostusta ei kuitenkaan ole järkevää muuta kuin koemielessä, sillä hiilidioksidin annostelun taustalla on veden alkaliniteetin nostaminen yhdessä alkalointikemikaalin kanssa. Hiilidioksidin syötön ollessa pois päältä laitokselta lähtevän veden alkaliniteetti

oli matalimmillaan 0,56 mmol/l ja syötön ollessa puolet normaalista (6 g/m³) oli alkaliniteetti pienimmillään 0,65 mmol/l. Alkaliniteetin olisi suositeltavaa olla yli 0,8 mmol/l pintavesilaitosten talousvedessä, sillä matala alkaliniteetti voi osaltaan lisätä verkostokorroosiota (Valvira, 2016).

Alumiinipitoisuuden ja TOC-pitoisuuden ohella näytteistä mitattiin myös sameus. Normaalitilanteessa sameus oli flotaatioaltaassa 0,53 ja suodatetussa vedessä 0,08 NTU. Hiilidioksidin annostusta muutettaessa sameus vaihteli flotaatioaltaassa välillä 0,53–0,56 ja suodatetussa vedessä 0,07–0,08 NTU, joten tuloksissa oli erittäin vähän vaihtelua. Koagulantin annostusta pienennettäessä sameus pieneni, joko kemikaalimäärän tai pH-arvon muutoksen vuoksi. Muutos koagulaation pH-arvossa oli suunnilleen sama molemmissa kokeissa (taulukot 6 ja 7), joten jos syynä sameuden muutokseen oli korkeampi pH-arvo, tämän olisi pitänyt näkyä myös pH-arvoa nostettaessa hiilidioksidin annostusta pienentämällä. Eli sameutta aiheuttavien partikkelien poistumiseen vaikutti koagulantin annostuksen pienentäminen ja mahdollisesti myös kohonnut pH-arvo.

Koeajojen aikana hämmennysaltaaseen asennettiin jatkuvatoiminen pH-mittaus. Koeajoissa, joissa muutettiin koagulantin ja hiilidioksidin annostusta, pH:n seuranta tapahtui online-mittarilla. Koeajojen aikana normaalitilanteessa hämmennysaltaan pH oli noin 6,02–6,12. Koeajojakson jälkeen mittari kalibroitiin uudelleen, jonka jälkeen linjan 3 pH-arvon vaihteluväli oli kahden päivän seurantajakson aikana 5,87–5,89 eli koeajojakson aikana mitattua matalampi. Luvuissa 6.3 ja 6.4 esitetyt lukemat ovat siis todennäköisesti todellista korkeampia. Koagulaation pH-arvoa on hankala mitata muutoin kuin online-mittarilla, sillä näyte pitää pumpata sekoitusaltaasta paksun lietepatjan läpi ja näyteveten päätyttyä helposti epäpuhtauksia, jotka voivat väärentää tulosta. Koeajojen tuloksiin pH-arvon epävarmuudella ei ole merkittävää vaikutusta, sillä testatut pH-arvot ovat joka tapauksessa selkeästi PACl:n optimaalista pH-arvoa matalampia. Tarkan pH-arvon mittaamisen sijaan oleellisempaa on pH-arvon muutos ja sen vaikutukset flotaatio-suodatuksen puhdistustulokseen.

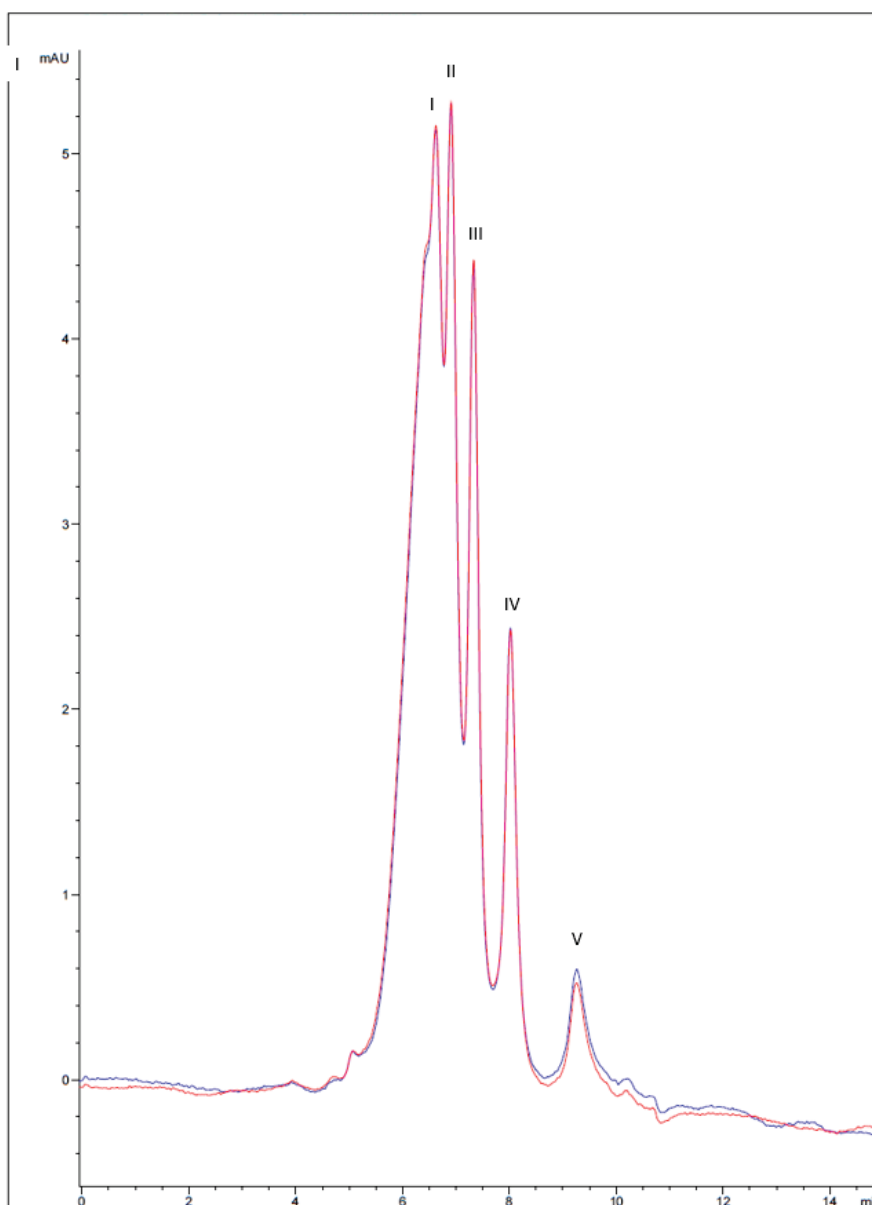
6.5 Orgaanisen aineen kokojakauma

Orgaanisen aineen kokojakauma analysoitiin Tampereen teknillisessä yliopistossa HPSEC-menetelmällä. Analyysillä selvitettiin, missä vaiheessa prosessia eri orgaanisen aineen fraktiot poistuvat. Viitaniemen laitoksen käyttötarkkailussa ei määritetä liennuttua orgaanista ainetta, joten analyysi antaa kokojakauman lisäksi tietoa liuenneen orgaanisen käyttäytymisestä prosessissa.

HPSEC-menetelmässä molekyylit, jotka ovat isompia kuin kolonnissa käytetyn materiaalin huokokset, kulkeutuvat nopeasti kolonnin läpi eluentin mukana, kun taas pienet molekyylit jäävät huokosiin (Nissinen et al., 2001). Analyysin tuloksena saadussa kromatogrammissa piikkien järjestys kuvaa molekyylien kokoa siten, että piikki I on kooltaan suurin jae ja järjestysnumeroltaan suurin piikki edustaa pienintä jaetta. Jakeiden molekyylit arvioidaan standardien perusteella muodostetun ka-

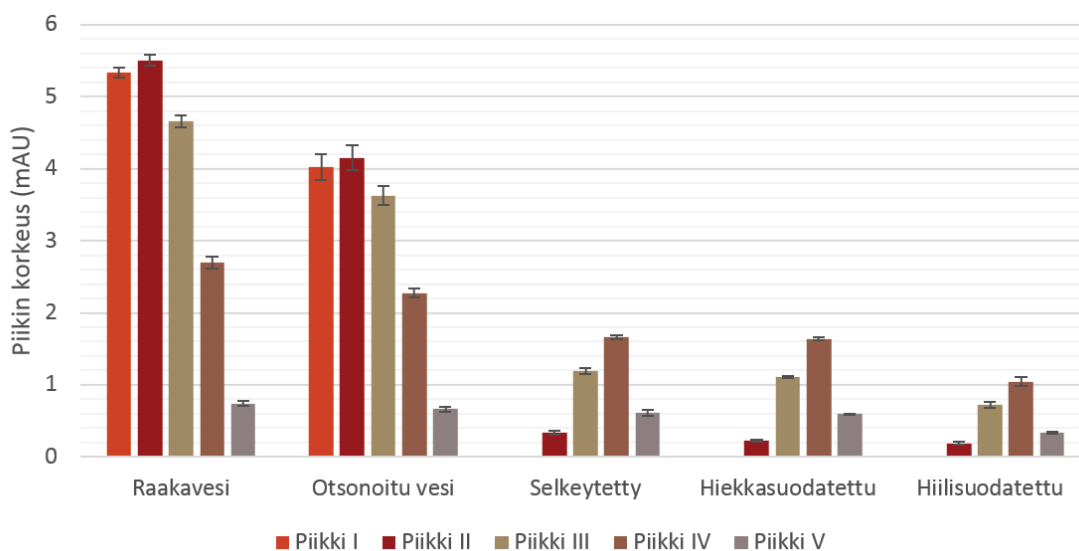
librintisuoran perusteella. Piikin korkeus kuvaa kyseisen jakeen pitoisuutta näytteessä.

Kuvassa 12 näkyy HPSEC-menetelmällä saatu kromatogrammi Tuomiojärven vedestä. Raakavedestä erottui selkeästi viisi eri molekyylikokoa. Orgaaninen aine jaotellaan HPSEC-analyysin perusteella usein pieni-, keskiuuri- ja suurimolekyyli- ja suuriyhdisteisiin. Pienimolekyyliyhdisteisiin ovat kooltaan alle 1 000 Da, keskiuuret 1 000–4 000 Da ja suuret yli 4 000 Da. (Matilainen et al., 2006b) Tällä jaottelulla Tuomiojärven raakaveden piikit I ja II olisivat keskiuuriyhdisteitä ja piikit III–IV pienimolekyyliyhdisteitä. Suurimolekyyliyhdisteitä ei Tuomiojärven vedessä ole jaottelun perusteella lainkaan.



Kuva 12. HPSEC-kromatogrammi (aallonpituus 254 nm) Tuomiojärven raakavedestä, jossa piikki I on kooltaan noin 1 900–2 300 Da, piikki II 1 400–1 900 Da, piikki III 1 000–1 400, piikki IV 500–1 000 Da ja piikki V <500 Da.

Kuvassa 13 näkyy orgaanisen aineen fraktioiden poistuminen prosessin eri vaiheessa laskettuna piikkien korkeuden mukaan. Liunneen NOM:in kokonaismäärä väheni raakaveden ja aktiivihiihliuodattettun veden välillä 88 %. Kuvasta nähdään, että otsonointi pilkkoo suurikokoisinta ainesta ja suurin jae (piikki I) poistuu kokonaan selkeytyksessä. Flotaatio poistaa liunnetta NOM:ia tehokkaasti, mutta selkeytyksen ja hiekkasuodatuksen piikit ovat lähes identtiset. Liunnettu orgaaninen aine, joka ei poistu selkeytyksessä, ei poistu myöskään hiekkasuodattimessa eli osa liunneesta orgaanisesta aineesta ei adsorboitu flokkeihin tai flokit ovat liian pieniä jäädäkseen hiekkasuodattimeen.



Kuva 13. Liunneen orgaanisen aineen molekyylikokojakauma prosessin eri vaiheissa piikkien korkeuksina laskettuna ($n=6$). Piikki I on kooltaan noin 1 900–2 300 Da, piikki II 1 400–1 900 Da, piikki III 1 000–1 400, piikki IV 500–1 000 Da ja piikki V <500 Da.

Toisin kuin HPSEC-analyysissä liunneen NOM:in kohdalla, kokonaisorgaanisen hiilen pitoisuus pieneni hiekkasuodattimessa koeajotulosten mukaan (kuvat 8a ja 8d). Myös vuoden 2016 käyttötarkkailutuloksien perusteella NPOC-tulokset pienenevät suodatuksessa selkeästi: raakaveden NPOC-pitoisuudesta poistui noin 54 % selkeytykseen mennessä ja hiekkasuodatuksessa poistotehokkuus nousi 61 %:iin. Toisin sanoen, vaikka liunnettu orgaaninen aine ei poistu enää hiekkasuodattimessa, koko orgaanisen aineen pitoisuus kuitenkin pienenee. Aktiivihiihliuodatuksen jälkeen piikkien suhteet pysyvät samanlaisina, mutta kaikki kokoluokat pienenevät hieman. Aktiivihiihliuodatin siis tehostaa liunneen NOM:in poistumista. Myös muissa tutkimuksissa on todettu pienempien orgaanisen aineen fraktioiden olevan hankalia poistaa, ja suurikokoiset hydrofobiset jakeet poistuvat helpommin (Matilainen et al., 2002, 2006b, 2009).

6.6 Koeajotulosten vertailu laatusuositukseen ja kirjallisuuteen

Flotaatio-suodatuksen koeajoissa ei onnistuttu tehostamaan orgaanisen aineen poistumaa. Koeajoissa TOC:in poistuma normaaliajotavalla oli selkeytyksessä noin 50 %

ja suodatuksessa 55 %, kun vuonna 2016 selkeytyksessä poistui kylmän veden aikaan orgaanista ainetta keskimäärin 48 % (n=12) ja suodatuksessa puhdistustehokkuus nousi 57 %:iin (n=12) NPOC-pitoisuutena mitattuna. Virtaamakoeajoissa tehdyillä muutoksilla tai hiilidioksidin annostusta pienentämällä TOC-pitoisuuksissa nähtiin hyvin pientä vaihtelua: hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuus vaihteli välillä 4,2–4,8 mg/l hiilidioksidin annostusta muutettaessa, ja virtaamakoeajoissa vaihteluväli oli 4,0–4,8 mg/l. Koagulantin annostusta pienentämällä TOC-pitoisuudet vaihtelivat huomattavasti enemmän, sillä pitoisuudet kasvoivat selvästi sitä mukaa, kuin koagulantin annostus pieneni. Alumiinipitoisuuksia pystyttiin sen sijaan pienentämään pH-arvoa nostamalla. Laatusuositusten kannalta tällä ei ole merkitystä, sillä normaaliajotavalla alumiinipitoisuus on joka tapauksessa selvästi alle laatusuositusarvon jo hiekkasuodatetussa vedessä ja aktiivihiihliisuodatus poistaa flotaatio-suodatuksessa veteen jäävän alumiinin tehokkaasti.

Taulukossa 8 nähdään tietoja eri vesilaitoksista ja niiden talousveden laadusta. Orgaanisen aineen poistotehokkuus on erityisen hyvä Oulun Veden Hintan ja Kurkelan laitoksilla: TOC-pitoisuutena mitattuna poistotehokkuus on 84 % (Matilainen et al., 2006a). Tuoreet tiedot osoittavat käsitellyn veden laadun pysyneen erittäin hyvänä, sillä toukokuun 2017 käyttötarkkailutietojen mukaan TOC-pitoisuus oli Hintan laitoksella 1,7 mg/l (n=20) ja Kurkelanrannassa 1,6 mg/l (n=20) (Oulun Vesi, 2017).

Taulukko 8. Eri pintavesilaitosten TOC-pitoisuus raakavedessä (RV) ja käsitellyssä vedessä, poistotehokkuus TOC-pitoisuutena ja orgaanisen aineen kokojakauma-analyysin (HPSEC) mukaan, laitoksella käytetty koagulaatiokemikaali sekä käsitellyn veden alumiinijäämä.

Parametri	TOC (mg/l)		Poistotehokkuus (%)		Koagulaatiokemikaali	Alumiini (mg/l)
	RV	Käsitelty	TOC	HPSEC		
Viitaniemi	9,8 ¹	3,5 ²	64	88 ³	Polyalumiinikloridi	0,01 ⁴
Hintta ⁵	12,2	2,0	84	95	Ferrisulfaatti	-
Kurkelanranta ⁵	12,2	2,1	84	95	Ferrisulfaatti	-
Rusko ⁶	6,2	2,2	65	75 ⁷	Ferrisulfaatti	-
Kämmenniemi ⁸	9,9	<2,0	80	-	Polyalumiinikloridi	<0,05
Polso ⁸	10,2	<2,3	77	-	Polyalumiinikloridi	<0,05

¹ Tulokset ajalta 10.1.–28.3.2017, n=15

² Mitattu aktiivihiihliisuodatetusta vedestä ajalla 10.1.–28.3.2017, n=24

³ Tulokset ajalta 27.3.–28.3.2017, n=6

⁴ Vuoden 2015–2016 käyttötarkkailutulokset, n=96

⁵ Tulokset ajalta 1.1.–30.6.2005 (Matilainen et al., 2006a)

⁶ Vuoden 2016 käyttötarkkailutulokset, RV: n=51, käsitelty: n=252 (Tampereen Vesi, 2017b)

⁷ Tulokset ajalta 19.9.–27.9., n=53 (Matilainen et al., 2006b)

⁸ Vuoden 2016 käyttötarkkailutulokset, n=52 (Tampereen Vesi, 2017b)

Tampereen Vedellä on Ruskon laitoksen lisäksi kaksi pienempää pintavesilaitosta, Kämmenniemen ja Polson laitokset, jotka ottavat pintavetensä Näsijärvestä. Raakaveden TOC-pitoisuus laitoksilla on lähellä Tuomiojärven raakavettä, mutta puhdistustehokkuudet olivat Viitaniemen laitosta parempia. Tarkkaa puhdistustehokkuutta ei voitu laitoksille määrittää, sillä käsitellyn veden tarkka TOC-pitoisuus ei ollut

tiedossa, mutta puhdistustehokkuus Kämmenniemessä oli arviolta 80 % ja Palsossa 77 % (Tampereen Vesi, 2017b), kun Viitaniemessä puhdistustehokkuus oli 64 %.

Käsitellyn veden TOC-pitoisuus oli Viitaniemessä selvästi korkeampi kuin muilla vertailulaitoksilla. TOC-pitoisuuksia ja poistotehokkuuksia vertailtaessa on huomioitava, että Viitaniemen TOC-tulokset on mitattu koeajojen aikana, jolloin prosesseja on ajettu poikkeavalla tavalla. Koeajojen aikainen poistotehokkuus Viitaniemessä oli vain 64 %, kun käyttötarkkailutulosten mukainen poistotehokkuus NPOC-pitoisuutena määritettynä oli 78 % (taulukko 2), mikä on paljon lähempänä muilta laitoksilta saatuja lukemia. Myös Tampereen Veden Ruskon laitoksella poistotehokkuus oli vain 65 %, mutta tämä johtuu raakaveden pienestä TOC-pitoisuudesta (6,2 mg/l), sillä käsitellyn veden TOC-pitoisuus laitoksella oli alhainen (2,2 mg/l) (Tampereen Vesi, 2017b). Vertailtaessa eri vesilaitosten puhdistustuloksia on otettava huomioon myös se, että raakaveden laatu vaikuttaa merkittävästi puhdistusprosessiin eikä vertailu välttämättä kerro totuutta vesilaitoksen tehokkuudesta. Raakaveden TOC-pitoisuuden lisäksi esimerkiksi orgaanisen aineen molekyylikokojakauma vaikuttaa orgaanisen aineen poistumiseen puhdistusprosessissa. Vaikka TOC-pitoisuudet olisivat eri laitosten raakavesissä samat, orgaanisen aineen koostumuksessa voi olla suuria eroja.

Hintan, Kurkelanrannan ja Ruskon vesilaitokset käyttävät ferrisulfaattia koagulaatiokemikaalina, joten koagulantin aiheuttamien metallijäämien välillä ei voida tehdä vertailua Viitaniemen laitoksen kanssa (Matilainen, 2007). Sen sijaan Tampereen veden pienemmillä laitoksilla, Kämmenniemen ja Polson laitoksilla, käytetään saostuskemikaalina polyalumiinikloridia. Sekä Kämmenniemen että Polson laitoksilla käsitellyn veden Al-pitoisuus oli keskimäärin alle 0,05 mg/l (Tampereen Vesi, 2017b). Viitaniemessä alumiinipitoisuus on keskimäärin 0,01 mg/l, joten alumiini poistuu prosessissa tehokkaasti Tampereen laitoksiin nähden.

Orgaanisen aineen kokojakauma-analyysin mukaan Viitaniemen pintavesilaitoksen puhdistustehokkuus liuenneen NOM:in kohdalla oli 88 % raakaveden ja aktiivihiihliuodatetun veden välillä. Ruskon pintavesilaitoksella poistumaksi saatiin samalla menetelmällä 75 % (Matilainen et al., 2006b) ja Oulun vesilaitosten puhdistusteho HPSEC-analyysin mukaan oli peräti 95 % (Matilainen et al., 2006a). Viitaniemen puhdistustehokkuus liuenneen orgaanisen aineen osalta on siis hyvää tasoa. Taulukon 8 tuloksissa yhtenevää eri laitosten välillä on se, että HPSEC-analyysin mukainen poistotehokkuus on parempi kuin TOC-pitoisuutena mitattu, mikä viittaa siihen, että liennut orgaaninen aines poistuu tehokkaasti kaikilla neljällä laitoksella.

HPSEC-analyysissä Tuomiojärven raakavedestä löydettiin 5 eri kokoluokkaa, joista suurin kokoluokka oli kooltaan noin 1 900–2 300 Da (kuva 12). Tulos poikkeaa muista suomalaisista pintavesistä, joista on tutkittu molekyylikokojakaumaa. Pintavesien NOM:issa on yleisesti tunnistettu 5–7 eri molekyylikokoa (Matilainen, 2007). Roineen veden, josta otetaan vettä Ruskon pintavesilaitokselle, seitsemästä piikistä kaksi oli yli 4 000 Da, kaksi välillä 1 000–4 000 Da, ja pienimmät kolme alle 1 000 Da (Matilainen et al., 2006b). Päijänteen vedestä, josta otetaan vettä HSY:n Pitkälän vesilaitokselle, löydettiin kahdeksan piikkiä, ja yli puolet raakaveden molekyy-

leistä luokiteltiin suurimolekyyli­massaisiksi (Vuorio et al., 1998). Päijänteen veden molekyyl­koko­jakaumaa tutkittiin myös vuosina 2007–2014. Tällöin todettiin, että noin 60 % oli suuri- ja keskikokoisia yhdisteitä. Vedestä erotettiin kuusi piikkiä, jotka olivat kooltaan >5 000, 4 000–5 000, 3 000–4000, 1 000–3 000, 500–1000 ja <500 Da. (Castrén et al., 2014)

Oulujoen raakaveden HPSEC-analyysissä löytyi kuudesta seitsemään orgaanisen aineen jaetta. Kuten Roineen veden kohdalla, myös Oulujoen SEC-profiilissa dominoivat suuret jakeet: 68 % raakaveden liuenneesta NOM:ista luokiteltiin suurimolekyyli­massaiseksi (> 4 000 Da). (Matilainen et al., 2006a) Jokivedessä NOM:ia oli myös määrällisesti huomattavasti enemmän verrattaessa Roineen järviveteen (Matilainen, 2007).

Se, että Tuomiojärvestä saadut tulokset ovat hyvin erilaisia muihin tutkittuihin pintavesiin nähden, ei välttämättä tarkoita, että tulokset olisivat virheelliset. Kromatogrammit eri raakavesien välillä ovat aina erilaisia, sillä ympäristö vaikuttaa merkittävästi pintaveden NOM:in laatuun (Matilainen et al., 2006b). HPSEC ei muutenkaan ole täysin tarkka menetelmä. Kuten alaluvussa 2.2 todettiin, pienet jakeet eivät välttämättä absorboi käytettyä aallonpituutta lainkaan, ja molekyylin varaus, rakenne ja hydrofobisuus voivat vaikuttaa tulokseen. Vesinäytteet analysoitiin myös aallonpituuksilla 224 ja 280 nm, ja raakavedestä ei näilläkään aallonpituuksilla havaittu piikkiä I suurikokoisempia jakeita. Viitaniemen kohdalla liuenneen NOM:in pieni molekyyl­koko­jakauma on etu koagulaatiota ajatellen, sillä laaja molekyyl­massan jakauma hankaloittaa koagulaatiota (Yan et al., 2008a).

7. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän diplomityön tavoitteena oli tehostaa Viitaniemen pintavesilaitoksen toimintaa flotaatio-suodatuksen optimoinnin avulla. Tarkoituksena oli selvittää flotaatio-suodatuksen puhdistuskyky eri virtaamilla orgaanisen aineen, alumiinijäämien ja sameuden suhteen ja määrittää tämän avulla laitokselle optimivirtaama. Flotaatio-suodatuksen toimintaa tutkittiin myös eri koagulaatiokemikaalin annostuksilla ja nostamalla koagulaation pH-arvoa vähentämällä prosessin alkuun syötettävän hiilidioksidin annostusta. Lisäksi orgaanisen aineen kokojakaumaa tutkittiin HPSEC-analyysin avulla.

Kuten koeajojen tulokset osoittavat, selkeytyksen ja suodatuksen puhdistustehokkuus vaihtelee virtaaman mukaan. Vertailtaessa eri virtaamien alumiinipitoisuuksia ja sameutta huomattiin, että suurilla virtaamilla alumiinijäämät ja sameus olivat suuremmat, kuin pienillä virtaamilla. Virtaaman vaikutus nähtiin sekä selkeytetysissä että hiekkasuodatetussa vedessä. Alumiinin osalta parhaat tulokset saatiin minimivirtaamalla, joka on 45 m³/h/linja. Alumiinipitoisuudet olivat pienimmillään hiekkasuodatetussa vedessä 0,06 mg/l, kun normaaliajotavalla (75 m³/h/linja) keskiarvo oli 0,09 mg/l ja mitoitusvirtaamalla (250 m³/h/linja) jo 0,21 mg/l. Orgaanisen aineen pitoisuus vaihteli myös virtaaman mukaan, mutta parhaimmat tulokset saatiin minimivirtaamaa hieman suuremmalla ja maksimivirtaamaa pienemmällä virtaamalla. TOC-pitoisuuden vaihtelu eri virtaamilla oli pientä: hiekkasuodatetussa vedessä vaihteluväli oli 4,0–4,8 mg/l.

Koska TOC-pitoisuuksien vaihtelut olivat pieniä, merkittävää etua virtaaman optimoinnista orgaanisen aineen poistuman mukaan ei saada. Alumiinijäämien suhteen pienet virtaamat taas olivat selkeästi parempia. Vaikka optimaalista virtaamaa kaikkien kolmen parametrin suhteen ei voitu määrittää, voidaan tulosten perusteella sanoa, että nykyisellä ajotavalla saadaan muihin virtaamiin nähden hyviä tuloksia. Virtaaman pienentäminen normaaliajotavasta ei tuottaisi merkittävää parannusta, mutta pienikin virtaaman nostaminen huonontaisi tuloksia kaikkien kolmen parametrin suhteen. Hiekkasuodatuksen jälkeen prosessissa on vielä aktiivihiihluodatus, joka nostaa puhdistustehokkuutta sameuden ja TOC-pitoisuuden suhteen, mutta erityisesti alumiinipitoisuuden osalta.

Virtaamakoeajojen tulokset on huomioitava, jos laitosta joudutaan poikkeustilanteissa ajamaan normaalitilannetta suuremmilla virtaamilla. Veden laatu on hyvää niin kauan kuin verkostoon johdettava vesi on aktiivihiihluodattua. Viitaniemen maksimikapasiteetti on noin 1 200 m³/h, ja jos laitos tuottaa näin suuren määrän vettä, noin puolet vedestä täytyy pumpata suoraan välialtaasta verkostopumppu-

jen rajallisen kapasiteetin vuoksi. Tällöin puolet vedestä olisi aktiivihiihluodattua ja puolet hiekkasuodatettua vettä. Hiekkasuodatetun veden laatu maksimikapasiteetin lähellä heikkenee erityisesti alumiinipitoisuuden suhteen. Poikkeustilanteissa tulee veden laatua seurata erityisesti alumiinin osalta ja kaikkien neljän flotaatio-suodatuslinjan tulisi olla käytössä, jotta yksittäisen linjan virtaama ei nouse liian suureksi.

Alumiinipitoisuudet pienenevät jo vähäiselläkin pH-arvon nousulla, kun koagulaation pH-arvoa nostettiin koagulaatiokemikaalin ja hiilidioksidin annostuksia pienentämällä. Hiekkasuodatetun veden alumiinipitoisuus pieneni 30 %, kun koagulaation pH nousi väliltä 6,06–6,08 välille 6,18–6,19. Tulokset viittaavat siihen, että koagulaatio toimii paremmin korkeammassa pH:ssa. Viitaniemessä käytetyn polyalumiinikloridin kaltaisen koagulantin liukoisuuden perusteella optimaaliseksi pH-arvoksi on määritetty lämpötilasta riippuen 6,5–6,7, mikä on selvästi Viitaniemessä käytettyä pH-arvo korkeampi.

Säädettäessä koagulaation pH-arvoa hiilidioksidin syötöllä pH-arvon muutoksella ei ollut vaikutusta orgaanisen aineen pitoisuuksiin. Sen sijaan koagulantin annostusta pienennettäessä TOC-pitoisuudet nousivat. Esimerkiksi virtaamalla 200 m³/h hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuudet nousivat 3,9 mg/l:stä 5,0 mg/l:aan, kun koagulantin annostusta pienennettiin normaaliannostuksesta (33–36 ml/m³) annostukseen 26–27 ml/m³. Tämä tukee teoriaa siitä, että orgaaninen aines vaatii korkeamman koagulaatiokemikaalin annostuksen epäorgaanisiin epäpuhtauksiin verrattuna.

Orgaanisen aineen kokojakauman perusteella liuenneen orgaanisen aineen fraktiot ovat Tuomiojärven raakavedessä pieniä. Viidestä erotetusta jakeesta suurin fraktio oli kokoluokaltaan noin 1 900–2 300 Da, kun muissa suomalaisissa pintavesissä suurimmat jakeet ovat olleet kooltaan 4 000–5 000 tai yli 5 000 Da. Raakaveden suurimmat jakeet poistuvat prosessissa lähes kokonaan ja flotaatiossa poistui merkittävä osa liuenneesta aineesta. Sen sijaan hiekkasuodatin ei poistanut liuennutta NOM:ia juuri yhtään. Aktiivihiihluodatuksen jälkeen poistuma raakaveden nähdessä oli 88 %, eli HPSEC-analyysin mukaan Viitaniemen prosessi poistaa hyvin liuennutta orgaanista ainetta.

Saostuksen pH-arvon nostaminen on varteenotettava keino flotaatio-suodatuksen puhdistustuloksen parantamiseksi alumiinipitoisuuksien osalta. Verkostoon johdetavan veden laatuun pH-arvon nostolla ei välttämättä ole suurta vaikutusta, sillä aktiivihiihluodatus poistaa tehokkaasti orgaanista ainetta ja alumiinia. Tehokas flotaatio-suodatus on kuitenkin kustannustehokkaampi vaihtoehto, sillä mitä parempi puhdistustulos saadaan jo flotaatio-suodatuksessa, sitä pienempi kuormitus tulee aktiivihiihluodatukseseen.

Mahdollisia keinoja pH:n nostamiseen koagulaatiovaiheessa ovat natriumhydroksidin syöttö, hiilidioksidin syöttöpaikan muuttaminen koagulaation jälkeiseksi tai kalkkiveden syöttö prosessin alkuun. Hiilidioksidin syöttöpaikan muuttaminen ei nostaisi pH-arvoa kuin hieman, kun taas pH-arvon nostaminen antaisi enemmän liikkumavaraa optimaalisen pH-arvon määrittämiseen. Myöskään sopivia paikkoja hiilidioksidin syötölle koagulaation jälkeen ei ole. Natriumhydroksidin syötöllä olisi mahdollista

kokeilla, minkälainen vaikutus pH-arvon nostolla olisi tuloksiin pidemmällä aikavälillä. Kalkkivettä on aiemmin syötetty myös prosessin alkuun, joten sen käyttöönotto olisi mahdollista pysyväksi ratkaisuksi pH:n nostamiseen.

Jos kalkkiveden syöttö prosessin alkuun otetaan käyttöön, koagulaation optimaalista pH-arvoa ja koagulaatiokemikaalin annostusta tulisi tutkia uudelleen koeajojen avulla. Koagulantin annostuksen nostamisen mahdollisuutta tulisi selvittää, sillä orgaaninen aines vaatii usein epäorgaanisia epäpuhtauksia suuremman koagulanttiannostuksen. Kalkkiveden nostama pH kompensoisi suuremman koagulanttiannostuksen aiheuttaman pH:n laskun. Tällöin koagulanttiannostusta voitaisiin nostaa ilman pelkoa siitä, että matalampi pH-arvo kasvattaisi alumiinipitoisuutta liikaa.

Työn aikana heräsi kysymys aktiivihiilisuodattimien huuhteluveden koostumuksesta, jota voitaisiin selvittää jatkotutkimuksin. Huuhteluvesi johdetaan takaisin prosessiin, ja koska huuhtelun ajan vesimäärät ovat raakavedenottoon nähden merkittäviä, tällä on vaikutusta prosessin toimintaan. Aktiivihiilisuodatus poistaa erityisesti alumiinia, joten alumiinipitoisuudet saattavat olla kohonneet huuhteluvedessä.

Mahdollisuutta rautapohjaisen kemikaalin käyttöön koagulaatiossa tulisi selvittää tarkemmin. Otsonoinnin käyttöönoton jälkeen kokeita rautapohjaisella koagulantilla ei ole tehty, joten esimerkiksi astiakokeet ferrisulfaatilla olisivat varteenotettava tutkimuskohde. Tällöin myös koagulaation optimaalista pH-arvoa täytyisi tutkia uudestaan, sillä rauta- ja alumiinipohjaisilla koagulanteilla on erilaiset optimiolosuhteet koagulaatiossa.

KIRJALLISUUTTA

- Ainali, I., Juuso, E., ja Sorsa, A. 2001. Vesikemikaalien annostelutyökalun kehittäminen: Flotaation perusteet, koejaksot ja mallinnus. Oulun yliopisto, Säädetekniikan laboratorio, Raportti B No 35. Saatavissa (viitattu 30.5.2017) <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9514275403.pdf>.
- American Water Works Association. 2009. *Water Treatment (4)*. American Water Works Association.
- American Water Works Association. 2010. *Operational Control of Coagulation and Filtration Processes (M61)*. American Water Works Association.
- Benjamin, M.M. ja Lawler, D.F. 2013. *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*. Wiley.
- Castrén, J., Poutanen, H., ja Herttuainen, J. 2014. Päijänteen veden orgaanisen aineksen muutokset ja niiden vaikutus vedenkäsittelyyn. *Vesitalous*, 6:10–13.
- Cehen, F. ja Aktas, O. 2011. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., ja Tchobanoglous, G. 2012. *MWH's Water Treatment: Principles and Design, 3rd Edition*. Wiley.
- Davis, M. 2010. *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*. McGrawHill.
- Directorate-General for Environment. 2016. Groundwater as a resource. Saatavissa (viitattu 15.6.2017) <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/groundwater/resource.htm>.
- Duan, J. ja Gregory, J. 2002. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102:475–502.
- Edzwald, J. 2011. *Water Quality Treatment: A Handbook on Drinking Water*. McGraw-Hill, 6 painos.
- Eikebrokk, R., Vogt, R., ja Liltved, H. 2004. NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Science Technology Water Supply: Water Supply*, 4:47–54.
- Fabris, R., Chow, C.W.K., Drias, M., ja Eikebrokk, B. 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, 42:4188–4196.
- Gebbie, P. 2001. Using polyaluminium coagulants in water treatment. Saatavissa (viitattu 30.4.2017) http://www.wioa.org.au/conference_papers/2001/pdf/paper6.pdf.

- Helsingin seudun ympäristöpalvelut. 2016. Mistä juomavesi tulee. Saatavissa (viitattu 24.3.2017) <https://www.hsy.fi/fi/asukkaalle/kodinvesiasiat/mistajuomavesitulee/Sivut/default.aspx>.
- Itä-Suomen vesioikeus N:o 22/97/1. 1997.
- Jaakko Pöyry Infra. 2006. Jyväskylän Vesi - Viitaniemen pintavesilaitoksen kehittämissuunnitelma. Jyväskylän Energian sisäinen dokumentti.
- Jiang, J.Q. ja Graham, N.J.D. 1998. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - a review. *Water SA*, 24.
- Karttunen, E., Laukkanen, R., Heinonen, T., Kajosaari, E., Laakso, E., Tuhkanen, T., ja Viitasaari, M. 2004. *Vesihuolto II*. Suomen rakennusinsinöörien Liitto RIL ry.
- Keinänen-Toivola, M.M., Ahonen, M.H., ja Kaunisto, T. 2007. *Talousveden laatu Suomessa vuosina 1984–2006, Vesi-Instituutin julkaisuja 2*. Vesi-Instituutti/Prizztech Oy.
- Kemira Oyj. 2014. KEMIRA PAX-XL100 - Tuote-esite Ref. 02/2014.
- Kimura, M., Matsui, Y., Kondo, K., Ishikawa, T., Matsushita, T., ja Shirasaki, N. 2013. Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. *Water Research*, 47:2075–2084.
- Kolehmainen, R., Kortelainen, N.M., Langwaldt, J.H., ja Puhakka, J.A. 2009. Biodegradation of Natural Organic Matter in Long-Term, Continuous-Flow Experiments Simulating Artificial Ground Water Recharge for Drinking Water Production. *Journal of Environmental Quality*, 38:44–52.
- Lahti, H., Vieno, N., ja Kaunisto, T. 2011. Talousveden käsittelykemikaalit ja standardisointi, Vesi-Instituutin raportteja 3, Vesi-Instituutti Wander, 80 s. Saatavissa (viitattu 23.3.2017) www.prizz.fi/vesijulkaisut.
- Logsdon, G.S. 2008. *Water Filtration Practices*. American Water Works Association.
- Matilainen, A. 2007. Removal of the Natural Organic Matter in Different Stages of the Drinking Water Treatment Process. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, julkaisu 651.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., ja Sillanpää, M. 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) on relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83:1431–1442.
- Matilainen, A., Iivari, P., Heiska, E., ja Tuhkanen, T. 2006a. The Role of Ozonation and Activated Carbon Filtration in the Natural Organic Matter Removal from Drinking Water. *Environmental Technology*, 27:1171–1180.

- Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S., ja Tuhkanen, T. 2002. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. *Environment International*, 28:457–465.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., ja Sillanpää, M. 2009. Disinfection characteristics of the dissolved organic fractions at several stages of a conventional drinking water treatment plant in Southern China. *Journal of Hazardous Materials*, 172:1093–1099.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., ja Sillanpää, M. 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159:189–197.
- Matilainen, A., Vieno, N., ja Tuhkanen, T. 2006b. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. *Environment International*, 32:324–331.
- National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. 1980. Drinking Water and Health: Volume 2. An Evaluation of Activated Carbon for Drinking Water Treatment. Saatavissa (viitattu 21.6.2017) <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234593/>.
- Nissinen, T., Miettinen, I., Martikainen, P., ja Vartiainen, T. 2001. Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters. *Chemosphere*, 45:865–873.
- Nollet, L.M.L. ja Gelder, L.S.P. 2013. *Handbook of Water Analysis, Third Edition*. CRC Press.
- Oulun Vesi. 2016. Toimintakertomus 2015. Saatavissa (viitattu 24.3.2017) <http://www.oulunvesi.fi/vuosikertomukset>.
- Oulun Vesi. 2017. Talousveden käyttötarkkailutulokset. Saatavissa (viitattu 10.7.2017) <http://www.oulunvesi.fi/talousveden-laatu-kuukausittain>.
- Pan, Y., Li, H., Zhang, X., ja Li, A. 2016. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 12:22–30.
- Pernitsky, D.J. ja Edzwald, J.K. 2003. Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 52:395–406.
- Pernitsky, D.J. ja Edzwald, J.K. 2006. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 55:121–141.
- Puttonen, M.L. 2017. Insinööri (AMK), tuotantoinisinööri. Haastattelu 23.5.2017.
- Pöyry Environment Oy. 2009. Jyväskylän Energia - Viitaniemen pintavesilaitos: Pintavesilaitoksen tehostamisen yleissuunnitelma. Jyväskylän Energian sisäinen dokumentti.

- Ränkman, E. 2010. Tekopohjavesiprosessin tarkastelu ja kehittäminen Nokian vesilaitoksella. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- Sarkkola, S. ja Nieminen, M. 2014. Vesistöjen orgaanisen aineksen lisääntymisen syitä. *Vesitalous*, 6:5–9.
- SFS 3005. 1981. Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen. Potentiometrinen titraus. Suomen standardisoimisliitto.
- SFS 3021. 1979. Veden pH-arvon määrittäminen. Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN 1484. 1997. Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen. Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN ISO 11885:en. 2009. Water quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007). Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN ISO 7027-1:2016. 2016. Water quality. Determination of turbidity. Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016). Suomen standardisoimisliitto.
- Sincero, A. ja Sincero, G. 2003. *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. CRC Press.
- Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 1352/2015. 2015. Saatavissa (viitattu 25.1.2017) <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151352>.
- Tampereen Vesi. 2017a. Veden hankinta ja käsittely. Saatavissa (viitattu 24.3.2017) <http://www.tampere.fi/vesi/toiminta/vedenhankintajakasittely.html>.
- Tampereen Vesi. 2017b. Veden laatu. Saatavissa (viitattu 10.7.2017) http://www.tampere.fi/vesi/toiminta/vedenlaatu_1.html.
- United States Geological Survey. 2016. Public Supply Water Use. Saatavissa (viitattu 15.6.2017) <https://water.usgs.gov/watuse/wups.html>.
- Valvira. 2016. Talousvesiasetuksen soveltamisohje - Osa III Enimmäisarvojen perusteet. Saatavissa (viitattu 25.1.2017) http://www.valvira.fi/documents/14444/261239/Talousvesiasetuksen_soveltamisohje_osa_III.pdf/81b18002-f37d-4be1-9ac7-f1d10fb43fc6.
- Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 2002. *Kalkkikivialkalointi - opas veden syövyttävyyden vähentämiseksi*. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
- Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 2008. *Vesilaitostekniikka ja hygienia*. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
- Vesilaitosyhdistys. 2014a. Talousveden desinfiointi ultraviolettivalolla. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 58, Helsinki.
- Vesilaitosyhdistys. 2014b. Talousveden klooraus. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 59, Helsinki.

- Vesilaitosyhdistys. 2016. Vesilaitostekniikka ja hygienia. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 51, Helsinki.
- Vuorio, E., Vahala, R., Rintala, J., ja Laukkanen, R. 1998. The evaluation of drinking water treatment performed with hpsec. *Environment International*, 24:617–623.
- Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., ja Gregory, J. 2004. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 243:1–10.
- Yan, M., Wang, D., , Ni, J., Qu, J., Chow, C.W.K., ja Liu, H. 2008a. Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, 71:1665–1673.
- Yan, M., Wang, D., Yu, J., Ni, J., Edwards, M., ja Qu, J. 2008b. Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation. *Chemosphere*, 42:3361–3370.
- Zhang, Z., Wang, J., Liu, D., Li, J., Wang, X., Song, B., Yue, B., Zhao, K., ja Song, Y. 2016. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: Effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences*. Saatavissa (viitattu 28.2.2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.014>.
- Zhao, Y., Phuntsho, S., Gao, B., Yang, Y., Kim, J.H., ja Shon, H. 2015. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: Coagulation performance and floc characteristics. *Journal of Environmental Management*, 2147:194–202.

LIITE 1: KESÄN 2016 KOEAJOJEN SELKEYTETYN JA HIEKKASUODATETUN VEDEN TOC- JA ALUMIINIPITOISUUDET

